

液狀 실리콘고무 및 우레탄고무

金 駿 洙*

I. 序 言

液狀 실리콘고무는 Room Temperature Vulcanizing Silicone 고무로서 發展하여 建築用 sealant, 電氣絶緣用 potting材, sealing材, 형틀용印象材, 고무 로울러등에 이미 널리 利用되고 있는 실리콘의 한 製品 分野이다. 그 基本이 되는 液狀 silicone polymer는 Si—O—Si 즉 polysiloxane 結合을 骨格으로 하고 一分子의 兩末端에 反應性인 官能基를 가진 소위 telechelic polymer이고 여기에 充填劑나 架橋劑 또는 必要에 따라서는 각종 添加劑를 加하여 製品化 시키고 있다.

이러한 液狀 silicone polymer 가운데 가장 일반적 인 것은 dimethyl polysiloxane인데 이때 siloxane 鎖의 分子間의 힘이 모든 polymer 가운데 가장 작은 部類에 속하고 低溫에서도 凝固가 잘 되지 않는다. 이와 같은 기본적인 성질은 粘度의 溫度變化가 적은 點과 더불어 silicone polymer의 流動性을 가진 溫度

範圍를 넓히는데 도움이 되며 液狀 polymer로서의 silicone을 크게 特徵지워주고 있다.

Polyurethane은 일반적으로 彈性을 가진 plastic으로서 原材料 및 그들의 化學反應을 調整하므로써 特異性을 發揮할 수 있는 長點을 가지고 있다.

Polyurethane elastomer의 典型的인 것은 分類態에 따라서도 다르지만 加工方法에 따라서 分類하면 다음 表 1과 같다.

液狀고무로서의 polyurethane elastomer는 表1 가운데 특히 注形 polyurethane elastomer가 典型的인 것이지만 오늘날 熱可塑性 polyurethane으로도 필름의 加工等에서는 calender法에 의거 液狀熱可塑性 polyurethane elastomer으로서 成型할 수 있고 高彈性 polyurethane foam, 구두창, bumper, sealant, 防水劑, 床材等은 注形 polyurethane elastomer의 應用成型加工法을 취하는 것으로 생각된다. 要는 그 加工法이 從來의 고무에 비해서 취급할때 液狀이어서 容易하고 量産하기 쉬운 長點이 있다.

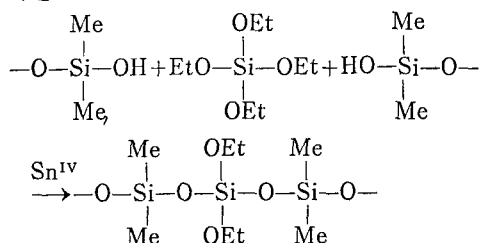
Polyurethane elastomer는 polyol類, polyisocy-

表 1. Polyurethane elastomer의 加工上의 特性과 分類

	注 型	millable	不完全熱可塑性	完全熱可塑性
加 工 할 狀 態	液狀	固狀	固狀	固狀
混 合	Yes	Yes	No	No
豫備乾燥의 必要性	Yes	No	Yes	No
加 工 上 的 安 定 性	Short	Limited	Limited	Good
着 色	Limited	Limited	Limited	No Limited

* 洪陵機械工業會社

thyl polysiloxane과 tetra ethoxy silane의 有機가스 化合物에 依한 縮合高分子化 反應에 대하여 약간의 研究報告가 발표되어 있다. 例를 들면 J. Nagy 등에 依하면



의 反應에 있어서

$$v \sim -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_0 C^a_{\text{init}} [\text{nOH} - x] [\text{nOR} - x] \text{ mol/min}$$

에서 求한 兩末端水酸基 dimethyl polysiloxane의 平均分子量 M 의 成長速度式으로서 다음式을 유도하고 있다.

$$\log M = K_1 + A$$

$$K = \frac{1}{2.303} k_0 C^{1/2}_{\text{init}} (\text{nOR} - \text{nOH})$$

이 式에서 求한 여러가지 錫化合物의 反應速度定數는 表 2와 같으나 錫原子에 結合하는 有機기가 클수록 觸媒活性는 低下하고 反應速度가 低下하는 것이 나타나고 있다.

表 2. 各種 錫化合物의 反應速度定數

觸 媒	$k_0 \cdot 10^{-2} [\text{mol}^{3/2} \text{mn}^{-1}]$
diethyltinacetate	7.9
dibutyltinacetate	5.8
dioctyltinacetate	6.2
dibutyltindilaurate	2.2
dioctyltindilaurate	2.8

Vinyl siloxane과 水素化 silicone의 附加反應은 단지 加熱만으로 일어나는 경우도 있으나 보통 觸媒의 存在下에 원활하고 實用的인 速度로 進行한다. 觸媒로서는 여러가지 手段이 効力이 있는 바 過酸化物, 白金, Pd 등의 化合物, 紫外線, 7線등이 사용되고 있으나 鹽化白金酸이 가장 強力하고 또 鹽化白金酸의 Cl의 一部를 alcohol aldehyde, ketone 등으로 鹽化白金酸의

表 3. 末端反應性 Dimethyl polysiloxan

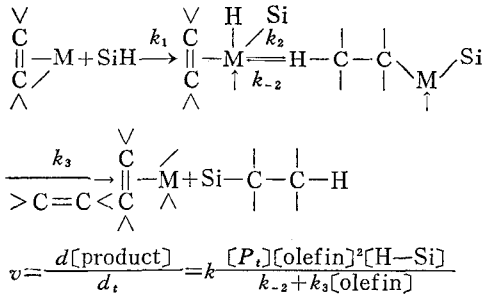
Oligomer	粘度 (cSt, 25°C)	融點 (°C)	沸點 (°C) (mmHg)	屈折率 (n_{20}^D)	比重 (d_{20}^4)
末端SiCl	ClMe ₂ SiOSiMe ₂ Cl	-37.5	138(760)		1.038
	Cl(Me ₂ SiO) ₂ SiMeCl	-53	184(760)		1.018
	Cl(Me ₂ SiO) ₃ SiMeCl	-62	222(760)		1.011
	Cl(Me ₂ SiO) ₄ SiMeCl	-80	138(20)		1.005
	Cl(Me ₂ SiO) ₅ SiMeCl	-80	161(20)		1.003
末端SiOMe	MeO(Me ₂ SiO) ₂ Me	0.79	138(760)	1.3836	0.9049
	MeO(Me ₂ SiO) ₃ Me	1.33	180(760)	1.3890	0.9230
	MeO(Me ₂ SiO) ₄ Me	1.87	216(760)	1.3923	0.9317
	MeO(Me ₂ SiO) ₅ Me	2.51	247(760)	1.3949	0.9413
	MeO(Me ₂ SiO) ₆ Me	3.11	273(760)	1.3963	0.9470
	MeO(Me ₂ SiO) ₇ Me	3.60	151(1)	1.3975	0.9499
	MeO(Me ₂ SiO) ₈ Me	4.53	165(1)	1.3989	0.9551
	MeO(Me ₂ SiO) ₉ Me	5.19	178(1)	1.3998	0.9579
	MeO(Me ₂ SiO) ₁₀ Me	6.31	193(1)	1.4008	0.9603
	末端SiOH	HO(Me ₂ SiO) ₂ H	67~68	$n_1 1.459 \pm 0.002(25^\circ\text{C})$ $n_2 1.4642 \pm 0.002(25^\circ\text{C})$	1.095 ± 0.008
HO(Me ₂ SiO) ₃ H			79~82(2)	1.4089	0.9999
HO(Me ₂ SiO) ₄ H			97~100(2)	1.4054	0.9886
HO(Me ₂ SiO) ₅ H			104~106(1.5)	1.4089	0.9914
HO(Me ₂ SiO) ₆ H			119~120(2)	1.4099	0.9916
HO(Me ₂ SiO) ₇ H			130~135(2)	1.4067	0.9891
HO(Me ₂ SiO) ₈ H			143~145(2)	1.4090	0.9912
HO(Me ₂ SiO) ₉ H			158~161(2)	1.4088	0.9921

表 4. 各種 Polymer의 凝集 energy 密度, 溶解度 parameter, glass 轉移點

Polymer	凝集 energy 密度(cal/cc)	溶解度 parameter	glass 轉移點(°C)
polytetra fluoro ethylene	—	6.0	>20
dimethyl polysiloxane	35	6.0	-123
polyisobutylene	60	7.8	-70
polyethylene	64	7.9	-85
natural rubber	66	8.1	-72
SBR	67	8.1	—
polystyrene	80	8.6	100
Buna N	88	8.9	—
polychloro vinyl	90	9.5	82

一部를 alcohol aldehyde, ketone 등으로 置換한 olefin錯體가 더욱 効力이 있다.

附加反應의 反應速度論의 연구는 얼마 없으나 水素化 silicone과 olefin의 hydrosilation에 대하여는 다음과 같은 反應式이 나타나고 거기에 基因한 速度式이 주어지고 있다.



3. 物 性

앞에서 記述한 合成方法으로 얻어지는 末端反應性

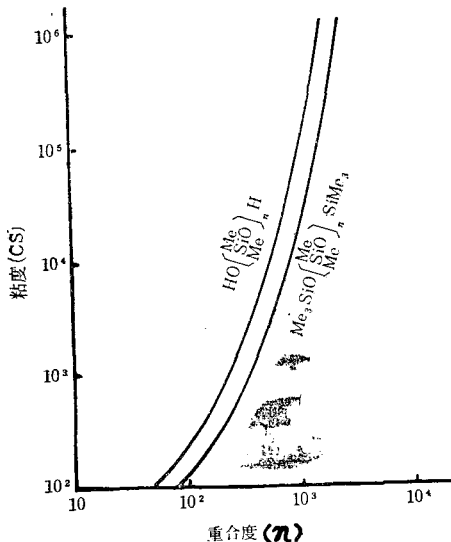


그림 2. Dimethyl polysiloxane의 重合도와 粘度

polysiloxane은 어느것이나 각각 分子量 分布를 가진 混合物이다. 表 3은 極低 分子量의 것으로 單離된 것의 物性을 모은 것이다.

이들의 末端에 反應基를 가진 siloxane은 末端基의 影響을 받는것에 거의 對應하는 末端封鎖形의 polysiloxane과 마찬가지로 舉動을 나타낸다. 代表的인 例로서 末端水酸基의 경우에 대하여 dimethyl polysiloxane의 重合도와 粘度의 關係를 보면 다음 그림 2와 같다.

그래서 최초로 記述한 polysiloxane鎖의 特異性이지만 그 하나의 siloxane鎖의 分子間力은 表 4에서 보는 바와 같이 극히 적다. 이는 主鎖를 形成하는 SiO結合이 마치 불과 소켓트를 만지는것과 같이 自由自在로 움직이는 結果로 커다란 空間을 占有하게 되어 polysiloxane分子는 서로 너무 接近할 수가 없기 때문에 分子間力이 방해되는 結果라고 설명되고 있다.

그래서 이러한 일은 polysiloxane의 流動特性에 端의으로 나타난다. 粘性流動의 單位를 보면 表 5와 같으며 流動의 活性化에너지는 다른 分子를 밀어내고 流動의 一單位를 거기에 流入시켜 얻어지는 크기의 空孔을 생기게 하기 위한 에너지 E_{vis} 라고 생각하면 polysiloxane은 炭化水素에 비해서 單位當 質量은 1.5배나 있는데도 불구하고 E_{vis} 는 半分으로 polysiloxane은 分子間力이 적고 流動하기 쉬운 것이 窺보인다.

表 5. 流 動 單 位

	炭化水素	polysiloxane
組 成	$C_{25}H_{50}$	$(Me)_{14}Si_7O_7$
分 子 量	350	519
길 이 Å	32	23
斷 面 積 Å ²	4×5	5×8
體 積 Å ³	640	920
$E_{vis}, kcal$	6~7	3.8

그리고 polysiloxane의 또하나의 特徵은 粘性에 對

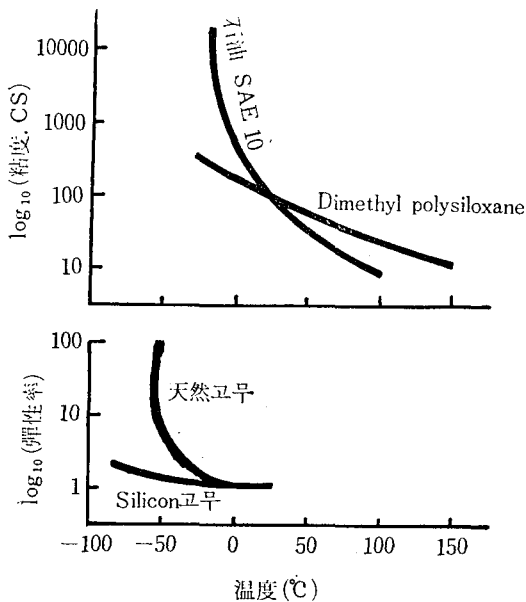


그림 3. Silicon의 粘性, 彈性的 溫度依存性

한 溫度의 影響이 적은 것으로서 例를 들면

$$1 - \frac{99^\circ\text{C에 있어서의 粘度(cs)}}{43^\circ\text{C에 있어서의 粘度(cs)}}$$

로 表示되는 粘度 溫度係數는 石油 oil(SAE 20)의 0.90에 對하여 dimethylpolysiloxane은 0.60이다. polysiloxane 鎖의 이 性質은 그림 3에서 보는 바와같이 架橋한 고무의 彈性率의 溫度變化에도 나타나고 있다.

Polysiloxane의 粘度溫度變化가 적은 것은 이 polymer의 特異한 分子形態로 說明할 수가 있다. 即 낮은 溫度에서는 分子는 코일모양으로 말린 형태를 취하고 있으며 溫度의 上昇과 더불어 코일이 풀려서 棒狀에 가까워져 分子가 길게 된다. 또 코일모양일때 거

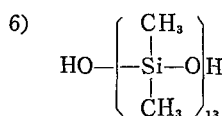
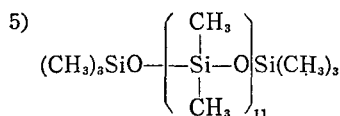
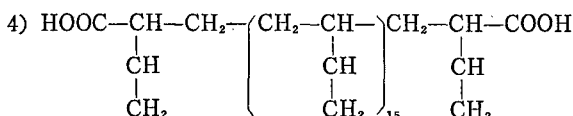
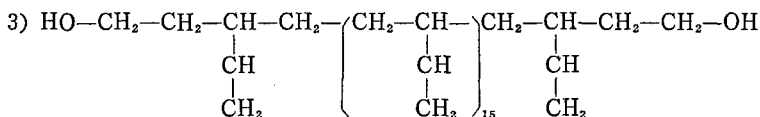
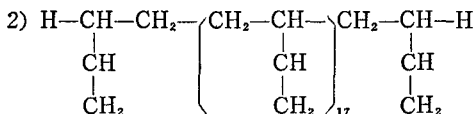
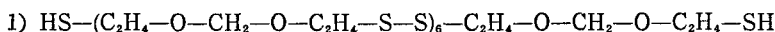
부하고 있던 ion性的 強한 Si—O 結合에 基因한 雙極子能率이 分子가 늘어남에 따라 나타나게 된다. 이와 같은 分子의 形狀의 變化와 雙極子能率의 增加가 높은 溫度에 있어서 粘度의 減少를 部分的으로 거부하게 된다. 그래서 polysiloxane은 보통 -50° 以下の 流動點이 나타나는 低溫에서도 流動性을 잃지 않고 液性을 維持하는 溫度範圍가 넓다. 또 이 流動點은 側鎖의 methyl基의 대신에 약간의 phenyl基를 導入하므로써 더욱 低下시킬수가 있다. 이와 같이 本質的으로 넓은 溫度範圍에서 液性은 維持하기 쉬운 性質은 液狀 polymer로서의 polysiloxane에 特異한 位置불입을 할수 있다고 보아도 좋을 것이다. dimethyl siloxane과 다른 液狀 polymer와의 分子量과 粘度와의 關係를 보면 다음 表과 같다.

表 6. 各種液狀 polymer의 分子量과 粘度

液狀 polymer	平均分子量	粘度(pc 25°C)
polysulfide ¹⁾	1,000	1,000
polybutadiene(B) ²⁾	1,000	5,000
polybutadiene(G) ³⁾	1,000	20,000
polybutadiene(C) ⁴⁾	1,000	90,000
dimethyl polysiloxane(S) ⁵⁾	1,000	10
dimethyl polysiloxane(R) ⁶⁾	1,000	30

Ⅲ. 液狀 silicone 고무—液狀 silicone polymer의 應用

末端反應液狀 silicone polymer는 oil, oil二次製品 varnish, 고무등의 各種 실리콘製品的 中間原料로서



主成分으로서 혹은 添加成分으로서 널리 이용되고 있으며 실리콘製品的 重要한 素材이다. 여기서는 그 가운데 最大의 應用例로서의 Room temperature vulcanizing silicone 고무에 대하여 略述하기로 한다. room temperature vulcanizing silicone 고무란 液狀 silicone polymer에 充填劑, 架橋劑등을 加하여 組立되는 室溫으로 加黃硬化하는 液狀고무이다. 一液形과 二液形으로 區別하여 취급하는 일이 많으므로 여기에 서도 그關係에 따르기로 한다.

1. 一液形 Room temperature Vulcanizing Silicone 고무

一液形 room temperature vulcanizing silicone 고무는 架橋劑를 含有하는 paste狀의 고무 compound로 水分의 作用으로 架橋反應을 일으켜 바로 全體가 고무彈性體로 變化한다. 그러기 때문에 tube나 cartridge 등의 密閉容器에 充填한 形으로 提供된다. 이 液形 room temperature vulcanizing silicone 고무는 接着性을 가지고 있기 때문에 接着劑나 sealant 등으로

表 7. RTV Silicon 고무用 充填劑

種 類	商 品 名	平均粒子徑(mμ)	表面積(m ² /g)	pH
煙霧質 Silica	Aerosil Cab-O-sil	8~20	130~400	3.4~4.5
Silica aerogel	Santocel CS	25~35	100~150	6~7
沈降性 silica	Hi-Sil X-303 Nipsil VN3	20~25	150~230	6~7
表面處理 silica	Aerosil R-972 Quso WR-50	10~25	100~250	—
珪 藻 土	Celite Dicalite	1,000~5,000	2~40	7~
石 英 粉 末	Min-U-Sil Crystalite	5,000~15,000	2~10	—
酸 化 티 탄	Titanox RA	100~10,000	~50	—
炭 酸 칼 습	Witcarb R	40~14,000	20~100	8~10

表 8. 一液形 RTV Silicon 고무의 架橋劑

架 橋 劑	構 造 式	例	應 用 되는 製 品 的 type
acetoxysilane	$R_nSi(O\overset{O}{\parallel}CCH_3)_{4-n}$	$CH_3Si(O\overset{O}{\parallel}CCH_3)_3, C_2H_5Si(O\overset{O}{\parallel}CCH_3)_3$	脫 酢 酸 形
alcohoxysilane	$R_nSi(OR')_{4-n}$	$CH_3Si(OCH_3)_3, C_6H_5Si(OCH_3)_3$	脫 알콜形
oximsilane	$R_nSi(ONC\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ R'' \end{matrix})_{4-n}$	$CH_3Si(ON=C\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix})_3$ $CH_3Si(ON=C\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix})_3$	脫 oxime形
aminosilane	$R_nSi(NR'_2)_{4-n}$	$CH_3Si(N\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C_4H_9 \end{matrix})_3$	脫 amine形
aminoxysilane	$R_nSi(ONR'\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ R'' \end{matrix})_{4-n}$	$CH_3Si(ON\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix})_3$	脫 hydroxylamine形
amid silane	$R_nSi(N\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C-CH_3 \\ \parallel \\ O \end{matrix})_{4-n}$	$CH_3Si[N(CH_3COCH_3)_3]$	脫 amide形

이용된다.

1) 組成과 加黃機構

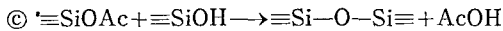
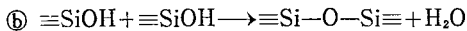
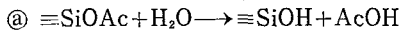
主成分은 末端反應性 polysiloxane, 充填劑, 架橋劑이다. 이 가운데 末端反應性 polysiloxane은 重合度 200~500 程度의 兩末端에 水酸基를 가진 dimethyl siloxane이 일반적으로 사용된다. 또 room temperature vulcanizing silicone 고무에 사용되는 여러가지의 充填劑는 表 7과 같으나 使用量은 補強실리카로 10~20部, 準補強性珪漢土, 石英粉의 경우는 40~60部이다.

架橋劑는 珪素原子에 3個 以上の 加水分解하기 쉬운 有機基를 가진 有機珪素化合物, 일반적인 monomethylsilyl誘導體이다. 여러가지의 것이 發表되어 있으나 현재 실제 使用되고 있는 것 들을 中心으로 代表的인 것 을 들면 다음 表 8과 같다.

이 이외에 2種의 官能基를 가진 silane(例 RSi(ON CR')₂(NR'')₂)이나 siloxane polymer의 形의 架橋劑도 이용되는 일이 있다.

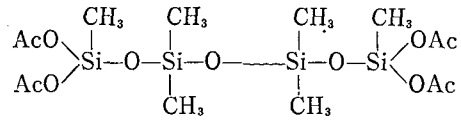
架橋劑와 silanol基와의 反應 즉 고무化의 反應은 다음과 같이 생각된다.

脫酢酸 type을 例로 들면



末端水酸基 dimethyl siloxane에 약간 過剩의 架橋劑 monomethyl triacetoxysilane을 混合하면 다음과 같은 형태의 液狀 polymer로 變化하고 無水의 상태로 安定하게 存在할 수 있다.

결국 이것이 密閉容器中에 축적되는 製品가운데의 液狀 polymer의 形이지만 空氣中에 押出되면 濕氣의 作



用으로 위에서 나타낸 反應을 일으켜 架橋하여 彈性體로 變化한다. 이러한 架橋反應은 無觸媒로도 일어나나 實用的인 見地에서 有機가스脂肪酸鹽, 티탄酸에스텔 등을 觸媒로 하여 添加한다.

2) 加黃速度

既히 記述한 바와 같이 一液形 room temperature vulcanizing silicone고무의 加黃은 空氣中의 濕氣에 依한 加水分解反應과 그에 이어 縮合反應에 依하여 일어나고 表面에서 차츰 內部로 고무化가 일어난다. 이와 같은 形의 加黃反應이 實用的인 速度로 進行하는 것은

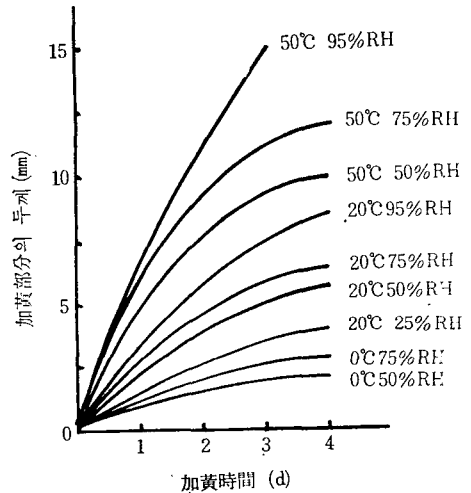


그림 4. 一液形 RTV(脫酢酸形)의 加黃速度

表 9. 一液形 RTV Silicone고무의 物性

	脫 酢 酸 形	脫oxime形	脫alcohol形	脫amine形	脫hydroxylamine形
長 點	強度, 接着性, 透明性 良好	냄새거의 無, 接着性 良好	無臭 腐蝕性 無	물탕등에 侵蝕無 接着 良好	高伸張, 低 modulus 引裂抵抗大
短 點	酢酸刺激臭, 金屬에 對한 腐蝕性	金屬에 對하여 약간 腐蝕性	加黃性에 약간 難點이 있음	amine의 異臭	二 液 性
比 重	1.05	1.05	1.04	1.05	1.30
硬 度	30	30	20	30	15
引張強度(kg/cm ²)	20	25	15	20	8
引裂強度(kg/cm)	8	8	6	8	6
體積固有抵抗(Ω-cm)	4.2×10 ¹⁴	4.9×10 ¹⁵	3.2×10 ¹⁵	2.8×10 ¹⁵	—
絕緣破壞強度 (KV/mm)	22	21	22	23	—
熱 傳 導 率 (cal/cm sec, °C)	2.5×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁴
伸 張 率(%)	400	400	300	300	1,000

silicone 고무의 透濕速度가 다른 有機고무나 樹脂등과 比較하여 數倍以上 크고 内部까지 물의 分子가 比較的 容易하게 스며들기 때문이다. 따라서 加黃速度는 接觸하는 外氣의 濕度와 溫度에 依存하는 것이 크다. 一例로서 酢酸 type의 加黃速度의 溫度, 濕度依存性을 보면 다음 그림 4와 같다.

加黃速度는 type이나 觸媒의 種類, 量등에 依해서 어느 程度의 調節이 可能하지만 대개 水蒸氣의 擴散速度가 일정하므로 type의 差는 별로 없는 것이 일반적이다.

3) 物 性

以上에서 記述하여온 room temperature vulcanizing silicone고무의 各 type의 特徵과 加黃後의 一般特性을 보면 表 9와 같다. 各 type 모두 流動(sag), 非流動(non-sag)의 2종이 있으며 用途에 따라서 나누어 사용된다. 또 有機溶媒에 溶解시켜 溶液으로서 coating, spray, 含浸등에 適合하도록 한 것도 있다. 色相 거의 모든 着色이 可能하나 標準品으로서 半透明, 白, 黑, 赤등이 製造되고 있다. 이 가운데 특히 建築用 sealant로서 開發된 脫hydroxylamine type에 대하여 引張强度和 伸張率의 關係를 보면 다음 그림 5와 같으며 넓은 伸張率의 範圍에서 引張應力이 매우 낮도록 品質設計 되어 있음을 알 수 있다. 建築用 sealant에 대하여는 彈性疲勞性의 見地에서 high modulus type이 우수하다고 하여 silicone고무의 본래의 特性이 重用된 時期도 있었으나 최근에는 high modulus type의 接着面에 미치는 영향때문에 오히려 low modulus type이 좋다고 하여 各社의 製品研究도 이 方向을 指向하고 있다.

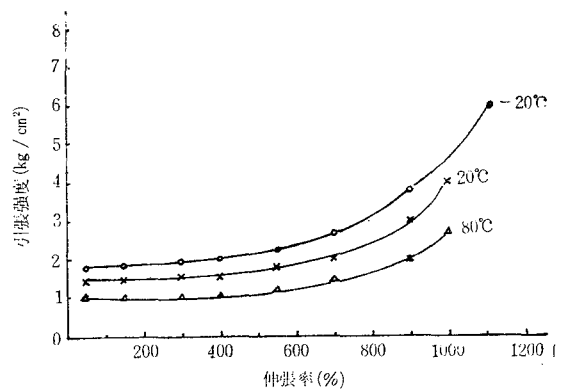


그림 5. 超低 modulus silicon sealant의 彈性變動

2. 二液形 Room Temperature Vulcanizing Silicone고무

二液形 RTV silicone고무는 일반적으로 液狀 또는 paste狀의 base compound와 catalyst의 두가지 液體의 상태로 供給되어 사용직전에 兩者를 混合하여 使用한다. 다만 附加反應 type의 一部에는 특수한 方法으로 觸媒를 不活性化하여 一液 type으로 한 比較的 低溫으로 加熱加黃되도록 연구한 것도 있다. 어떻게 하거나 加黃後에는 실리콘고무 일반의 特性을 가진 彈性體가 된다. 一液形과 달라져 일반적으로는 接着性을 나타내지 않으므로 珪즈기 母型用, 電氣絶緣用 充填劑로서 널리 이용되고 있다.

1) 組成과 加黃機構

二液型 RTV실리콘고무도 主要한 構成成分은 末端反應性 polysiloxane, 充填劑, 架橋劑 및 觸媒이다.

表 10. 二液形 RTV Silicone고무 必須成分의 組成

	1	2	3
base compound	反應性 polysiloxane, 架橋劑	反應性 polysiloxane	反應性 polysiloxane觸媒
Catalist	觸 媒	架橋劑, 觸媒	架橋劑
製品의 type	縮合形의 大部分	縮合形의 一部	附加形

表 11. 二液形 RTV Silicone고무의 加黃反應

反應의 種類	反 應 式	觸 媒
縮合反應	脫 alcohol 反應	錫化合物
	脫 水 反 應	amine, 第 4 級암모니움鹽
	脫 水 素 反 應	錫化合物
附 加 反 應	$\equiv\text{SiCH}=\text{CH}_2 + \text{HSi}\equiv \rightarrow \equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$	白金化合物

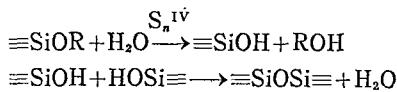
表 12. 加黃機構別로 본 二液形 RTV의 特徵

	縮 合 反 應	附 加 反 應
作業可能時間	一般的으로 짧음	比較的 긴
硬化時間,	觸媒添加量으로 調節, 溫度依存性은 적음	溫度依存性大, 加熱促進加能, 흐름作業向
硬化時의 副生物	물, 알콜, 水素 등의 發生 有	無
觸媒毒	無	黃, 燐, 窒素등을 含有하는 物質에 注意
電氣絶緣特性	加黃時 一時的으로 低下, 特別 厚形注型時注意	無
金屬의 腐蝕	一般的으로 있음, 防止策도 있음.	거의 無
線收縮率	0.1~0.8%	0.1% 以下
plastic과의 離形性	良好	약간 剝離가 어려움
自己消炎性	不良	良好
金屬酸化物의 還元性	無	危險性 있음

이 가운데 특히 反應에 關한 三成分은 表 10과 같은구성으로 二液形으로 분리되어 있다.

二液形 RTV실리콘고무로서 현재 實用化 되고 있는 加黃反應을 整理하면 表 11과 같다.

縮合反應type 가운데 代表的인 脫알콜反應은 silanol基와 alcoxy基의 사이에서 錫化合物 觸媒에 依해서 加速되어 進行되는데 一液形 RTV고무의 경우와 마찬가지로 물의 存在를 必要로 하고 空氣中の 濕氣를 利用하여 表面으로 부터 加黃고무화 한다. 결국 脫알콜 縮合反應은 다음의 2段階를 거쳐 進行한다는 것을 나타내고 있다.



이 때문에 미리 觸媒系에 물을 添加하여 加黃反應이 表面과 內部가 同時에 均一하게 進行하는 深部加黃 type(thick section cure)이 개발되고 있다.

한편 附加反應 type은 本質的으로 深部加黃 type이고 反應副生物도 없으며 一般적으로 耐熱性이나 電氣特性面에서 縮合反應 type 보다 우수하며 電氣絶緣用

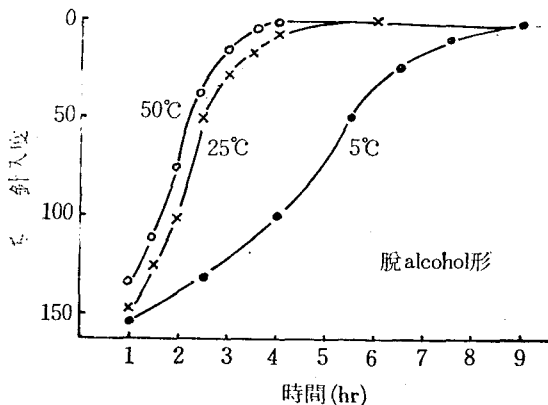


그림 6. 溫度와 加黃速度(縮合反應形)

으로 적합하지만 附加反應 觸媒의 白金化合物이 黃이나 燐등을 含有한 物質에서 毒을 입어 觸媒活性을 잃거나 경우에 따라서는 加黃反應이 阻害된다고 하는 難點도 있다. 兩加黃形의 長點과 短點을 들면 表 12와 같다.

2) 加黃速度

脫알콜 縮合反應 type을 附加反應 type에 대하여 加黃速度의 溫度依存性을 보면 그림 6 및 그림 7과 같다.

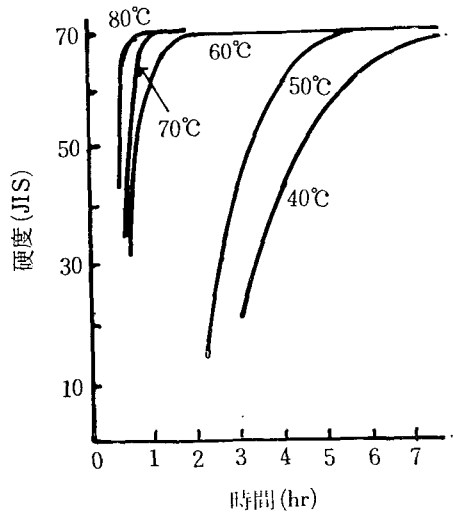


그림 7. 溫度와 加黃速度(附加反應形)

3) 物性

二液形 RTV실리콘고무에는 液狀으로 부터 paste狀, putty狀 까지 매우 광범한 製品形態가 있으며 加黃後의 物性도 硬度, 強度, 伸張率등 선택의 범위가 넓다. 특수한 것으로서 導電性고무나 發泡體外에 최근에는 接着性을 가진 type의 開發도 進行되고 있다. 이들 고무 物性의 概要를 들면 表 13과 같다. 또 二液

表 13. 二液形 RTV Silicone고무의 一般物性

	縮 合 形			附 加 形		
	低粘度品	一 般 用	高強度品	透 明 品	一 般 用	高強度品
比 重	1.1~1.3	1.2~1.5	1.1	1.0	1.2~1.5	1.1~1.5
硬 度	20~40	40~60	30~45	20~50	40~70	40~80
伸 張 率(%)	150~250	100~150	300~350	70~120	50~300	80~350
引 張 強 度(kg/cm ²)	20~30	30~50	30~60	~50	20~55	40~80
引 裂 強 度(kg/cm)	3~5	6~8	15~20	—	6~8	10~20
體積固有抵抗(Ω-cm)		10 ¹⁴ ~10 ¹⁵			10 ¹⁴ ~10 ¹⁶	
絶緣破壞의 強度(KV/mm)		20~30			20~30	
熱傳導率(cal/cm, sec, °C)		4~6×10 ⁻⁴			4~7×10 ⁻⁴	
線收縮率(%)		0.2~0.5			0~0.2	

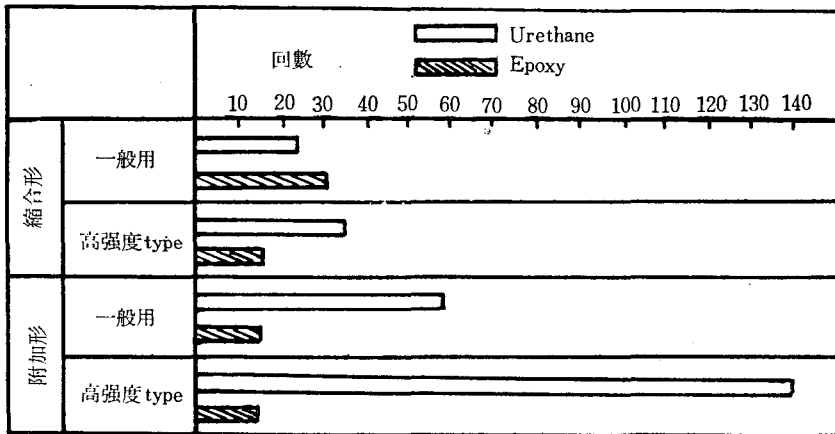


그림 8. 二液形 RTV Silicone고무의 plastic mold 回數

形 RTV고무의 用途 가운데 電氣絶緣用과 더불어 重要한 型뜨기 母型用에 對하여 그 性能의 一例를 들면 그림 8과 같다. 高強度고무의 開發로 urethane에 對한 型뜨기 性能은 比약적으로 向上한 것을 알 수 있다

3. Room Temperature Vulcanizing Silicone고무의 用途

一液形 RTV silicone고무는 silicone가운데에서[비교적 새로히 開發된 製品이지만 使用의 편리도와 바란스가 잡힌 性能이 評價된 用途가 急速히 넓어졌다. 현재 品種도 매우 많고 그들의 應用에 대한 모든것을 망라할수 없으므로 간단히 개요만을 記述하기로 한다.

一液形 RTV실리콘고무

電氣通信關係 :

電氣機器레이드線, 텔레비존브라운管, 各種計器類, 레이더導波管, 投光器등의 絶緣 seal.

輸送機器關係 :

航空機, 船舶, 車輛, 自動車등의 창틀, parts duct, 코일등의 防水氣密 絶緣 seal.

建築關係 :

커튼월파넬, 샷수, 유리의 joint seal, 浴槽, 타일썬일, 水槽썬일,

二液形 RTV실리콘고무

電氣絶緣關係 :

텔레비존후라이팩트렌스, 高壓整流回路의 絶緣難燃化處理, 車輛, 船舶등의 電氣系統 氣密 seal, 碼子類의 鹽塵害防止, 트랜지스터, 다이오드, IC 등의 junction coating.

型뜨기 母型關係 :

플라스틱단추, 家具, 裝飾品の 型뜨기, 古美術, 유적등의 復元, 鹽化비닐레저의 高周波成形, 라미레이트롤, 엔보스롤, 트랜지스터, 다이오드, IC 등의 樹脂封止母型, 齒科印象材, 鑑識用.

IV. 化學的인 觀察에 의한 polyurethane elastomer

Polyurethane elastomer의 加工은 1 shot 法으로

sealant 등은 각각의 用途에 따른 成形法, 施工法을 취하는데 어느 것이나 液狀고무系 PU라 할수 있다. polyurethane의 市場性으로 보았을 때 防水材, 床材 등은 大量 生産되고 있으며 또 注型 PUE로도 發泡PUE는 구두창, 車輛바퀴, 衝擊吸收材料로서, 非發泡PUE보다도 生産量이 많고 어쨌든 市場에서 重要한 地位를 占하고 있다.

注型法에서 가장 典型的인 方法은 常壓注型法이고 기타 注型壓縮法, transfer成形, 液狀射出注型, 回轉注型, 遠心注型, 眞空注型등이 採擇되고 있다.

2. 注 型

注型法에 依한 加工法은 使用原材料의 配合, 成形製品의 物性등에 따라 다르지만 그림 10(a),(b),(c)와 같이 prepolymer法 또는 one shot法에 따른다.

Ⅵ. 구두창에의 應用

1. 구두창으로서의 發泡 PUE

여기에서는 구두창류의 加工法에 對하여 기술코자한다.

Polyurethane의 구두창류는 1968年頃부터 그 成形加工이 시철되었으나 구두에 流行性이 重要視되기 시작한 1972年경 부터 世界的인 붐을 일으키고 특히 淑女들의 유행의 변천에 따라 구두의 유행성은 점점 重視되어 오늘날도 매력있는 製品으로 市場성을 가지고 있다. 구두창류로서 신사화, 숙녀화, 샌들, 안전구두 이외에 특수구두로서 골프화, 스키화, 승마화, 각종 운동화등을 들수 있으나 스키화, 골프화, 특수신사화등은 注型에 의하지 않고 熱可塑性 PUE의 射出成形에 의해서 만들어지는 경우도 있으나 大別하여 outsole과 insole로 나눌수 있다. insole은 숙녀화, 샌들등과같이 動的 強度가 별로 요구되지 않는 분야에 그리고 outsole은 신사화, 운동화, 안전구두등 주로 男子用品으로서 動的인 強度를 要求하는 製品의 分野에 사용된다. 이들의 成形法은 液狀注型 elastomer와 PUfoam의 成形法중 어느 영역의 것인가는 완전한 구별을 하기는 어렵고 오히려 使用하는 原材料는 insole 用品과 PU foam이 유사하고 outsole은 PUE分野의 注型 PUE와 同類라 할수 있다. 어느것이든 외관상 cell구조는 PU foam을 macro cell이라 한다면 구두창용은 micro cell polyurethane으로서 치밀한 구조를 가지고 있다.

2. 구두창에 使用되는 原材料와 成形法

사용되는 原材料 및 그들의 system原液은 구두창의

形狀, 디자인, 型材質 및 그 溫度, 成形用 發泡機의 性能, system 原液의 混合吐出液의 over pack率등에 따라 일괄하여 말할 수 없으나 기본적으로는 insole은 out sole만큼의 強度物性を 필요로 하지 않으므로 일반적인 adipate系 polyester類, 高彈性 PU foam등에 사용되는 chiped polyether을 base로 하는 blend polyether을 사용하고 NCO源으로서 polyol의 종류에 따라 純 MDI, 液體 MDI(例 미리오네이트 MTL) C-MDI 또는 이들의 混合體를 사용하고, insole에서는 低溫脆化點, 屈曲性등에 充分히 배려한 混合 adipate系 polyester, lactonpolyester, PTG 등이 사용되고 NCO源으로는 純MDI, 液體MDI 또는 이들의 混合體가 사용된다.

鎖延長劑로서는 glycol類, diamine化合物등이 사용되는데 polyol의 선택조건등에 따라 이들 鎖延長劑는 달라진다. 보통 이들 原材料는 일반적인 polyurethane foam과 마찬가지로 주로 2成分系 시스템原液에 調整되고 물 또는 R-11, 整泡劑, 鎖延長劑, 顔料등은 polyol쪽에 혼합된다.

Prepolymer法에서는 일반적으로 Quasi polymer로서 調整되고 있다. 이들의 配合劑, 成形條件, 成形品の 物性例들을 들면 다음 表 16 및 表 17과 같다. 그리고 그림 11은 insole과 outsole의 成形法을 나타낸 것으로서 polyurethane foam의 型成形法과 비슷한 方法을 採用하면 된다.

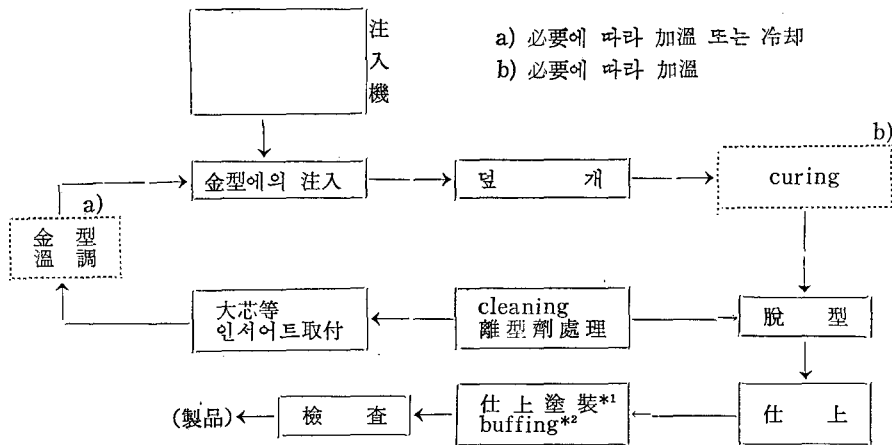
發泡機는 高壓系나 低壓系の 어느 것이든 使用되고

表 16. Insole用 原液의 性狀과 配合 및 成形品の 物性

原液 system의 性狀		
商品名	性狀	
	外 觀	粘度(cps), 20°/30°C
sunfoam RC-209	無色透明液狀	2380/1097
sunfoam IC-303	淡黃色液狀	570/215
原液配合과 成形條件		
項 目	配合 및 成形條件	
sunfoam RC-209	100PbW(resin系)(液溫 25~30°C)	
sunfoam IC-303	67PbW(NCO系)(液溫 25~30°C)	
型 溫 度	40~45°	
離 型 時 間	8min	
成形品の core物性例		
密 度(g/m³)	0.21	
引 張 強 度(kg/cm²)	11.5	
伸 張 率(%)	20	
20%壓縮強度(kg/cm²)	8.5	

表 17. Outsole用 原液의 性狀, 配合 및 成形品의 物性

性 狀	商 品 名	트 라 루(商 品 名)				
		prepolymer		硬 化 劑		
		F-1000	F-2700	H-8500	H-9500	H-1050
粘 度(cps/40°C)		320~450	550~650	900~1200	900~1.200	450~550
比 重(g/cm³/40°C)		1.190	1.191	1.165	1.126	1.127
保 存 安 定 性(20°C)		6개월	6개월	6개월	6개월	6개월
system名		F-1000/H-1050	F-2700/H-8500	F-2700/H-9500		
使用條件						
混 合 比(PbW)		95/100	112/100	107/100		
使用適液溫(°C)		40	40	40		
型 溫 度(°C)		40	40	40		
Cream time(sec)		14	11	13		
tack free tim(min-sec)		3-	1~30	1~30		
離 型 時 間(min-sec)		10-	3~30	3-		
成 形 品 的 物 性	密 度(g/m³)	0.85	0.64	0.63		
	硬 度(JIS-C)	80/89	86/74	86/76		
	M ₁₀₀	34	24	25		
	M ₂₀₀	45	34	36		
	引張強度(kg/cm²)	115	71	74		
	伸 張 率(%)	460	450	410		
	引裂強度(kg/cm)	60	38	38		
	屈 曲 性(Demattia)	30萬OK	30萬OK	30萬OK		
	摩 耗 性(Williams)	0.012	0.015	0.013		



*1 : outsole
*2 : insole

그림 11. Outsole과 Insole의 成形 工程圖

있으나 이들機種에 따라서는 金型 및 그 溫度, 液溫, 配合등도 달라지는데 不適合한 發泡機에서는 우수한 原液시스템으로도 充分한 性能을 가진 화류성형이 안 될뿐 아니라 不良率의 發生이 많아진다.

金型도 중요한 문제로서 溫度調整이 容易한 混合吐 出液의 흐름追從性이 좋고 脫型이 容易하며 스크랩이

발생되지 않고 인서어트取付位가 固定되도록 設計된것 이 좋다. 金型的 온도가 너무 높으면 表面의 스킨층이 얇고 表面에 핀홀이 생기기 쉬우며 液反應이 빠르고 새어나오기 쉽다. 또 너무 낮으면 反應이 不充分하게 되어 二次發泡가 일어나기 쉽고 흐름이 나빠져 스킨층 이 두텁게 되기 쉽다.

VII. 其他材料에의 應用

Polyurethane液狀 elastomer系의 應用 用途로서 널리 無機系 骨材등의 바인더, 床材, 그라프트材, 防水材, 실란트등에 널리 사용되고 사용되는 시스템原液은 室溫에서 溶媒등의 揮發成分을 함유치 않은(특수한 경우에는 溶媒調整)液體를 室溫에서 硬化 시키는데 착안한 設計가 이루어지고 있으며 成形施工性이 좋고 또 表 18의 床材物性등과 같이 우수한 材料이다.

여기에 使用되는 原材料와 그 配合設計는 用途나 目的에 따라 차이가 있으나 일반적으로 表 19에서 보는 바와 같이 나타낼 수 있다.

長點으로서 可塑劑, 添加劑, 安定劑, 充填劑, 觸媒 polyol의 선택등이 다른 polyurethane의 配合設計와 약간 달라 NCO源으로서는 靚급상 용이한 液體 MDI (미리오네이트 MTL등) 혹은 C-MDI등이 좋다. 특히 polyol과 NCO成分의 相溶性이 문제가 되는 일이 있으나 이들의 相溶性은 polyol의 종류에 따라서는 表 20에서 보는 바와 같이 나쁜 경우도 있으며 때로는 原材

表 18. 高 分 子 系 床 材 性 能

性 能	工 法 材 料	濕式工法 (coating)				乾 式 工 法	
		epoxy	polyurethane	polyester	酢酸vinyl	鹽化비닐 타일	리노리움 시이트
物 性	耐 摩 耗 性	◎	◎	○	△	○	○
	耐 衝 擊 性	○	◎	○	○	○	○
	패 임 性	○	◎	○	△	○	○
	彈 性	△	◎	△	△	△	○
	收 縮 性	○	○	○	△	△	△
耐 久 性	耐 候 性	◎	◎	◎	△	△	△
	耐 熱 性	◎	○	○	△	△	△
	耐 水 性	◎	◎	◎	△	○	○
	耐 藥 品 性	◎	◎	◎	△	○	△
	耐 炎 性	○	○	○	○	○	○
可 使 特 性	非 slip 性	○	◎	○	○	△	○
	色 感	○	○	◎	◎	◎	○
	污 染 性	◎	◎	◎	○	○	△
經 濟 性	코 스투 性	△	△	○	○	◎	○
	施 工 性	○	○	○	○	◎	○

◎ : 優, ○ : 良, △ : 약간 良好

表 19. Polyurethane coating 床材, 防水材, Sealant等的 基本配合

Isocyanate 成分系
A. Polyisocyanate T-80, 液體 MDI, CMDI 등
B. Polyol PPG 또는 chiped polyether로 MW400~6,000(官能基數는 2~4 또는 6) 分子末端은 NCO의 Prepolymer 또는 A단
Polyol 成分系
Polyether polyol, 피마자油, polymer polyol, polyamine.
充填劑 : 탈크, 탄산칼슘, 시리카, 카이본 블랙, 바라이타 크레이, 砂, 고무질, 시멘트類.
可塑劑 : 에스테르類, 타르, 크시렌樹脂
添加劑 : 모레쿠라시브劑, 脫泡劑, 레베링劑, 착색제등(특수한 경우에는 용제)
安定劑 : 산화방지제, 자외선방지제, 가수분해방지제
觸 媒 : 아민系, 유기금속系

表 20. Polyisocyanats와 Conventional polyol의 相溶性

Polyol	官能基數	相 溶 性	硬 度(Shore D)			註
			25°C	70°C	120°C	
MW 200*1	2	◎	88	86	75	
MW 400*1	2	◎	81	25	23	
MW 1000*1	2	△	13	—	—	沈澱 發生
MW 2000*1	2	×	3	—	—	
MW 200*2	2	○~◎	86	82	40	分散狀 反應 速
MW 400*2	2	○	35	—	—	
MW 1000*2	2	△	—	—	—	沈澱 發生
MW 250*3	3	◎	91	88	85	反應 速
MW 400*3	3	○~◎	88	85	77	
MW 600*3	3	◎	86	50	27	
MW 1000*3	3	△	—	—	—	沈澱 發生
MW 3000*3	3	×	—	—	—	沈澱 發生
MW 400*4	3	◎	88	86	80	反應 速
MW 700*4	3	◎	84	50	30	沈澱 發生
구오드로루*6	4	◎	—	—	—	反應 極히 速
MW 600*5	6	◎	90	88	83	

*1 : propylene系, *2 : ethylene系 *3 : glycerine系 *4 : TMP系 *5 : sorbitol系 *6 : amine系
 註) NCO/OH=1, 混合時間 30秒에서의 相溶性의 性狀 및 硬化後의 硬도를 나타낸 것임.

料的 配合, 成分液의 混合法, NCO/OH 등에 따라 달라진다. 이와 같은 點들을 충분히 고려하여 blend polyol, 變性 polyol, polymer polyol, 피마자油變性 polyol, butadiene系 polyol등에 눈을 돌리기 쉬워진다.

1. Polyurethane Sealant

一成分系 또는 二成分系의 液狀加工性 polyurethane 을 사용한 것으로서 一成分系는 加熱硬化 또는 濕分硬化形이고 二成分系는 polyol, NCO 化合物과의 反應型形式을 취하고 있어 어느것이나 彈性 sealant로서 基材와의 接着性, 耐候性, 耐摩耗性, 耐藥品性이 우수하고 壓縮力에 대한 回復性이 매우 좋다.

一成分系의 것은 表21의 配合例에서 보는 바와 같이 blend polyol을 base로 하고 TDI 또는 MDI, C-MDI로 prepolymer化하고 末端 NCO%는 2~7정도(理論值)로 設計되어 顏料, 充填劑, 添加劑, 觸媒등을 加하는데 이들의 處理法이 技術의 要點으로 sealant 製造上의 point가 된다. 濕分硬化型은 施工할때 sealant의 表面積에 대하여 體積이 큰것 결국 두께가 두꺼운 것은 硬化乾燥하는데 時間을 要하고 특히 시공후 sealant 芯部의 硬化가 매우 늦어진다.

二成分系 sealant에서는 -NCO/-OH의 反應에 의하여 硬化하는 것으로서 二液混合後의 pot life가 있

表 21-1. 一成分系 Polyurethane sealant의 配合例

原 材 料	配合(PbW)
Polypropylene glycol MW 2000	43.6
rutile形 titan white	5.9
酸化亞鉛	1.4
탈 크	21.6
脫水用 톨루엔	(4.0)
TDI-80	7.6
polypropylene tolyol MW 4100	14.5
스타너스옥토에이트	0.013
酸化防止劑	0.066
mineral spirit	5.0
1, 2, 4-trimethyl piperazine	

(註) 위쪽 材料를 脫水하고 反應시켜 prepolymer 를 合成하고 아래쪽 材料를 加하여 70~90°C로 反應處理後成分系製品으로 한다. 遊離 TDI가 0.5% 以上 있는 것은 成形 施工時에 그 蒸氣毒性에 對하여 注意할것.

으나 硬化乾燥速度는 配合에 따라 調整되고 분위기에 따른 영향을 잘 받지 않는다. 表 22에 二成分系의 配合例를, 表24에 MDI系 二成分系 폴리우레탄-타아르 시이란트의 性狀, 物性등을 나타냈으나 배합의 조정에 따라 防水材나 바인더에 應用할 수 있는 것이 可能한

表 21-2. 一成分系 polyurethane sealant의 配合例

原 材 料	配合(P,W)
Urethane prepolymer*1	100
탈 크	40
酸化 티 탄	20
bentonite	8
酸化 防止 劑	0.45
아 민 系 觸 媒	0.05
可 塑 劑	9.5

*1: MW2000, MW5400의 PPG 混合物 1.5mol과 T-80 3.0mol을 N₂ 氣中에서 70~80°C反應(2~3hr)하여 合成한다.
遊離 TDI 0.5%以上인것은 成形施工時에 그 蒸氣毒性에 對하여 注意할것.

것은 말할것도 없거니와 耐候性, 經濟性들이 우수하다.

TDI系의 prepolymer型의 것은 遊離TDI含量이 많은 것은 取扱上 충분한 注意를 要한다.

타르添加型의 것은 타아르水分, 그 反應性등에 대하여 미리 체크한 것을 사용하지 않으면 핀홀의 發生 될

表 22. 二成分形 polyurethane sealant의 配合例

原 材 料	配合(P,W)
polyoxypropylene glycol MW1010	30
polypropylene glycol MW3025	10
主 劑 glycerine형 polyether MW 3030	10
스타너스옥토에이트	0.4
구산알루미늄크레이(φ2.5μ)	45
硬化劑 C-MDI(70%MDI)	11.5

化(prepolymer時에)등의 트라블을 유발하는 경우가 있다.

2. Resin Concrete

일반적으로 portland cement 대신에 液狀폴리우레탄을 結合材로하여 骨材와 混練한 다음 硬化시킨것으로서 充填되는 骨材의 種類에 따라 床材, 防水材, 바인더, 防蝕라이닝, 寒冷地의 콘크리트 仕上에 적합하며 서로서로의 用途와 目的에 따라 사용하는 原材料의 配合, 骨材等의 充填方法을 調整하여 system 原液을 만든다.

表 23. 二成分形 타아르 우레탄 시이란트 配合과 性狀, 物性

商 品 名		미리오네이트 SA3001	미리오네이트 SA3502	미리오네이트 SA4002
配 合	Urethane prepolymer (主劑) 微黃色粘稠液體	미리오네이트 SA300	미리오네이트 SA350	미리오네이트 SA400
	硬 化 劑	SA 타아르 1號 黑色 paste	SA 타아르 2號 黑色 paste	SA 타아르 2號 黑色 paste
	混 合 比	主劑/硬化劑=1/1	主劑/硬化劑=1/1	主劑/硬化劑=1/1
混合後의 粘度變化	5min(單位 100cps/25°)	175	100	41
	15min(")	320	276	47
	25min(")	810	700	63.5
	30min(")	1,620	1,100	76
gel 化時間 (min)		c/a50~55	c/a 60	c/a 120
Xylene 配合時의 gel化時間(min)		—	120	—
物 性 [硬化, 20°C, 28d]	M ₁₀₀ (kg/cm ²)	7	4	5
	引張強度(kg/cm ²)	30	20	36
	伸 張 率(%)	65	650	1100
	硬 度(JIS 스프링)	35	20	38
[硬化 20°C, 8d後 · W-O-M 300hr]	引張強度(kg/cm ²)	40	32	44
	伸 張 率(%)	450	550	800
	硬 度(JIS 스프링)	60	46	53
接着性(20°C, 1個月) (압스러, 1/2"×1/2" ×2", 인장속도 4.25cm/min)	接 着 力(kg/cm ²)	11.3	10.6	12.0
	伸 張 率(%)	130	270	350

利點으로서는 일반적으로 물을 사용하지 않기 때문에 硬化時間의 control은 觸媒에 依하므로 土木建築材料 이외에 車輛, 船舶, 電氣部品등에 사용할 수 있다.

문제는 最適密度에의 施工과 成形品을 얻기 위한 骨材등의 選擇, 最適強度를 얻을수 있는 結合材의 調整, 비히클成分과 充填 되는 骨材와의 最適配合등 polyurethane resin concrete 特有的 調整이 必要하게 된다 骨材로서 無機質을 사용하였을 때의 配合例를 들면 表 24와 같으며 resin concrete의 平均物性을 들면 表 25와 같으나 表 26과 같은 無機質骨材를 사용하던 그들의 添加量에 따라서 얻어지는 콘크리트의 物性이 變化할뿐 아니라 그들의 施工性도 달라진다. 結合材의 所要量은 다음式과 같이 구할수 있다.

$$Q = 3\delta\rho/D \times r_2/r_1$$

Q: 레진콘크리트 體積當의 結合材所要量 kg/m³

δ: 結合材의 두께 cm

ρ: 結合材의 比重 g/cm³

D: 骨材의 平均直徑 cm

r₁: 骨材의 比重

r₂: 骨材의 容量 kg/m³

表 24. Resin concrete의 配合例

材	料	PbW	
미리오네이트 CA100*		1	20
미리오네이트 硬化劑*		2	
川 砂	利 φ5~20mm	45	80
川 砂	φ5~1.2mm	15	
川 砂	φ1.2mm	20	

*: 保土谷化學品

表 26. Resin concrete에 있어서 砂의 添加量과 作業性, 屈曲強度

미리오네이트 CA100/CA-1 = 1/2/砂*(PbW)	1/1	1/2	1/3	1/4	100% vehicle
屈曲強度(kg/cm ²)	410	409	410	393	600
作業性	◎	○	△	×	
表面 레진	光澤有	光澤有	光澤有	光澤無	光澤無

*: φ0.1~0.35mm

◎: 優, ○: 良, △: 약간 良, ×: 可

表 27. Resin concrete에 있어서 砂의 粒度和 屈曲強度(kg/cm²)

砂 粒 度(φmm)	(미리오네이트 CA100/A-1=1/2)/砂(P ₀ W)				
	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5
0.35~0.66	473	451	435	425	393
0.8~1.2	525	405	401	351	326
1.2~2.0	502	398	332	—	—
神宮砂 6號	405	400	400	415	—

表 25. Resin concrete의 平均物性*

屈曲強度(kg/cm ²)	530以上
壓縮強度(kg/cm ²)	1000以上
引張強度(kg/cm ²)	33.5以上
Rockwell 硬度(ASTM-789)	L-65.1
Charpy 衝擊試驗(kg·cm/cm ²)	3.54
Akron 摩耗率 %(BS-1814)	2.35
比 重	2.09

*: 미리오네이트 CA100/CA-1 system에 의함

Resin concrete에 사용되는 모래의 粒度에 依한 콘크리트의 物性(屈曲強度)을 들면 表 27과 같다. 이들 物性は 단지 모래의 粒度뿐 아니라 모래의 品質에도 多少의 影響이 있다.

3. Polyurethane床材

Polyurethane coating 床材는 彈性있는 床材用 system原液을 現場施工에 依하여 seamless로 coating 하여 만들고 塗裝面이 平滑하고 美麗하며 耐摩耗性 耐水性, 耐候性, 耐藥品性이 풍부하고 nonsleep性등이 우수한 長點을 가지고 있다.

일반적으로 現場施行되는 경우가 많으며 施行性에 맞도록 使用 system原液의 反應調整을 必要로 하나 어느것이나 室溫 혹은 -10°C 정도의 低溫에서도 硬化反應에 의하여 床材로 仕上할수 있으며 그 기본적인 配合는 表 19와 같은 組成이 사용되고 있다.

一成成分濕分硬化型은 原液의 貯藏安定性 혹은 濕分의 狀態에 의하여 얻어지는 塗膜의 物性이 다르고 二成分系의 것은 現場作業이 용이하다. 施行할때에 다른 物性を 가진 床材組成材料를 여러종 檢치므로써 複合

表 28. 床材의 物性

項 目	Sheet物性 (RT, 7d, aging)	耐熱性 (70°C, 7d)	耐水性 (40°C, 7d)	耐候性 W-O-M 1000hr
硬 度(Shore A)	90	95	85	90
M ₁₀₀	62	110	56	68
M ₃₀₀	104	—	96	110
引張強度(kg/cm ²)	110	160	102	113
伸張率(%)	320	280	320	310
耐摩耗性*1	184	—	—	—
引裂強度(kg/cm)	45	66	40	—

*1 : mg/1000回, 摩耗輪 H-22, 荷重 1000g

物性を 얻을 수 있다.

表 28은 床材로서 施行된 陸上競技場, 코트등의 床材物性 例이고 그림 12는 施工例로서 polyurethane 全天候形 鋪補材敷設斷面例를 나타낸 것이다.

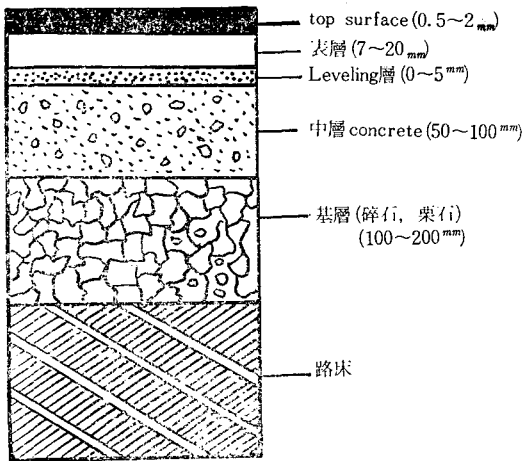


그림 12. Polyurethane全天候形 鋪裝材敷設斷面模形圖

床材는 施工時의 混合이나 塗布時의 空氣流入에 의한 表面의 不均一性을 카버하거나 혹은 表面의 滑性防止處理, 汚染防止등을 위하여 top coating이 사용된다.

미끄럼防止處理, 步行, 車輛통과에 의한 소음방지에 는 表面層에 filler로서 廢고무로 粉碎하여 充填하는 工法이 採用되는 경우도 있다.

Polyurethane床材의 用途는 大別하여 딱딱하고 伸張率이 약간 낮은 床材와 彈性床材分野로 나누어지는데 前者는 作業頻度나 步行性등을 고려하여 맨션의 복도, 工場, 研究所등의 作業場의 床등이 主體이고 일반적으로 學校施設, 病院, 體育館등의 床材 이외에 屋上 스포츠場的 床, 골프장內외의 床外에 屋上緩衝性床面,

全天候形鋪裝材로서 착안하여 경기장이나 테니스코트 등에 사용되고 있으며 이들의 將來性은 매우 밝은 편이다.

그러나 現在로서는 다음과 같은 長短點도 있어 앞으로 技術開發에 期待되는 바가 크다.

長點으로 생각되는 點

- 1) Seamless로 施行할수 있어 剝離나 파손이 잘 일어나지 않는다.
- 2) 耐摩耗性이나 耐衝擊性등의 物性이 우수하고 酸, 알칼리, 油, 溶劑등의 耐化學藥品性이 좋다.
- 3) 現場施行形의 液狀原液을 사용하므로 복잡한형상의 施工이 용이하다.
- 4) 密度가 적고 輕量化가 좋다.
- 5) 着色이 자유롭고 디자인성이 풍부하고 材料自身의 接着性이 좋고 透水, 吸水性이 없다.
- 6) 仕上床의 두께를 自由로 調整할 수 있고 일반적으로 平滑하게 끝손질 할 수 있다.
- 7) 伸張, 彈性등은 材料의 선택으로 比較的 바꾸기 쉽다.

缺點으로 생각되는 點

- 1) 材料나 配合에 따라서 갈라짐, 龜裂, 收縮등을 일으키는 수가 있다.
- 2) 化學反應에 의하여 硬化되므로 作業時間의 制約을 받는다.
- 3) 施工時의 築造코스트는 自然土나 人工土등에 比하여 高價이고 補修가 어렵다.
- 4) 床材에의 施工應用이 시작된 이래 얼마되지 않아 床材로서의 實績 특히 耐久性에 대하여는 더욱 쌓아올릴 필요가 있다.

VIII. 結 言

以上에서 液狀실리콘고무와 폴리우레탄고무에 대하여

여기 記述하였으나 이들은 實用化되거나 比較的 얼마 되지 않으므로 應用上的 技術적인 管理에 대하여 충분히 留意할 必要가 있으며 또 市場에서도 새로운 재료로서 앞으로의 전망이 밝을 것이라는 이점을 가지고 있을뿐 이므로 使用者들이 신뢰할수 있는 技術측적은 물론 실적을 위주로하는 技術개발이 더욱 요망되고 있는 실정이라 하겠다.

끝으로 여러가지 不充分 하나나 讀者 여러분께 多少 하나 參考가 되기를 期待하는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) 和田 正 : 日本ゴム協會誌, 48, 295(1975)
- 2) 岩田敬治 : 日本ゴム協會誌, 48, 304(1975)
- 3) 和田 正 著 : 合成ゴム加工技術全書[11] p.195(1974)
- 4) 坂田 年 著 : 合成ゴム加工技術全書[10] p. 11(1973)
- 5) 岩田敬治 : 日本ゴム協會誌, 48, 73(1975)
- 6) 井本喜藏 : 日本ゴム協會誌, 45, 486(1972)

< 토막 소식 >

劃期的인 粉末고무 “Norsorex” 登場

프랑스의 CdF Chimie社가 開發한 “Norsorex”라고 불리는 elastomer는 American Cyanamid社가 導入契約을 締結하여 美國에서의 企業化에 着手하였고, 日本에서는 日本 Zeon社가 導入에 着手하였는데 美國의 Rubber World誌(March, 1978, 25~30p)에 依하면 從來의 合成고무, 天然고무를 上廻하는 良好한 加工特性을 갖고 있고 여러가지 配合材料의 添加도 容易하다고 하는 粉末고무로서 同誌의 記事에 따라 그 概要를 紹介한다.

“Norsorex”는 에틸렌과 시크로펜타디엔의 디일스 알더 縮合에 依한 놀보오넨모노머를 開環重合한 폴리놀보오넨으로 그라스轉移溫度(Tg)는 (+)35°C이지만 프로세스油 또는 에스테르可塑劑를 配合하면 (-)60°C로 되어 良好한 低溫特性을 갖는 엘라스토머가 된다.

市販되는 形狀은 粉末, 마스터뱃치, 微粉末의 3 type으로 用途에 따라 選擇할 수 있다.

粉末狀의 境遇는 可塑劑의 type 및 量의 增減에 따라 廣範圍한 고무性狀을 얻을 수 있다. 例컨데 少量의 에스테르 可塑劑를 使用하면 良好한 低溫柔軟性을 얻을 수 있고, 아로마딕油를 使用하면 良好한 機械特性을 保持한 그재료의 配合이 可能하다고 한다.

一般의인 目的에 使用하는 마스터뱃치의 경우는 非汚染性的인 나프텐系 기름을 150phr程度 使用한다. 또 低硬度的인 Compound를 얻기 위하여는 이 마스터

뱃치의 段階를 거쳐야 한다.

微粉末은 오픈밀에서 加工할 수 있고 押出成形 또는 射出成形도 可能하다. “Norsorex” compound의 加黃은 從來의 黃加黃이나 有機過酸化物加黃시스템으로 行할 수 있다.

一般의인 黃加黃의 경우에는 黃 1.50, 促進劑 5.00, 酸化亞鉛 5.00, 스테아르酸 100의 配合이 勸奨되어 있고 金型溫度는 160°C,

有機過酸化物加黃의 경우에는 例컨데 디크릴펠옥시드 (40%) 6.50, 過酸化亞鉛 5.00, 스테아르酸 0.50으로 좋은 結果가 얻어진다. 또 有機過酸化物加黃에서는 永久 壓縮縮음이 改善된다.

그 外의 加黃法으로서는 마이크로波加黃도 可能하고 配合例로서는 過酸化亞鉛 5.00, 스테아르酸 1.00, 黃 1.00 Tellac 1.00, DOTG 0.50, NA-22 0.50, CY ZATE M2.00, MBT 2.00 等이다.

大體로 “Norsorex” compound는 加工性이 좋고 一般의인 加工性이 모두 適用된다는 利點이 있어서 用途分野도 極히 廣範圍하다. 특히 低硬度(Shore A 硬度 30以下)의 特性을 살린다면 從來 sponge고무가 使用된 分野에도 代替가 可能할 것이며 各種의 防振材, 緩衝材, 가스켓트 및 실材는 勿論, 골프글로브나 테니스 라켓트 및 自轉車 등의 그릴等 여러方面에 걸쳐 좋은 材料로서 자못 期待되는 原料이다.

—폴리머다이제스트 1978, 8月號에서—