

熱可塑性고무에 대하여

許 東 燮*

I. 序 言

最近 熱可塑性고무(Thermoplastic Rubber, 以下 TR 라고 略稱함) 或은 熱可塑性엘라스토머(Thermoplastic Elastomer)라고 하는 말을 자주 듣게 된다. 1965年¹⁾에 美國 Shell Chemical社에서 styrene(St)과 butadiene(Bd)의 블록폴리머(SBS型)가 “Kraton”이란 商品名으로 市販되었다. 이것은 150°C 程度의 溫度로 容易하게 可塑化되고 成形可能하며 더욱이 成形된 製品은 室溫에서 뛰어난 고무彈性を 나타내는 材料라는 點에서 고무-플라스틱關係의 技術者들에게 한결같이 커다란 衝擊을 주었다.

그 後 研究開發이 進展됨에 따라 새로운 type의 TR도 繼續 登場하게 되었고 고무와 플라스틱의 中間을 메우는 材料로서 近來 脚光을 받기 始作하였기에 그 概要를 記述한다.

本 資料는 Rubber digest 2月號(1977年)의 熱可塑性고무概論을 翻譯, 要約한 것임을 알린다.

II. TR의 條件

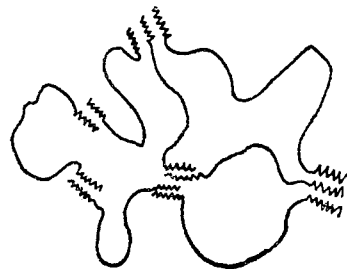
TR는 고무와 플라스틱의 中間體라고 일컬어지지만, 그 定義에 關하여서는 여러가지로 解釋 되고 있다. 이를 最大公約數의으로 整理하여 본다면 다음과 같다. 即「常溫에서는 고무彈性を 갖고 있으나, 高溫에서는 쉽게 可塑化되어 成形可能케 되는 材料」라고 말할 수 있다. TR는 플라스틱과 같이 加熱함으로써 쉽게 溶融流

動되어, 射出, 押出, 칼렌더成形이 可能하고, 그 製品은 架橋工程을 거치지않고 고무彈性を 갖는 製品으로써 그 方面의 用途에 使用이 可能하다.

이미 記述한 바와 같이 (스틸렌)-(부타디엔) 블록폴리머(SBS型)의 例에 對해 說明코자 한다.

고무彈性を 갖는 線狀 폴리부타디엔의 兩端에 分子凝集力이 큰 스틸렌폴리머를 갖는 것과 같은 블록型의 高分子를 생각한다면 그림 1에 나타낸 바와 같이 室溫에 있어서 熱可塑性 폴리머(PS)가 그 凝集力에 依하여 架橋點이 되고, 中間의 폴리부타디엔(PB)은 고무彈性を 나타낸다. 加熱하면 이 PS部分이 流動하여 폴리머全體가 흐르기 쉽게 되고, 쉽게 成形할 수 있게 된다.

이 St.Bd.의 블록폴리머(SBS)는 Tele-block型의 polymer라고 하며, 이런 種類의 block polymer로서는 그림 2와 같은 形式이 된다고 생각된다. 이들은 Single-block,



----- 熱可塑性 Polymer(hard segment, 例 PSt)
 ~~~~~ 高우彈性 Polymer(soft segment, 例 PBd)  
 ≡≡≡ 架橋點

그림 1. 熱可塑性고무

\* 國立工業試驗院 高分子化學科

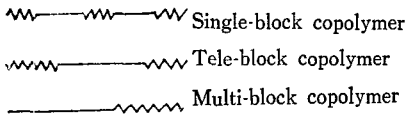


그림 2. block copolymer의 種類

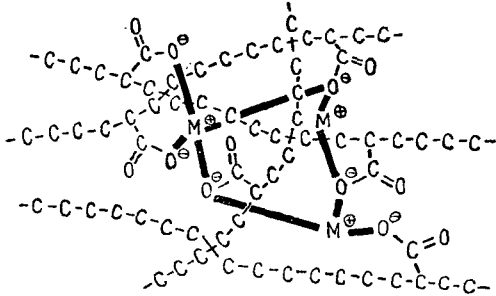


그림 3. 아이오노머의 分子構造(카복실 陰이온이 金屬陽이온과 靜電氣的으로 結合하고 있다)

Tele-block, Multi-block copolymer 라고 불리고 있다. 또 여기서 PS 블록을 hard segment PB 블록을 soft segment 라고 부르고 있다.

이와같이 이들은 室溫일 때는 고무의 分子사이에서 架橋點을 이루는 고무로 되지만, 高溫에서는 그 部分이 流動되어 폴리머全體가 흐르기 쉽게 된다고 하는 생각<sup>2)</sup>이 熱可塑性 elastomer의 根本的인 理解方法이다.

### Ⅲ. TR의 種類, 特性 및 用途

現在 얼마만큼의 TR이 市販되고 있는지 그 大略을 알아보면, 지금 日本에서 TR로서 分類되고 있는 것은 다음의 5 type이다.

- ① 우레탄系
- ② 스틸렌系
- ③ 올레핀系
- ④ 에스테르系
- ⑤ 其他

TR의 歷史에 關하여는 앞서 잠깐 言及하였으나 具體的으로는 우레탄系의 TR이 1950년에 Bayer社에서 試作되고, 其後 1960~70년에 걸쳐 多數의 品種이 各社에 依하여 製品化되었다. 그 사이에 美國의 du Pont社에서 아이오노머로서의 사아린 A<sup>3)</sup>가 이온 結合의 TR로서 1964년부터 市販되고 있다(그림 3). 그 後, 前記

分類의 順序에 따라 스틸렌系의 SBS, 올레핀系의 EPR, 폴리에스테르系의 폴리에스테르·에테르로 展開되어 오는데 이르고 있다.

外國에서는 表 1에 分類한 各種의 TR이 市販되고 있고, 美國에서는 그 生産量<sup>5)</sup>도 이미 1974년에 65,000%에 達하고 있다(表 2 參照). 參考로 그 架橋方式에 따라 分類하면 그림 4와 같다. 다음에 前記의 分類順에 따라 說明코자 한다.

#### (1) 우레탄系

우레탄 엘라스토머에는 液狀注型(熱硬化性), 混練型 및 熱可塑性型의 3가지 type<sup>6)</sup>이 있는데 本稿에서는 熱可塑性에 對하여 記述한다.

原料는 2官能폴리올, 글리콜, 디이소시아네이트의 三者가 反應하여 soft segment와 hard segment로부터 이루어지는 附加重合物이다. 그 一例<sup>7)</sup>를 그림 6에 나타내었는바 soft, hard, 兩 segment의 比率를 바꾸므로 硬度가 調節되고 性能도 變化된다.

더욱 이 熱可塑性 type에는 不完全熱可塑性 type과 完全熱可塑性 type의 2種類가 있고, 前者는 成形後 多少 架橋되기도 하지만 後者는 이소시아네이트基와 活性水素와 같은 分量으로 線狀高分子化한 것이다. 더우기 不完全熱可塑性 type의 境遇의 注意事項으로서<sup>7)</sup> 水分이 20% 以上 存在하면 加水分解의 危險성이 있으므로 使用前 豫備 乾燥할 必要가 있다.

#### (가) 特性

熱可塑性 Urethane Rubber의 代表的 特性을 表 3에 나타낸다.

이의 特徵은 機械的強度, 硬度, 耐摩耗성이 特히 뛰어나며 耐오존性, 防振性등이 良好하다.

低溫特性도 실리콘고무에는 미치지 못하나 넓은 溫度範圍에서 使用可能하고, 高溫에 있어서의 變形도 150°C까지는 좋은 結果를 나타내고 있다.

#### (나) 用途

뛰어난 耐熱, 耐寒性을 살려, 더욱 耐油性, 衛生性을 必要로 하는 튜브, 호스, 팩킹, 셀, 벨트等 用途가 多樣하다. 또 耐摩耗성이 크기때문에 snow-chain으로 自動車 tire에의 用途開發이 試圖되고 있다.

加工法으로서의 押出, 射出成形이 可能하고 칼렌더링에 依한 코오팅도 利用되고 있으며 이의 maker는 다음 表 4와 같다.

#### (2) 스틸렌系

이미 記述한 SBS type의 熱可塑性 polymer가 그 代表的인 것으로 表 2에 나타낸 바와같이 美國에서는 Urethane系 다음으로 多量으로 市販되고 있다(表 1 參照).

表 1. 外國의 熱可塑性 엘라스토머<sup>4)</sup>

| 分類                              | 폴리머의 種類                  | 製造 MAKER               | 商 品 名                      | 備 考                                       |
|---------------------------------|--------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|
| 블<br>록<br>폴<br>리<br>머           | 스티렌-부타디엔<br>블록폴리머        | Shell Chemical         | KRATON<br>(or Cariflex TR) | styrene-isoprene block co<br>polymer 도 있음 |
|                                 |                          |                        | KRATON-G                   | KRATON의 水添物                               |
|                                 |                          | Phillips Petroleum     | Solprene-T                 |                                           |
|                                 |                          | ANIC                   | Europrene SOL-T            |                                           |
|                                 | 熱可塑性 폴리에스<br>테르 엘라스토머    | Hurbon                 | Hurbon                     | S-B-S의 radial copolymer                   |
|                                 |                          | E. I. du Pont          | Hytrel                     |                                           |
|                                 |                          | Goodyear Tire & Rubber |                            |                                           |
|                                 | 熱可塑性 폴리우레<br>탄 엘라스토머     | American Cyanamid      | Cyanaprene                 | 폴리에스테르 基                                  |
|                                 |                          | Upjohn                 | Pellethane                 | 폴리에스테르 基<br>폴리에테르 基                       |
|                                 |                          | B.F. Goodrich Chemical | Estane                     | //                                        |
|                                 |                          | K.J. Quinn             | Q-Thane                    | //                                        |
|                                 |                          | Hooker Chemical        | Rucothane                  | 폴리에스테르 基                                  |
|                                 |                          | Uniroyal               | Roylar                     | 폴리에테르 基                                   |
| Mobay Chemical                  |                          | Texin                  | 폴리에스테르 基<br>폴리에테르 基        |                                           |
| Imperial Chemical               |                          | Daltomold              |                            |                                           |
| Bayer AG.                       |                          | Desmopan               | 폴리에스테르 基                   |                                           |
| Elastomer Products              |                          | Elastollan             | //                         |                                           |
| Anchor Chemical                 |                          | Jectothane             | //                         |                                           |
| Molded Products                 | Hi-Tuff                  | //                     |                            |                                           |
| 그<br>라<br>프<br>트<br>폴<br>리<br>머 | 폴리에틸렌-부틸고무<br>그라프트 코폴리머  | Allied Chemical        | ET                         |                                           |
|                                 | EPDM-폴리올레핀<br>브랜드 或은 半架橋 | Uniroyal               | TPR                        | 耐油性 grade 도 있음                            |
|                                 |                          | E.I. du Pont           | TRN                        |                                           |
|                                 |                          |                        | Somel                      | compound                                  |
|                                 |                          | B.F. Goodrich Chemical | Telcar                     |                                           |
|                                 |                          | Exxon Chemical         | TPO                        |                                           |
|                                 |                          | Esso Chemical          | Vistalon                   | C <sub>2</sub> rich                       |
|                                 |                          | Hercules               | Pro-fax                    |                                           |
| International Synthetic Rubber  | Uneprene                 |                        |                            |                                           |
| DSM Polymers                    | Kaltan TP                |                        |                            |                                           |
| 其<br>他                          | 아이오노머                    | E. I. du Pont          | Surlyn A                   |                                           |
|                                 | 트랜스1,4-폴리이<br>소프렌        | Polysar                | Trans-Pip                  |                                           |

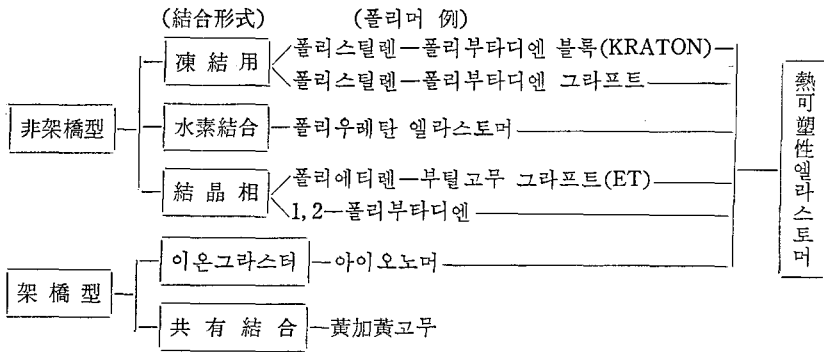


그림 4. 結合形式에 의한 分類<sup>(1)</sup>

表 2. 美國의 熱可塑性고무 消費量

(單位 %)<sup>(2)</sup>

|          | 1966  | 1969   | 1973   | 1974   | 1978   |
|----------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 우레탄系     | 2,200 | 11,200 | 24,500 | 27,000 | 40,000 |
| 스티렌系     | 670   | 1,170  | 16,500 | 20,000 | 30,000 |
| 올레핀系     | —     | —      | 900    | 1,400  | 6,700  |
| 폴리에스테르系  | —     | —      | 1,340  | 1,600  | 2,700  |
| EVA, EEA | 4,500 | 5,350  | 14,000 | 15,000 | 19,000 |
| 計        | 7,370 | 17,720 | 57,240 | 65,000 | 98,000 |

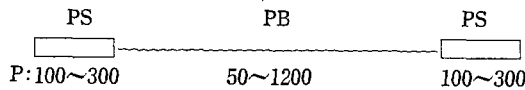


그림 5. SBS tele block의 代表的인 構成重合度

2官能폴리올 클리콜 디이소시아네이트  
(MV=500~2500)

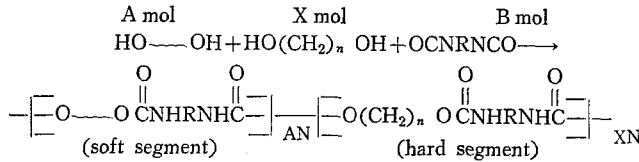


그림 6. 熱可塑性우레탄고무 生成反應例

表 3. 熱可塑性 彈性體 Daltomold의 一般物性

| Daltomold No.                    | 135 | 135-E | 150 | 230 | 238 | 338   | 430 | 430-E | 560 |
|----------------------------------|-----|-------|-----|-----|-----|-------|-----|-------|-----|
| 素材의 種類 <sup>2)</sup>             | PES | PES   | PES | PET | PET | PET   | PES | PES   | PES |
| 硬度 Shore A                       | 88  | 88    | 97  | 85  | 92  | 92    | 84  | 84    | 96  |
| “ Shore D                        | 35  | 35    | 50  | 30  | 38  | 38    | 31  | 31    | 50  |
| 引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )        | 590 | 450   | 535 | 210 | 260 | 455   | 350 | 300   | 350 |
| 伸張率(%)                           | 595 | 700   | 510 | 530 | 550 | 495   | 650 | 700   | 500 |
| 100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )   | 75  | 40    | 155 | 80  | 125 | 86    | 50  | 35    | 100 |
| 300% “ (kg/cm <sup>2</sup> )     | 155 | 100   | 250 | 130 | 167 | 147   | 90  | 65    | 170 |
| 引裂強度(kg/2mm)                     | 23  | 27    | 38  | 15  | 23  | 19    | —   | 23    | 32  |
| 反撥彈性(20°C)(%)                    | 37  | 44    | 26  | 48  | 41  | 51    | 56  | 53    | 26  |
| 脆化點(°C)                          | —32 | —32   | —26 | —47 | —47 | —70以下 | —45 | —44   | —27 |
| (脆化모듈러스 3168kg/cm <sup>2</sup> ) |     |       |     |     |     |       |     |       |     |
| 摩耗指數(天然고무系基準 100)                | 655 | 620   | 435 | 184 | 189 | 616   | 770 | 1500  | 600 |
| 耐油脂性◎                            | ◎   | ◎     | ◎   | ○   | ○   | ○     | ◎   | ◎     | ◎   |
| 主된 加工法 <sup>3)</sup>             |     | I     | E   | I   | I   | I     | I   | E     | I   |

2) PES: 폴리에스테르基, PET: 폴리에테르基

3) I: 射出成形, E: 押出成形

表 4. 熱可塑性 엘라스토머(우레탄系)

| MAKER              |             |
|--------------------|-------------|
| B.F. GOODRICH      | ESTANE      |
| AMERICAN CYANAMIDE | CYANO PRENE |
| MOBAY              | TEXIN       |
| UNIROYAL           | ROYLAR      |
| UPJOHN             | PELLETHANE  |
| K.J. QUINN         | P-THANE     |
| BAYER              | DESMOPAN    |
| 日本폴리우레탄            | 파라프렌        |
| 日本라이히홀드            | 판렉스         |
| 日本엘라스트란            | 엘라스트란       |

表 5. 熱可塑性 엘라스토머(스티렌系)

| MAKER    |                          |
|----------|--------------------------|
| SHELL    | KRATON, ELEXAR, CARIFLEX |
| PHILLIPS | SOLPRENE                 |
| ANIC     | SOL-T                    |
| 旭化成      | 다프프렌                     |

그 이유의 하나로서 이 SBS type 이<sup>9)</sup> 가장 고무에 가까운 성능을 나타내기 때문이다(表 7, 表 8).

이 SBS type 의 熱可塑性 elastomer 가 가장 代表的인 것으로 되어있기에 좀더 詳細히 說明코자 한다.

(가) 그 構造에 對하여

그림 1에서 說明한 바와 같이 架橋點의 役割을 하는 hard segment(PS)와 고무彈성을 나타내는 soft segment(PB)로 構成되어 있고 兩者의 結合은 그림 2에 表示

한 바와 같이 3種類의 것을 들 수 있다. Single block 型은 所謂 copolymer 또는 結晶部, 非結晶部로 되는 polymer 이고 後述하는 1,2 poly-butadiene 등이 이에 該當한다. polymer 의 兩端이 PS 로서 構成되고, 中間이 PB 로 構成되어 있는 것이 가장 代表的인 構造이고, Multi-block 型의 것은 그다지 生産되고 있지않다. 이 Tele-block 型의 加工性を 考慮한 代表的인 構造<sup>9)</sup>는 그림 5에 表示한 바와같은 重合度로 되어있는 것 같다. 이 PS 組成의 增加는 모듈러스, 引張強度의 增大에 影響을 미치며 또한 網狀部分의 凝集이 쉽게 되고 또한 充填劑效果도 나타나서, 모듈러스가 크게 된다고 생각된다. 따라서 soft segment 를 構成하는 PB 의 重合度를 增加하면 모듈러스는 低下한다. 이와같이 兩 segment 의 重合度를 調整하므로써 硬軟兩質을 control 할 수 있다. 이 soft 部를 폴리아이스프렌으로 할 境遇에는 接着性이 增加하고, 또 二重結合이 없는<sup>10)</sup> PB 로 할

表 6. 熱可塑性 엘라스토머(오레핀系)

| MAKER         |                   |
|---------------|-------------------|
| DUPONT        | SOMEL (NORDEL TP) |
| UNIROYAL      | TPR               |
| B.F. GOODRICH | TELCAR            |
| EXXON         | VISTAFLEX         |
| HERCULES      | PRO-FAX           |
| ISR           | UNEPRENE          |
| ALLIED        |                   |
| 三井石油化學        | Millastomer       |
| 住友化學          | Esprene EPR       |

表 7. SBS 엘라스토머와 일반고무와의 特性 比較

|                 | 스티렌·부타디엔 熱可塑性고무(kraton) |      |       |       |      |      |       | 天然고무  | SBR   |
|-----------------|-------------------------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
|                 | 2104                    | 2109 | 3200  | 3204  | 3226 | 5119 | 5148  |       |       |
| 引張強度 (psi)      | 2,000                   | 950  | 1,700 | 1,350 | 700  | 600  | 1,700 | 3,000 | 2,100 |
| 300% 모듈러스 (psi) | 150                     | 300  | 500   | 970   | 275  | 550  | 1,400 | 500   | 300   |
| 伸張率 (%)         | 1,350                   | 800  | 800   | 550   | 740  | 350  | 500   | 600   | 800   |
| 破斷율 (%)         | 30                      | 30   | 40    | 75    | 15   | 15   | 100   | 10    | 36    |
| 伸張 / 율          | 45                      | 27   | 20    | —     | 50   | 23   | —     | 60    | 27    |
| 硬 度 Shore A     | 40                      | 45   | 65    | 73    | 40   | 52   | 95    | 50    | 45    |
| 落球反撥 (%)        | 65                      | 62   | 61    | 54    | 65   | —    | —     | 60    | 50    |
| 比 重 (g/cc)      | 0.94                    | 0.94 | 1.22  | 1.01  | 1.00 | 1.13 | 1.02  | —     | —     |

表 8. BR 와 TR 의 比較

|                           | type | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) |
|---------------------------|------|----------------------------|
| 부타디엔, Uncompound          | 非加黃  | 3~5                        |
| 부타디엔+Sulphur              | 加黃   | 30~50                      |
| 부타디엔+Sulphur+Carbon black | 加黃   | 150~200                    |
| Cariflex TR(SBS)          | 非加黃  | 300~350                    |

境遇에는 耐候性, 耐寒性이 우수한 polymer 가 된다. 이 SBS 型의 maker 를 表 5에 나타낸다(表 1 參照).

(나) 特性

이 SBS Tele-block copolymer 의 大 maker 인 Shell 社의 "Cariflex TR"의 物性 data<sup>11)</sup>를 表 8, 表 9에 表示한다.

溶解성에 對하여는 PS 의 溶解度 parameter (8.9)와 PB 의 溶解度 parameter (8.4)에 가까운 範圍의 溶劑가

表 9. Shell 社의 Califlex TR 의 特性(23°C)

|                                             | 1101*1)      | 1102*1) | 1107 | 4113*2)        | 4122*2)        |
|---------------------------------------------|--------------|---------|------|----------------|----------------|
| copolymer type                              | SBS          | SBS     | SIS  | SBS<br>(油展31部) | SBS<br>(展油35部) |
| 物 性                                         |              |         |      |                |                |
| 引 張 强 度 <sup>3)</sup> (kg/cm <sup>2</sup> ) | 325          | 325     | 250  | 110            | 140            |
| 300% 모듈러스 (kg/cm <sup>2</sup> )             | 30           | 30      | 8    | 30             | 40             |
| 破 斷 時 伸 張 率(%)                              | 880          | 880     | 1300 | 1200           | 1200           |
| 溶 液 粘 度, 25% 톨루엔 (CPS)                      | 4500         | 1000    | 1700 | 490            | 220            |
| 硬 度(shore A)                                | 71           | 62      | 37   | 52             | 68             |
| 比 重                                         | 0.95         | 0.95    | 0.93 | 0.95           | 0.96           |
| MI "G"(g/10 sec.)                           | 0.02         | 6       | 10   | 26             | 22             |
| FDA 承 認                                     | 121-2633 適 合 |         |      | NO             | NO             |

\*1) 1101 은 1102 보다 高分子量 type, 어느것이나 톨루엔溶液의 cast 필름

\*2) 150°C 의 roll로 混練, 120°C 에서 press 加工

\*3) ASTM-D412

表 10. 美國에서의 熱可塑性 엘라스토머의 用途 分類 (1973年, 單位 %) )

|            | 스틸<br>렌系 | 올레<br>핀系 | 우레<br>탄系 | 폴리에<br>스테르<br>系 | EVA,<br>EEA | 計      |
|------------|----------|----------|----------|-----------------|-------------|--------|
| 接 着 劑      | 2,700    | —        | 1,350    | —               | —           | 4,050  |
| 成 形 品*     | —        | —        | 2,025    | —               | —           | 2,025  |
| 押 出 品*     | 6,750    | 900      | —        | —               | 3,150       | 11,025 |
| 신 발 類      | 5,850    | —        | 1,125    | —               | —           | 6,750  |
| resin 改 質  | 3,150    | —        | —        | —               | —           | 3,150  |
| 호오스, 튜우브   | —        | —        | 135      | 225             | 5,400       | 5,760  |
| 씨 이 트      | —        | —        | 450      | —               | 900         | 1,350  |
| 電 線, cable | —        | —        | 1,800    | 225             | 4,500       | 6,525  |
| 非道路用타이어    | —        | —        | —        | 450             | —           | 450    |
| 벨 트        | —        | —        | —        | 225             | —           | 225    |
| 引 布        | —        | —        | 9,450    | —               | —           | 9,450  |
| 코 오 텅      | —        | —        | 7,020    | —               | —           | 7,020  |
| 其 他        | 900      | —        | 1,350    | 225             | 450         | 2,925  |
| 計          | 16,650   | 900      | 24,705** | 1,350           | 14,400      | 58,005 |

(註) \* 自動車用을 包含함

\*\* 中 12,780 은 成形 type, 나머지는 溶劑 type (Rubber World, 2月號, 1975)

適當하다. 한편 SIS型에 對하여도 PI의 parameter(8.1)에 가까운 것이 適切하다.

溶解特性에 對하여도 PS의 T<sub>g</sub>以上으로 加熱하여 應力을 加하면 polymer는 流動하기 始作한다. 150°C前後의 溫度에서 200°C의 사이에서 加工은 되지만<sup>2)</sup> 220°C以上에서는 熱老化가 開始됨에 注意하여야 한다.

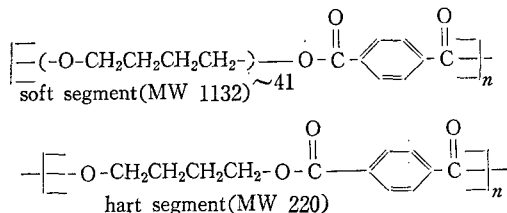
(다) 用 途

SBS型의 用途로서는 歐美에서는 表 10에 表示한 分野에 利用되고 있으나 日本에서 이미 確立된 用途는 靴底用이 가장 많고, 接着劑, 코오텅材(이 兩者는 주로

hot melt用, 아스팔트, 各種 플라스틱의 改質材, 一般用 成形폼파우더) 등이다.

(3) 폴리에스테르系

이 種類의 熱可塑性 elastomer는<sup>13)</sup> 1972年 美國 du Pont社가, 日本에서는 東洋紡績이 거이 同時에 開發하여 그 製品化에 成功한 새로운 type의 TR이다. 前者는 "Hytrel," 後者는 "펠프렌"이란 商品名으로 市販되고 있다. 그 構造는 어느것이나 明白히 밝혀져 있지 않지만 Hytrel의 경우는 重縮合反應에 依하여 hart segment로서는 다음과 같이 폴리에스테르, soft segment로서는 폴리에테르가 선정되어 있다.



加工溫度는 射出成形에서는 180~250°C, 押出成形에서는 160~240°C의 溫度範圍에서 成形되고 있다.

(가) 特 性

"펠프렌"의 一般의 性質을 表 11에 表示한바와 같이 폴리에스테르系 고무는 硬度(JIS 硬度)가 89~98의 範圍內로 플라스틱에 가깝지만, +150~-50°C의 넓은 溫度範圍에서 使用에 건디는 特性을 갖고 있고, 耐油性, 耐藥品性, 耐候性에도 優秀한 性質을 갖고 있다.

특히 耐屈曲疲勞性이 優秀하다. 衛生性에 對하여도 물, 기름, 알코올 등에 依한 抽出分도 極히 적고, 原料的으로도 毒性이 없다고 한다.

(나) 用 途

特性面으로 볼 때 用途는 여러가지가 있으나 엔지니어

表 11. 펠프렌의 一般의 性質

| 項 目           | 試 驗 法                        | 單 位                | 펠프렌의 種類          |                   |                   |                  |                    |
|---------------|------------------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------|
|               |                              |                    | P40H             | P70B              | P150B             | P150M            | P90A*              |
| 硬 度           | JIS K 6301 ShoreA<br>Shore D |                    | 89               | 96                | 98                | 96               | 90                 |
|               |                              |                    | 38               | 46                | 57                | 50               | 42                 |
| 比 重           | JIS K 6911                   |                    | 1.12             | 1.17              | 1.22              | 1.19             | 1.21               |
| 融 點           | 프로우테스터                       | °C                 | 170              | 200               | 212               | 170              | 165                |
| 脆 化 溫 度       | JIS K 6301                   | °C                 | <-70             | <-70              | <-70              | <-65             | <-65               |
| 引 張 強 度       | JIS K 6301                   | kg/cm <sup>2</sup> | 230              | 310               | 390               | 380              | 190                |
| 引 張 彈 性 率     | ASTM D 638                   | kg/cm <sup>2</sup> | 520              | 1,100             | 3,040             | 1,200            | 500                |
| 伸 張 率         | JIS K 6301                   | %                  | 700              | 550               | 500               | 450              | 800                |
| 引 裂 強 度       | JIS K 6301                   | kg/cm              | 100              | 124               | 181               | 145              | 60                 |
| 衝 擊 強 度       | 아이쉴트 노트지                     | kg·cm/cm           | NB               | NB                | NB                | NB               | NB                 |
| 데 - 마 摩 耗     | CS 17, 1kg, 千回               | mg                 | 20               | 15                | 10                | 15               | 5                  |
| 壓 縮 永 久 收 縮 率 | JIS K 6301 70°C              | %                  | 50               | 55                | 60                | 60               | 65                 |
| Melt index    | JIS K 6760                   | g/10min            | 7 <sup>(1)</sup> | 10 <sup>(2)</sup> | 10 <sup>(2)</sup> | 5 <sup>(1)</sup> | 0.5 <sup>(1)</sup> |

(註) NB: 破壞되지 않는다. (1) 190°C (2) 230°C \*) blow-成形用特殊名稱

表 12. 펠프렌의 用途例

| 分 野         | 用 途          | 成 形 方 法 | 主 된 利 點          |
|-------------|--------------|---------|------------------|
| 自 動 車       | 팩킹, 붓슈       | 射 出     | 耐油, 耐熱寒, 防振      |
|             | 마크, 씨이트벨트 部品 | 射 出     | 安全對策             |
| 鐵 道         | 후로스트         | 블 로 우   | 生産性, cost down   |
|             | cable        | 押 出     | 耐熱, 柔軟           |
|             | snow-chain   | 射 出     | 強度, 防音           |
|             | 特殊타이어        | 回 轉     | 輕量化, 生産性         |
|             | 軌道用 페드       | 射 出     | 耐被勞, 耐候          |
| 機 械         | 튜우브, 호오스     | 押 出     | 柔軟, 耐油, 耐熱寒      |
|             | 팩킹           | 射 出     | 耐油, 生産性          |
|             | 軸 受          | 射 出     | 耐摩耗, 防音          |
|             | 繼 手          | 射 出     | 속크吸收, 強度         |
|             | 틀            | 射 出     | 成形性              |
| 電 氣         | 電線被覆         | 押 出     | 柔軟, 耐油, 耐寒       |
|             | 電線結束         | 押 出     | 熱融着              |
|             | 기 어          | 射 出     | 防音, 成形性          |
| 食 品 醫 療 美 容 | 필름, 벨트       | 押 出     | 衛生性, heat seal 性 |
|             | 팩킹, 栓        | 射 出     | 衛生性, 耐高溫滅菌       |
|             | 튜우브          | 押 出     | 衛生性              |
|             | 솔            | 射 出     | 쿠손性, 生産性         |
| 改 質 材       | 他 樹脂改質       | blend   | 耐衝擊, 耐寒          |

어링플라스틱 性格이 强하고 表 12에 나타낸 바와 같이 用途가 多樣하다. 새로운 用途로서는 自動車타이어의 snow-chain 등을 들고 있으나 新製品으로 注目할 充分한 價値가 있다고 하겠다.

(4) 올레핀系

올레핀系的 TR는 數年前에 表 1에서 보는 바와같이

Uniroyal社에서 "TPR"란 商品名으로 市販한 것을 호시로 하여 많은 maker들이 잇달아 市販하였고 用途도 開發中에 있다.

日本에 있어서도 EPR 및 EPDM 製造業體인 住友化學이 "Esprene" 三井石油가 "Millastomer"란 商品名으로 市販을 開始하였다. Esprene社의 "TPR"은 에틸렌 프로필렌고무에 프로필렌을 graft한 것 및 blend物

表 13. 住友 TPE 1,000 시리즈의 一般의 性質

| 性 質              | 單 位                   | ASTM 試驗法       | 品 級                      |      |      |       |      |    |
|------------------|-----------------------|----------------|--------------------------|------|------|-------|------|----|
|                  |                       |                | 1600                     | 1700 | 1800 | 1900  | 538  |    |
| 比 重              |                       | D 471          | 0.88                     | 0.88 | 0.88 | 0.88  | 0.91 |    |
| 硬 度              | Shore A               | D 2240         | 65                       | 65   | 89   | 96    | 96   |    |
|                  | Shore D               | "              | 14                       | 21   | 31   | 40    | 41   |    |
| 引 張 强 度          | kg/cm <sup>2</sup>    | D 412          | 42                       | 64   | 100  | 135   | 105  |    |
| 伸 張 率            | %                     | D 412          | 270                      | 200  | 300  | 400   | 400  |    |
| 100% 引張應力        | kg/cm <sup>2</sup>    | D 412          | 29                       | 53   | 82   | 113   | 95   |    |
| 永 久 伸 張 率        | %                     | D 412, 100% 伸張 | 13                       | 14   | 26   | 39    | 44   |    |
| 壓 縮 永 久 收 縮 率    | %                     | D 395 B        | 30°C × 22 Hrs            | 37   | 37   | 43    | 52   | 56 |
|                  |                       |                | 70°C × 22 Hrs            | 51   | 49   | 61    | 66   | 72 |
| 引 裂 强 度          | kg/cm                 | JIS K 6301(B)  | 24                       | 36   | 55   | 78    | 68   |    |
| 굽 힘 剛 性 度        | kg/cm <sup>2</sup>    | D 790, 25°C    | 80                       | 170  | 490  | 1,200 | 950  |    |
| 原 狀 回 復 剛 性 度    | kg/cm <sup>2</sup>    | D 1053, 20°C   | 40                       | 80   | 190  | 510   | 510  |    |
| 耐 摩 耗 性          | mg/1,000 回            | D 1044         | 830                      | 520  | 440  | 420   | 470  |    |
|                  |                       |                | (테-마-1, H-18, 荷重 1,000g) |      |      |       |      |    |
| 脆 化 溫 度          | °C                    | D 746          | <-70                     | <-70 | <-70 | <-70  | <-70 |    |
| 衝 擊 强 度<br>(샬 피) | kg·cm/cm <sup>2</sup> | JIS K 6745     | 折斷되지 않음                  | 全 左  | 全 左  | 全 左   | 全 左  |    |
|                  |                       | 20°C           | "                        | "    | "    | "     |      |    |
|                  |                       | -40°C          | "                        | "    | "    | "     |      |    |

表 14. 住友 TPE 8000 시리즈의 一般의 性質

| 性 質              | 單 位                   | ASTM 試驗法                 | 品 級                      |       |      |      |    |
|------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-------|------|------|----|
|                  |                       |                          | 8721                     | 8901  | 8911 | 8914 |    |
| 比 重              |                       | D 471                    | 0.88                     | 0.88  | 0.88 | 0.90 |    |
| Melt index       | g/10 分                | D 1238, 230°C,<br>2.16kg | 0.87                     | 0.89  | 2.10 | 0.81 |    |
| 硬 度              | Shore A               | D 2240                   | 64                       | 96    | 90   | 94   |    |
|                  | Shore D               | "                        | 13                       | 41    | 31   |      |    |
| 引 張 强 度          | kg/cm <sup>2</sup>    | D 412                    | 39                       | 145   | 92   | 145  |    |
| 伸 張 率            | %                     | D 412                    | 380                      | 420   | 450  | 370  |    |
| 100% 引張應力        | kg/cm <sup>2</sup>    | D 412                    | 36                       |       | 87   | 116  |    |
| 永 久 伸 張 率        | %                     | D412, 100% 伸張            | 21                       | 48    | 40   | 38   |    |
| 壓 縮 永 久 收 縮 率    | %                     | D 395 B                  | 30°C × 22 Hrs            | 58    | 56   | 64   | 46 |
|                  |                       |                          | 70°C × 22 Hrs            | 85    | 79   | 84   | 72 |
| 引 裂 强 度          | kg/cm                 | JIS K 6301(B)            | 34                       | 97    | 60   |      |    |
| 굽 힘 剛 性 度        | kg/cm <sup>2</sup>    | D 790, 25°C              | 60                       | 1,450 | 530  | 400  |    |
| 原 狀 回 復 剛 性 度    | kg/cm <sup>2</sup>    | D 1053, 20°C             | 57                       | 400   | 190  | 260  |    |
| 反 撥 彈 性 率        | %                     |                          | 50                       | 50    | 50   |      |    |
| 耐 摩 耗 性          | mg/1,000 回            | D 1044                   | 370                      | 160   | 490  | 250  |    |
|                  |                       |                          | (테-마-1, H-18, 荷重 1,000g) |       |      |      |    |
| 脆 化 溫 度          | °C                    | D 746                    | <-70                     | <-70  | <-70 | <-70 |    |
| 衝 擊 强 度<br>(샬 피) | kg·cm/cm <sup>2</sup> | JIS K 6745               | 折斷되지 않음                  | 全 左   | 全 左  | 全 左  |    |
|                  |                       | 20°C                     | "                        | "     | "    | "    |    |
|                  |                       | -40°C                    | "                        | "     | "    | "    |    |



을 主成分으로 한 TR 이라고 일컬어져 있으나 詳細한 것은 不明하다.

(가) 特性

第3의 고무로서 脚光을 받고 있는 EPT, EPDM의 代替材料이기도 한 이 TR의 一般의인 物性<sup>15)</sup>은 住友 "TPE"를 基準으로 하여 表 13, 14에 表示한다.

이 TR의 代表的인 特徵은 比重이 다른 TR에 比하여 가장 적은 것이다. 다음엔 硬度가 shore A 64~96으로서 廣範圍하며 이 硬度는 各種 grade의 blend에 依하여 調整된다. 熱的性質로서는 耐寒성이 優秀하나, 耐藥品性에 있어서는 無極性 有機溶劑에 相當히 膨潤됨으로 注意를 要한다. 다시 말하면 EPR, EPDM을 念頭에 두고 推察하면 그 大要를 把握할 수 있다.

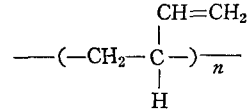
(나) 用途

올레핀系 TR은 比較的 새롭게 登場한 TR이고, 用途開發도 아직 初期이다. 따라서 歐美에 있어서의 用途는 그대로 우리나라에 適用시킬 수는 없으나 自動車 部品<sup>16)</sup>, 工業用品, 電線, 케이블등의 用途에 期待될 것으로 展望된다.

(5) 其他의 TR

狹義의 TR이란 것으로<sup>17)</sup> Syndiotetic 1, 2 polybutadiene이 日本合成고무에서 開發되어 市販된지 2~3년이 되기때문에 이를 檢討해 본다.

"JSR RB-810"(結晶化度 15%)와 "JSR RB-820"(結晶化度 25%)의 2種類가 市販되어 있는바 이의 構造는 다음과 같다.



이 Syndiotetic 構造를 가지고 있는 것은 結晶化도가 既述한 바와 같이 15~25%로 調節된 폴리부타디엔이며 Single-block에 屬하고, 一種의 TR이라고 볼 수 있다. 이 結晶化도는 積착에 左右되며 이와 反對로 isotactic 소택틱構造는 積착성이 거의 없다.

加工溫度는 낮아 90°C에서 roll 混練이 可能하며. 押出의 境遇 die溫度는 140~160°C이다. 勿論 칼렌더에 依한 코오딩도 可能하고 射出成形도 된다. 이의 一般的 物性을 表 15에 나타낸다.

用途로서는 衛生的見地에서 食品包裝用 거친필름으로써 實用段階에 있고 低發泡製品으로서의 用途도 어느정도 開發된 것 같다.

그 外의 TR로서 "사아린 A"는 既述한 바와 같고 透明性, 耐熱性을 利用하여 食品分野에 使用되고 있다.

에틸렌/아크리레이드코폴리머(EAA)<sup>18)</sup>등도 今後의 利用이 考慮되어 있는 것 같으나 아직 具體化되어 있지 않다.

더우기 그래프트화한 TR로서 부틸·그래프트에틸렌이 1970년에 Allied chemical社에 依해 開發되어 있다. 이는 페놀樹脂共存下에 HDPE 或은 LDPE에 부틸고무를 그래프트한 것이고, 부틸고무가 soft segment로 되어 있다.

또한 ESSO Chemical에서는 EPDM을 部分的으로 結晶化되기 쉽게하는데 成功하여 既述의 日本合成고무의

表 15. JSR RB, EVA 및 SBS type의 物性

|                                      | 單位                 | JSR RB     | EVA<br>(VAc=12%) | SBS type     |
|--------------------------------------|--------------------|------------|------------------|--------------|
| 密度                                   | g/cc               | 0.91       | 0.94             | 0.96         |
| 100% 引張應力                            | kg/cm <sup>2</sup> | 56         | 63               | 23           |
| 300% 引張應力                            | kg/cm <sup>2</sup> | 83         | 85               | 32           |
| 引張強度                                 | kg/cm <sup>2</sup> | 114        | 136              | 156          |
| 伸張率                                  | %                  | 710        | 780              | 1,030        |
| 硬度 (JIS-A)                           |                    | 88         | 94               | 85           |
| 引裂強度                                 | kg/cm              | 65         | 74               | 40           |
| William 摩耗                           | c.c./HP·hr         | 29         | 42               | 115          |
| Akron 摩耗                             | cc/1,000 回         | 0.040      | 0.027            | 0.064        |
| Lose 屈曲(2→15mm)<br>120,000 回까지의 龜裂成長 |                    | 9.5mm      | 2,200回에서 切斷      | 68,000回에서 切斷 |
| Dematta 屈曲(A-1, 龜裂發生回數)              | 回                  | 100,000 以上 | 3,000            | 15,000       |
| 永久伸張(200% 伸張)                        | %                  | 57         | 156              | 19           |
| 壓縮永久줄음率(30°C×22 hrs)                 | %                  | 37         | 51               | 60           |
| 耐油性 (4V)                             | %                  | 3.7        | 3.8              | 35.5         |
| No. 2 油, 40°C×22 hrs(4W)             | %                  | 3.7        | 3.9              | 35.5         |

“JSR RB”와 同類의 것을 開發하고 있다.

## Ⅳ. TR의 展望

以上으로 TR의 現狀에 대하여 그 概要를 記述하였으나 왜 이와 같이 最近에 와서 이 TR이 다시금 關心의 對象이 되었는가를 考察할 때 다음과 같은 理由를 들 수 있겠다.

첫째 : 新材料은 어느 것이나 마찬가지로 開發된 후 10년은 걸린다는 것이다. 돌이켜 볼 때 ABS 樹脂도 實際의 軌道에 오르기까지는 10년가까운 歲月이 흘렀음을 알 수 있다.

이 TR도 研究開發이 시작된지 10년째이다. 그 本質을 살피고 用途를 찾아내는데 있어서 역시 이런 程度의 時間이 必要하다는 것이다.

둘째 : 3年前 石油波動에 의한 餘波로 energy 및 勞動의 節約이다. 素練을 包含한 前工程도 必要치않고, 加黃工程도 不必要하고, 製品은 架橋構造를 갖는다고 한다면 누구든지 한번쯤 興味를 가질 것이다. 計算한 바는 없지만 energy는 크게 節約될 것이다.

더우기 고무加工은 勞動集約的인 工業이다. 그러므로 고무製品은 마무리作業者까지의 工程은, 아는바와 같이 각 工程에 要하는 일손도 꽤 無視할 수 없다. 作業 工程, 人員의 合理化라는 點에서 TR은 고무보다 優位에 있다.

셋째 : 原料單價는 多少 高價이나 이의 工程 및 人員의 合理化로서 總單價는 結局 고무보다 낮아질 것이다.

넷째 : scrap의 處理이지만 再生이 可能하고 資源節約

이 되며 또한 廢棄物로서도 結合黃을 包含하지않는다는 點에서 그 處理에 있어서도 有利하다.

以上 學論한 바와 같이 몇가지의 利點을 곧 發見할 수 있다.

勿論 物性的으로는 加黃고무製品에 미치지 못하는 點들이 있지만, 簡單하게 可塑化되고, 製品은 架橋狀態의 物性を 갖는다고 한다면 고무와 플라스틱의 中間에 우는 役割을 하게 될 것이다.

## 參 考 文 獻

- 1) A. V. Snider, Rubber World, 90 (July 1965).  
箕浦有二, 高分子, 25, 295(1976).
- 2) 延興弘次他, 石油學會誌, 18, 565(1975).
- 3) Rubber digest, 17, No.2 (1965).  
三井ポリケミカル社 資料: サーリン
- 4) European Plastics News, 6 (June 1976).
- 5) Rubber World, (Feb.1975).
- 6) 田中大作, 日本ゴム協會誌, 39, 1019(1966).
- 7) 岩田, 船越, 工業材料, 24, No.12 (1976).
- 8) BP & R, 34 (July/Aug 1975).
- 9) 箕浦有二, 高分子, 25, 298 (1976).
- 10) Shell社: Califlex 技術資料, No. TB 72 (1976).
- 11) Ibid, No. TB 65 (1975).
- 12) Ibid, No. RB/6819.
- 13) 延興弘次他, 石油學會誌, 18, 565 (1975).
- 14) 古澤弘信, 工業材料, 24, No.12 (1976).
- 15) 山本, 水森, Ibid.
- 16) Mod. Plast. Inter., 10 (Feb 1976).
- 17) 竹內安正, 工業材料, 23, No.6 (1975).
- 18) J.F. Hagman 他, Rubber Age, 29 (May 196).

## <토막소식>

### 炭酸飲料用的 Plastic bottle時代開幕?

美國펜스콜라社は 이 번에 炭酸飲料의 “병”을 熱可塑性폴리에틸렌樹脂인 폴리에틸렌테레프타레이트(PET)로 製造한다고 發表하였다. 同社의 Victor A. Bonomo 社長에 依하면 PET “병”을 使用한 炭酸飲料가 本格的으로 販賣된다고 한다. 樹脂는 Goodyear社로 부터 提供받고 “병”의 製造는 Amoco Chemicals, Owens-Illinois 및 Hoouer Ball & Bearing社가 擔當한다고 한다.

이 PET의 材質은 “Cleartuf”라고 일컬어지며 이의 特徵은 ① 長期間 變形하지 않고 ② 耐久性이 좋고 ③

“병”의 生産業者나 消費者를 괴롭히는 破損의 念慮가 없고 ④ glass와 같은 外觀과 透明度를 갖고 있기 때문에 飲料의 맛을 視覺적으로 해치지 않는다고 한다.

한편 이 PET “병”의 무게는 “유리 병”의 13분의 1에 不過하다고 하며, 12.2m의 높이에서의 落下試驗에 成功하였다고 Goodyear社는 말하고 있다.

이 Cleartuf는 또한 低質石炭과 同等의 燃燒效果가 있으므로 燃料로서 再使用될 뿐아니라 他的 Polyester製品으로 再生하는 것도 可能하기에 資源의 再活用에도 도움이 된다고 한다.

Rubber digest 1977. 5月號에서