

새로운 彈性體

白 南 哲

우리나라의 고무工業은 1950年代까지 韓國特有的인 신발類生産을 主流로하는 天然고무만을 使用하는 고무製品工業이 主體를 이루었었고 1960年代에 들어서 타이어生産이 始作되면서 부터 一般用合成고무인 SBR을 使用하게 되었다.

國際的으로는 第2次世界大戰이 끝날무렵인 1944年頃부터 SBR의 大量生産이 可能하게 되었으나 그것은 先進國들에서의 例이며 各國에서 自動車産業이 本格化 되기 前까지는 SBR을 除外한 餘他 合成고무의 需要는 미미한 것이었다.

戰後 先進各國의 産業의 急激한 發達과 발맞추어 고무彈性體를 爲始한 새로운 高分子素材의 需要가 急増함에 따라 高分子化學의 顯著한 進歩가 이루어져서 새로운 고무 및 플라스틱類가 속속 出現하게 되었으며 이에 따르는 高分子物性論등 材料科學에 對한 學問的인 基礎理論이 確立되게 되었고 고무를 비롯한 高分子材料의 性能向上에 크게 이바지하게 되었다. 그後 石油化學工業의 發達과 行하여 高分子化學工業의 發達は 程度를 더하여 用途에 따라서 要求에 알맞는 材料를 tailor making 할 수 있는 程度까지 이르러 宇宙 航空分野를 爲始하여 電子, 自動車등 各 産業分野에서 必要로하는 모든素材를 生産供給할 수 있는 새로운 技術이 발전되었다. 이에 보조를 맞추어 彈性體面에서도 새로운形態의 고무

가 合成되어 工業化가 이루어지게 되었다. 그중에서도 特技할만한 것은 고무加工面에서 오래前부터 꿈꾸어오던 熱可塑性고무의 出現인 것이다.

우리나라의 自動車工業은 1974年 政府의 長期自動車工業育成計劃의 實施와 더불어 部品の 國產化, 組立, 車體, 엔진등 各分野의 量産工場化, 內需 및 輸出擴大 등으로 비약적인 發展을 이룩하였다. 內需面을 보면 1975年以後 國民所得의 急伸張 急速한 인플레이션 小型國產車의 增大를 中心으로 높은 伸張率을 보였다. 또한 輸出面에서도 1988年 現在 美國을 비롯하여 全世界各國을 對象으로 輸出에 拍車を 加하고 있으며 量的인면과 아울러 品質의 高級化를 向하여 邁進하고 있는 形便이어서 새로운 形態의 合成고무의 必要性이 增大되고 있다. 즉 新素材로서의 彈性體製品에 對한 要求性能이 대단히 높아 졌다는 事實이다. 다시말해서 強度 耐摩耗性, 耐疲勞性등의 파괴특성이나, 耐寒, 耐熱, 耐酸化등의 여러성질 外에 耐油, 耐化學藥品性, 電氣絶緣性등의 여러특성에 있어서도 보다높은 性能化가 要求되고있다.

이와같은 要求條件에 對應하기 위하여 那 많은 品種의 特性을 完全히 파악하고 正確하게 선택하여 加工, 製品化하는 것이 緊要한 일 일것이다.

오늘날 彈性體라고 일컬어지고 있는 고무素材만 도 약 80餘種을 헤아릴 수가 있어 그들의 製法, 種類, 特徵, 性質, 用途등을 잘 알아둘 必要가 있다고 생각한다.

1. 새로운 合成고무의 開發

高分子物質이 고무(엘라스토마, 彈性體)가 될 수 있는 條件을 열거하여 보면 다음과 같다. 즉

- 1) 線狀高重合體로서 室溫에서 分子運動이 活發할 것. (分子回轉이 손쉬울 것)
- 2) 손쉽게 塑性變形이 可能할 것. (成形加工이 容易할 것)
- 3) 化學的으로 架橋結合이 可能할 것. (加黃이 可能할 것)
- 4) 加黃된 架橋고무는 彈性變形시킬 수 있을 것.
- 5) 架橋고무의 Young's modulus가 1~10 Mpa, 즉, $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ dyn/cm²의 낮은 값을 나타낼 것.

등으로 나타낼 수가 있으나 近來에는 3) 項의 化學的으로 架橋結合이 이루어지지 않더라도 室溫에서 分子運動이 活發하여 Tg가 常溫以下인 모든 高分子重合體를 廣義로 “엘라스토머”라고 일컬어지고 있다.

다시말하여 3) 項은 “Tg가 常溫以下인 모든 高分子物質을 고무彈性體라고 한다”로 代替한다면 지금까지 우리가 플라스틱으로 알고있던 많은 高分子物質들이 고무의 범주에 屬하게 되며 數많은 熱可塑性 고무가 여기에 屬하게 되는 것이다.

따라서 새로운 合成고무 또는 새로운 엘라스토마를 開發하는 데 있어서 새로운 單量體(monomer)만을 써서 만든, 즉 새로운 重合方法에 依하여 合成한 重合體뿐만 아니고 既存重合體中에서 그들의 마이크로(micro)構造를 달리 함으로써 그들의 物性이 여러면에서 달라질 때에도 새로운 엘라스토마라고 이야기할 수가 있는 것이다.

그의 한 例로 自動車타이어 業界에서 低燃費타이어를 生産할 目的으로 合成고무의 分子設計를 精密하게 調整하는 製造技術을 開發하여 從來의 合成고무의 回轉抵抗을 적게하는(低燃費性) 同時에 젖은 路面에서의 制動性도 좋게하는 特性을 갖게하는 새로운 合成고무의 生産을 試圖하고 있는 것이다. 이와같은 特性을 지닌 合成고무로 타이어를 만들면 중

래의 타이어와 比較할때에 回轉抵抗을 30%까지 減少시키는(燃料費는 4~5%) 同時에 젖은 路面에서의 制動性能은 5% 向上시키게 되는 것이다.

우리나라에서도 “에너지절약형 타이어 고무재료의 開發에 관한 연구”라는 題目下에 研究가 進行中에 있다. 이들 重合體의 마이크로 構造는 비닐含量이 30~50% 程度이며 Tg가 $-35^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$, 결합효율 40~70%인 bimodal형 分子量分布를 가지고 있다.

RDS(rheometrics dynamic spectrometer)에 의한 측정결과 重合된 용액 SBR은 에일손 SBR보다 비닐함량 및 Tg가 높고, 따라서 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 범위의 $\tan\delta$ 즉 주행저항이 훨씬 작았으나, 반면에 정지저항에 해당하는 $-10^{\circ}\text{C} \sim +10^{\circ}\text{C}$ 의 $\tan\delta$ 은 매우 컸다고 한다. 이러한 動的특성은 낮은 주행저항과 높은 정지 저항을 겸비하는 에너지 절약형 타이어 고무임이 확인되었다고 한다.

이것이 바로 溶液重合法으로 만든 溶液重合 SBR(solution SBR)로서 스티렌(styrene)과 부타디엔(butadiene)을 重合시킨 것이다. “乳化重合法과 다른點은 각각의 모노마(monomer)를 톨루엔(toluene)과 같은 溶媒中에서 重合反應시키는 點이다.

이 溶液重合法으로 만든 合成고무는 스티렌의 配列, 分子의 마이크로構造, 分子量, 分子量分布의 分子設計를 精密하게 調整할 수가 있어 必要條件을 滿足시킬 수가 있다. 이와같이 最適의 分子構造를 갖도록 할 수 있는 溶液重合 SBR은 低燃費타이어, 耐摩耗性이 良好한 타이어, 季節에 關係없이 使用할 수 있는 全天候타이어, 高性能타이어(低扁平比타이어), 스파이크 없이 走行하는 studless 타이어 등에 使用할 수 있으며 多樣化하는 타이어의 要求性能을 滿足시킬 수 있는 合成고무로서 展望이 밝은 고무인 것이다.

2. 高性能化時代가 要求하는 새로운 엘라스토마

고무의 高性能化에는 두가지의 要求가 있다. 그 하나는 加工性에 關한 것이고 다른 하나는 實用特性

에 對한 것이다.

이들에 對하여 보다 具體的으로 記術하면 다음과 같다.

a) 加工性

- (1) 高成形性
- (2) 高能率性

b) 實用特性

- (1) 機械的性質 : 引張強度, 伸張率, 耐摩耗性, 低壓縮 收縮性의 向上
- (2) 熱的性質 : 耐熱, 耐寒性등의 向上
- (3) 耐環境性 : 耐酸, 耐알칼리, 耐油, 耐候, 耐오존性등의 向上
- (4) 機能性 : 感光性, 이온交換性, 藥理活性등

이들의 여러性能은 各各 單獨이 아니고 複合된 形으로 要求된다. 또한 生産價 및 材料費의 減少에 도움이 되도록 配慮하여야 한다.

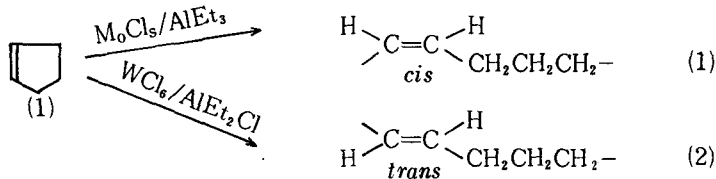
現在 加工性에 있어서는 高能率化가, 實用特性에 있어서는 熱的 및 耐環境性이 重要한 課題로 되어있다. 이들의 課題에 부응하기 위하여는 配合劑나 加

工法의 改良으로 어느 程度 解決할 수가 있을 것이나 여기에는 限界가 있어 使用目的에 따라 分子設計된 新規엘라스토마의 今後의 開發이 이루어져야 할 것이다.

一般用 및 準一般用合成고무는 다음과 같은 세가지의 方法으로 研究가 進行되어 있다. 즉 a) 새로운 重合方法에 의하여, b) 새로운 形態로 c) 새로운 改質에 의하여, 이들 세가지에 對하여 간단하게 기술한다.

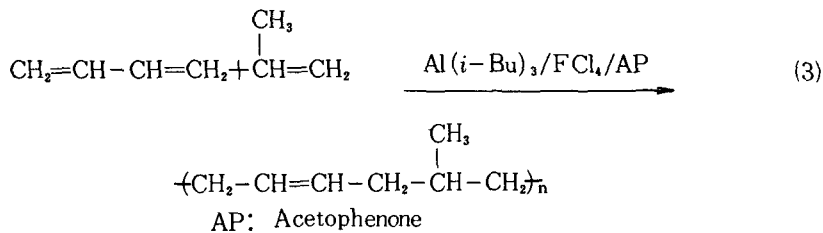
1) 새로운 重合力法에 의한 合成고무

폴리펜테나마 및 프로필렌-브타디엔 共重合고무가 있다. 폴리펜테나마는 重合開始劑의 종류를 달리 함으로써 씨스 또는 트란스構造의 농도를 마음대로 바꿀 수가 있다. 예를 들면 씨스 및 트란스-폴리펜테나마는 다음과 같이 사이클로 펜텐 (1)의 開環重合으로 合成된다.



씨스-폴리펜테나마의 유리轉移點, Tg는 -140°C, 용점, Tm은 -40°C以下이며 耐寒性이 아주 좋다. 한편 트란스-폴리펜테나마의 Tg는 -95°C, Tm은 23°C이며 그린스트랭스가 높은 것이

특징이다. 그러나 둘다 工業化는 되어 있지 않다. 프로필렌-브타디엔 共重合고무는 다음과 같이 하여 合成된다.



重合體中の 브타디엔은 트란스 형이며 얻어진 合成고무는 耐寒性, 高反發彈性 및 耐熱老化性등의

特徵을 가지고 있다.

2) 새로운 形態의 合成고무

새로운 形態의 고무란 液狀고무 및 粉末고무를 말한다. 液狀고무를 간단하게 定義하면 「室溫에서 流動性을 갖는 重合體이며 적당한 化學的處理로 3次元 網目 構造를 나타내며 보통의 加黃고무와 꼭 같은 物理的特性을 가지는 物質」을 말한다. 디엔系 液狀고무가 가장 보편적으로 使用되고 있으며 一般用 고무製品 製造가 可能하다.

새로운 타입의 粉末고무는 폴리노르보넨에서 불수가 있다. 고무用으로 使用되는 것은 無定形폴리마이며 Tg가 35°C인 樹脂狀이기 때문에 多孔質粒狀 物質로 供給되고 있다.

3) 새로운 改質에 依한 方法

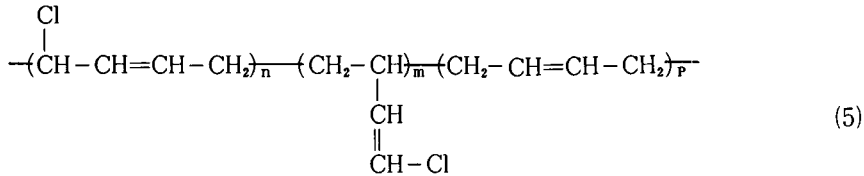
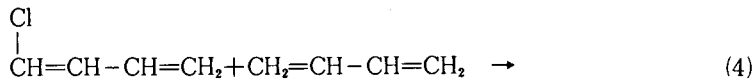
合成고무를 만드는 새로운 改質方法은 다음의 세 가지 方法으로 이루어진다.

- 즉 a) 共重合에 依한 方法
- b) 化學反應에 依한 方法
 - i) 原料폴리마에 對한 直接化學反應
 - ii) 加工工程中的 配合劑에 依한 化學的 改質

이 方法은 改質에 의하여 特定目的을 達成시키기 爲한 重合體의 分子設計 또는 配合設計라고 말할 수가 있다.

4) 共重合에 依한 改質

一般用合成고무에 있어서 항상 問題가 되는 것은 未加黃配合 고무의 強度 (그린스트랭스)이다. 이 性質을 改良하기 爲한 試圖가 계속되고 있다. 예를들면 신디오블럭(syndioblock)을 含有하는 폴리브타디엔, 트란스블럭(transblock)을 含有하는 폴리브타디엔, 또는 트란스블럭을 含有하고 있는 씨스-1,4-폴리브타디엔 등이다. 종래의 一般用 고무에서 찾아볼 수 없는 폭넓은 化學反應을 可能하게 하기 위하여 1-클로로브타디엔-브타디엔共重合 고무(CB-BR)의 研究가 進行되고 있다. 이 고무는 브타디엔法 클로로프렌 製造工程에서 副生成物로 나오는 1-클로로브타디엔(CB)을 브타디엔과 리디칼 乳化重合, 또는 溶液重合시켜서 合成된다. 폴리마中的 CB의 micro 構造는 1,4-付가가 약 60%, 3,4-付가가 약 40%이며, 1,4-付加 CB의 鹽素가 化學的으로 活性이기 때문에 乳化重合을 시키면 一部分가 OH 基로 變化한다.



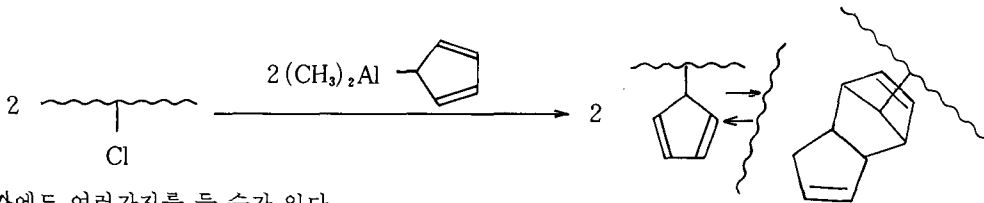
이와 같이 OH 基와 活性鹽素를 가지고 있는 브타디엔고무는 종래의 브타디엔 고무에서는 손쉽게 達成할 수 없는 여러가지의 應用이 可能的한 것이다.

5) 化學反應에 依한 改質

폴리마에 여러가지 化學反應으로 폴리마의 改質

이나 特定の 性質을 附與하는 方法이다.

일예를 들면 이미 報告된 熱硬化性 엘라스토마에 사이클로펜타디엔 고무가 있다. 이 고무는 Diels-Alder 型的 附加反應으로 다음 式과 같은 可橋體가 생기게 되나 이 結合은 熱的으로 加逆的이다.



이외에도 여러가지를 들 수가 있다.

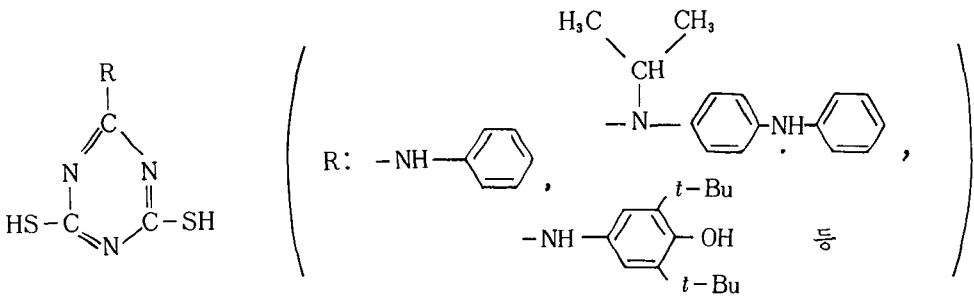
6) 配合劑에 依한 改質

새로운 合成고무는 아니지만 이미 알려져있는 고무에다 特殊한 고무藥品을 配合하여 加工工程中에 고무에 結合시켜 特定한 性質을 附與하여 物性を 改良시키는 方法이 있다.

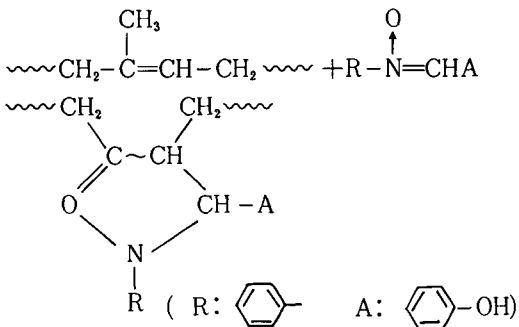
디엔系고무의 靑靑度는 碳素블랙의 存在下에 4

-니트로소디페닐아민 등을 反應시키므로 達成될 수가 있다. 이와같은 反應을 利用하여 높은 靑靑度의 폴리이소프렌 고무가 市販되고 있다.

非抽出性的 反應性酸化防止劑의 研究는 오래前부터 進行되고 있는 터이나 티올트리아진系 酸化防止劑등도 이미 發表되었다.



디니트론系 非黃架橋反應을 應用하여 다음과 같은 反應性酸化防止劑가 發見되었다.



최근에는 OH-末端液狀 브타디엔고무에 아민系 酸化防止劑를 反應시켜서 만든 反應性酸化防止劑가 發表되었다.

3. 熱可塑性 엘라스토마(TPR, TPE)

熱可塑性 엘라스토마는 加黃工程이 必要없고 廢品의 再活用이 可能할 뿐 더러 高成形, 高能率化用 素材로서 注目되고 있다. 近來 高分子物質의 블렌딩 技術이 크게 發展하여 헤아릴 수 없을 程度의 블렌드 共重合고무 素材가 市販되게 되었다.

다음에 이들 熱可塑性 고무에 對하여 모델構造에 依한 分類와 基本的인 原理를 說明하고 現在까지 市販되고 있는 製品들을 紹介하고자 한다.

바로 앞에서 記術하였듯이 TRP(또는 TPE)은 加黃을 必要로 하지 않는다. 이것은 樹脂成分(硬質블럭, hard block 또는 segment)과 고무成分(軟質블럭, soft block 또는 segment)이 混合되어 있어 室溫에 있어서는 고무成分인 軟質블럭이 어떠한 形態로 그의 塑性變形이 防止되기 때문에 加黃고무

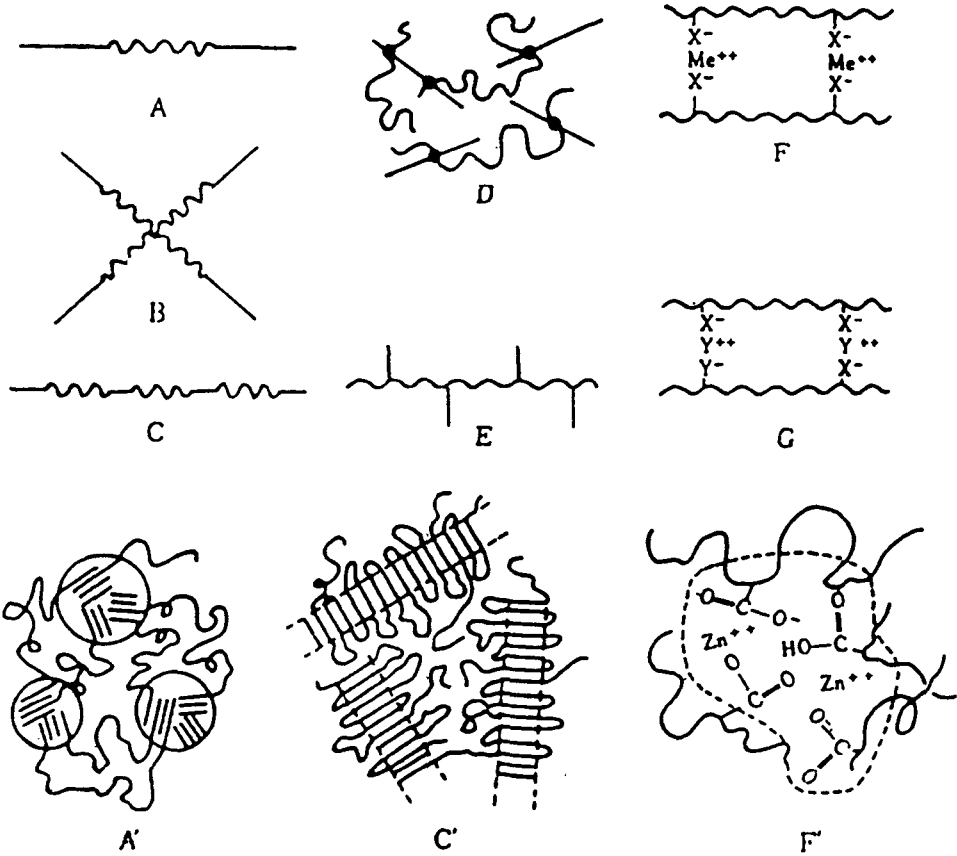
에 있어서처럼 架橋結合을 하고 있는 것과같은 舉動을 하게 되는 것이다. 그러나 溫度가 올라가서 硬質블럭이 軟化되면 塑性變形이 可能하게 되어서 任意의 形態로 加工할 수가 있게 되는 것이다.

軟質블럭(또는 軟質 脛그먼트, soft segment)의 分子拘束形式을 다음 그림에 나타내었다.

分子構造上, A, B, C, 등으로 나타내는데 A는 teleblock 또는 triblock, B는 radialblock 또는 starblock, C는 multiblock 라고 부른다. D는 고

무와 樹脂를 블렌드하여 경우에 따라서는 兩者를 部分結合시킨 것이다. E는 그래프트型이고 F, G는 이온 架橋型이며 Me는 金屬 이온이다.

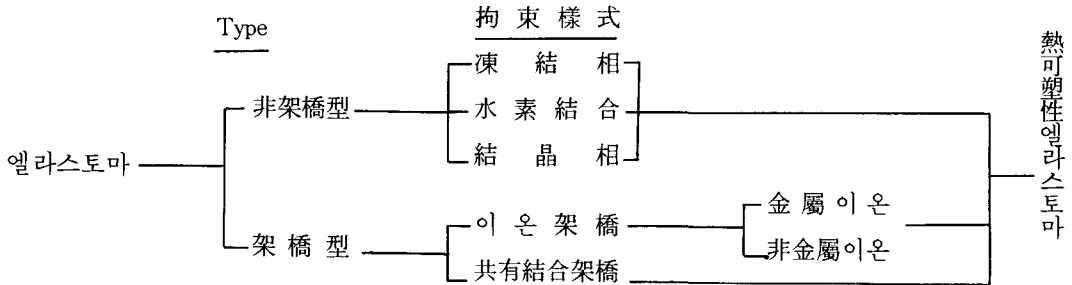
- A : teteblock or triblock
- B : radialblock or starblock
- C : multiblock
- D : resin -rubber blends
- E : graft type
- G, F : ionic



- A' : spherulite (球晶)
- C' : lamella
- F' : ioncluster

모델構造에 의한 熱可塑性엘라스토마의 分類

고무成分은 拘束하는 樹脂成分의 拘束樣式을 그 림으로 나타내면 다음과 같다.



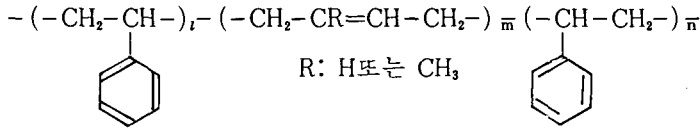
여기서 共有結合架橋는 黃-加黃이나 有機過酸化物에 의한 架橋로 이루어진다. 이온 架橋에 依한 熱可塑性 엘라스토마는 架橋工程이 必要없으며 이온

架橋劑는 미리 고무配合時에 고무속에 들어 있다. 市販되고 있는 主要 熱可塑性 엘라스토마를 그들의 構造로부터 分類하여 다음表에 나타내었다.

表 非可塑性 엘라스토마의 種類와 拘束樣式

分 類	拘束樣式	硬 質 相	軟 質 相	모델構造
폴리스티렌系	凍 結 相	폴리스티렌	폴리브타디엔 폴리이소프렌 水素化폴리브타디엔	A, B
폴리올래핀系	結 晶 相	폴리에틸렌 랜 폴리프로필렌	EPDM 부틸고무	D
폴리에스테르系	結 晶 相	폴리에스테르	폴리에테르	C
폴리우레탄系	水素結合結晶相	우레탄構造	폴리에스테르 폴리에테르	C
폴리아미드系	水素結合結晶相	폴리아미드	폴리에스테르 폴리에테르	C
其他 T P E	이온架橋部	金屬카르복시레이트 이온클라스타	非結晶폴리에틸렌	F
	結 晶 相	트란스-1,4- 폴리이소프렌	非結晶폴리이소프렌	擬C
	結 晶 相	신티오택틱-1,2- 폴리브타디엔	非結晶폴리브타디엔	擬C
	水素結合結晶相	結晶폴리塩化비닐	非結晶폴리塩化비닐	擬C
	結 晶 相	結晶폴리에틸렌	塩素化폴리에틸렌	擬C
	結 晶 相	불소樹脂	불소고무	A

1) 폴리스티렌系 熱可塑性 엘라스토마
(Styrenics Thermoplastic Elastomer; TPS)



1) 製造 및 加工法

(1) 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌 構造를 가지고 있는 A-B-A 型 블록共重合體(SBS), 알칼리 Li 를 開始劑로 하여 리빙溶液 重合法으로 製造.

(2) 1965 年 Shell 社가 市販하기 시작한 熱可塑性 엘라스토마(TPE). 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌(SIS) 外에 SBS 를 水素化한 S-EB-S 가 開發되었다.

(3) 熱可塑性 樹脂用 成形機로 加工할 수 있으며 加黃工程不必要(TPE 共通)

(4) 成形品 스크랩의 再使用可能.

2) 特徵

(1) 加黃고무에서 플라스틱에 가까운 것까지 廣範圍한 製品이 얻어진다.

(2) stress-strain 舉動등이 TPE 中에서 가장 加黃고무의 性質에 가깝다.

(3) 世界的으로 가장 生産量이 많은 TPE 이다.

(4) 耐油性, 耐熱性은 나쁘다.

3) 用途

신발類, 接着劑, hot-melt 感壓粘着劑, 樹脂改質劑, 一般成形品등.

4) 製造者 및 商品名

Shell/셀케미칼(Kraton, Cariflex TR), 旭化成工業(타프푸렌), 日本 엘라스토마(솔프렌-T), 日本合成고무(JSR TR,SIS), 電氣化學工業(덴카 STR)

2) 폴리올레핀系 熱可塑性 엘라스토마
(Polyolefin Thermoplastic Elastomer; TPO)

製造 · 種類

(1) 各種 方法이 있으나, 單純블렌드 타입과 部分架

橋 타입의 2 種으로 大別된다.

(2) 部分架橋 타입은 EPM 또는 EDPM 을 一部架橋한 後, 폴리올레핀을 블렌드하여 만든다.

2) 特徵

(1) TPE 로서의 一般特徵(成形性, 스크랩再利, 加黃고무의 性質등)을 가지고 있다.

(2) 값이 싸다. 比重이 작고 容積價格이 더욱 싸다.

(3) 耐熱性, 耐寒性이 우수하며 使用溫度範圍가 넓다.

(4) 耐候性, 耐老化性이 좋다.

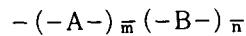
3) 用途

自動車범퍼, 電線, 包裝用필름, 工業用部品등

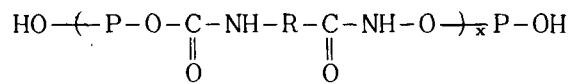
4) 製造者 및 商品名

住友化學工業(住友 TPE), 三井石油化學工業(밀라스토마), 日本合成고무(JSR 사-모란), 三菱油化(油化 사-모란), uniroyal(TPR)

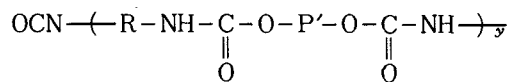
3) 폴리우레탄系 熱可塑性 엘라스토마
(Thermoplastic Polyurethane Elastomer; TPU)



A: Soft Segment:



B: Hard Segment:



P, P', R: alkyl 基, 芳香族基

1) 製造 및 加工法

(1) 디이소시아네이트와 디올을 重附加反應하여 만든다. 主鎖의 構造에 따라 폴리우레탄 타입과

폴리에테르타입의 두가지가 있다.

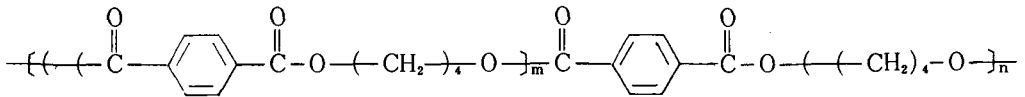
(2) TPE로서의 一般的特徵(成形加工)을 가지고 있다.

2) 特徵

- (1) 機械的 強度大, 耐油成良好
- (2) 特히 耐摩耗性이 우수하다.
- (3) 耐化學藥品性이 좋다.
- (4) 成形性이 약간 不充分하고 값이 비싸다.

3) 用途

신발창, 스포츠用品, 工業用品, 自動車部品, 塗料 등



1) 제조 및 加工法

(1) 디메틸테레프탈레이트, 1,4-브탄디올, 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜(PTMG)를 原料로 하여 에스테르 交換 및 重縮合反應으로 만든다.

(2) 듀폰사가 1972년에 開發한 比較的 새로운 TPE. 世界에서 3社가 生産하고 있다.

2) 特徵

- (1) 機械的 強度가 높다.
- (2) 熱變形溫度, 耐熱溫度가 높다.
- (3) 成形性은 좋으나 柔軟한 製品은 잘 되지 않는다.
- (4) 값이 비싸다.

3) 用途

호오스, 튜브, 電線케이블, 自動車部品 鐵道用 Pad, 타이어 등

4) 製造者 및 商品名

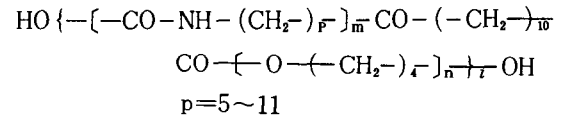
東洋紡績(페르프렌), DuPont/東洋 Products(하이트렐) Akzo(Arnitel)

5) 폴리아미드系 熱可塑性 엘라스토마 (Polyamide Thermoplastic Elastomer; TPEA)

4) 製造者 및 商品名

Upjohn/化成압존(페레센), 日本에 라스토란(에라스토란), 日本폴리우레탄 工業(파라프렌), 大日本 잉키化學工業(관텍스), 武田藥品工業(다계락크), 大日精化(래자민), Bayer/住友 바이에르우레탄(테스모판)

4) 폴리에스테르系 熱可塑性 엘라스토마 (Polyester Thermoplastic Elastomer; TPEE)



1) 製造

(1) 락탐, 디카르본산, 폴리에테르디올을 原料로 하여 에스테르 交換 및 重縮合反應으로 만든다.

(2) 아미드 成分은 나일론 6 또는 나일론 12가 主體이다.

(3) 1979年 홀스社(西獨)가 처음으로 市販한 가장 새로운 TPE의 하나이다.

2) 特徵

- (1) 一般의 TPE의 특징을 지니고 있다.
- (2) 나일론 6 및 나일론 12의 강인한 性質을 가지고 있다.
- (3) 柔軟性이 높고, 消音性, 低溫特性이 良好하다.
- (4) 成形加工性이 良好
- (5) 價格이 높고 고무彈性이 약간 떨어진다.

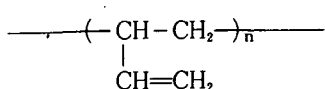
3) 用途

自動車部品, 工業用호오스, 스포츠화창 등

4) 製造者 및 商品名

다이셀폴스(다이아미도 PAE), 大日本 잉키化學工業(구리락크스 A), Ato Chemie(PEBA)

6) 1, 2-폴리부타디엔系 熱可塑性 엘라스토마
(Thermoplastic 1, 2-Polybutadiene)



1) 製造 및 加工方法

(1) 부타디엔을 Co系 저글러 型촉매 存在下에 溶液重合方法으로 만든다.

(2) 1,2-結合이 90名以上으로 結晶化도가 15~35%로 調整된 신티오택틱-1,2-BR이다.

(3) 日本合成고무가 1974年以來 처음으로 15톤의 生産規模로 市販하고 있다.

2) 特徵

(1) TPE의 一般的인 特性을 가지고 있다.

(2) 側鎖에 二重結合을 가지고 있으므로 黃, 有機過酸化 物加黃이 可能하다.

(3) 透明性, 耐候性, 電氣絕緣性이 良好하다.

(4) 化學反應에 依한 側鎖로의 作用基附與가 可能하다.

(5) 溫度依存도가 약간 크다.

3) 用度

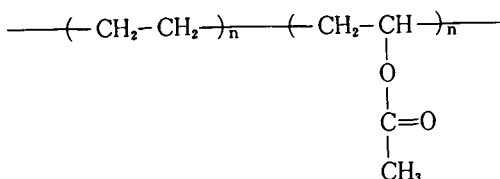
加黃스폰지, 인젝션加黃製品, 신발창, 感光性樹脂, 包裝필름 등.

4) 製造者 및 商品名

日本合成고무(株)(JSR RB)

7) 에틸렌-醋酸비닐系 熱可塑性 엘라스토마

(Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer; EVA)



1) 製造方法 및 種類

(1) 에틸렌과 酢酸비닐을 高溫高壓에서 라디칼 重合方法으로 만든다.

(2) 酢酸비닐 10~35%의 것이 軟質樹脂 또는 TPE로서의 性質을 가진다.

2) 特徵

(1) 低溫特性이 좋다.

(2) 耐候性, 耐오존性이 우수하다.

(3) 引張強度, 耐스트레스 크랙킹性이 良好하다.

(4) 永久伸長性이 크므로 軟質樹脂에 가깝다.

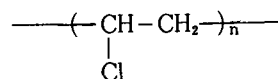
3) 用度

農業用필름, 신발창, 各種工業用品등

4) 製造者 및 商品名

東洋槽達工業(울트라센), 三井.DuPont(에바플렉스), 住友化學工業(스미테이트), 三菱油化(유카론-에바), 日本유니카(NUC 코폴리마-EVA), 日本合成化學工業(스아렉크스)

8) 폴리염화비닐系 熱可塑性 엘라스토마
(Polyvinyl Chloride Thermoplastic Elastomer; PVC-TPE)



1) 製造方法

軟質鹽化 비닐製造時에, 짜스펜션 또는 乳化重合으로 겔을 含有시키거나, NBR 등의 고무와 블렌드하여 만든다. 日本에서 開發된 TPE이다.

2) 特徵

(1) 一般 TPE로서의 特徵을 가진다.

(2) 耐燃性, 耐候性, 耐油性등의 PVC의 長點들을 가지고 있다.

(3) 軟質 PVC에 比하여 壓縮永久 줄음率이 낮다. 耐屈曲, 耐크리프性이 좋다.

(4) TPE로서는 壓縮永久 줄음率이 약간 높다.

3) 用度

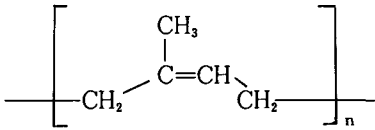
自動車部品, 電線, 工業用部品, 雜化등

4) 製造者 및 商品名

住友베크라이트(스미플렉스), 三菱몬산토化咸(산프렌), 窒素(엘라스릿트), 東亞合成化學工業(아론 엘라스토), 信越化學工業(EZ800), 鏡淵化學工業

(XEL), 電氣化學工業(덴카레오마-G), 理研비닐工業(레오닐)

9) 天然고무系 熱可塑性 엘라스토마
(Thermoplastic Natural Rubber; TPNR)



1) 製造方法

(1) 블렌드타입과 그라프트 타입의 2種類가 있다.

(2) 前者는 NR을 PP와 블렌드하여 만든다. 後者는 아조디카르본산에 에스테르念有 폴리스티렌을 NR에 反應시켜 만든다.

(3) 現在試作段階에 있다.

2) 特徵

- (1) 廣範圍한 硬度的 TPE가 된다.
- (2) 溫度依存性이 다른 TPE에 比하여 적다.
- (3) 安價이다.
- (4) 耐候性이 나쁘다.
- (5) 크라프트 타입은 高價이다.

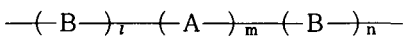
3) 用途

自動車用部品(범퍼등), 電線被覆, 신발類

4) 製造者 및 商品名

Harrisons Malaysian Co. (開發中)

10) 弗素고무系 熱可塑性 엘라스토마
(Fluorocarbon Thermoplastic Elastomer)



A : 弗化비닐리덴/헥사플루오로프로필렌 共重合體

B : 테트라플루오로에틸렌/에틸렌 共重合體

1) 製造 및 加工方法

(1) 라디칼重合에 依하여 弗素 모노머를 점차 인크레멘트하여 만든다.

(2) 日本에서 처음으로 市販하게 되었다.

2) 特徵

(1) 弗素고무와 弗素樹脂와의 中間的性質을 나타냄

(2) 耐熱性, 耐候性, 耐藥品性이 대단히 우수하다.

(3) 高價이다.

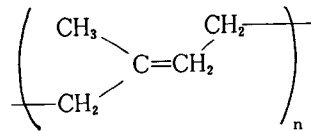
3) 用途

高級튜브, 高級密封劑, 弗素고무改質用, 接着劑, 醫療用등.

4) 製造者 및 商品名

다이킨工業(다이에르 TPE)

11) 트란스-폴리이소프렌系 熱可塑性 엘라스토마
(Thermoplastic *trans*-Polyisoprene Elastomer)



1) 製造方法 및 種類

(1) 이소프렌을 찌글어뜨려 촉매存在下에 溶液重合法으로 만든다.

(2) 天然物인 발라타 또는 갓타팃차 등의 野生植物로 부터 만든다.

(3) 結晶度 40°C前後의 結晶體이다.

2) 特徵

(1) TPE의 一般特性을 가진다.

(2) 主鎖中에 二重結合이 있기 때문에 加黃이 可能하다.

(3) 比較的低溫에서 成形이 可能하며 强인한 性質을 가진다.

3) 用途

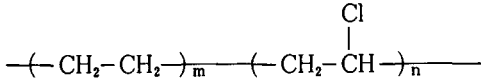
골프볼카바, 醫療材料등

4) 製造者 및 商品名

倉래 이소프렌케미칼(트란스폴리이소프렌 TP),

Polysar(TRANS-PIP)

12) 鹽素化 폴리에틸렌系 熱可塑性
엘라스토마
(Chlorinated Polyethylene Elastomer;
CM)



1) 製造 및 加工方法

(1) 폴리에틸렌을 水中에서 懸濁하여 鹽素가스를 反應시켜 만든다.

(2) TPE로서 未加黃인체로 使用되나 아민, 過酸化物架橋가 可能하다.

2) 特徵

- (1) 耐熱性, 難燃性, 耐오존性を 갖고 있다.
- (2) PVC 등 樹脂와 相溶性이 좋다.
- (3) 耐藥品性이 좋다.
- (4) 低硬度品이 되지 않는다.

3) 用途

樹脂改質用, 電線被覆 케이블, 自動車用內部品, 土

木—建築用 등

4) 製造者 및 商品名

昭和油化(엘라스렌), 大阪曹達工業(다이소락-G),
Dow Chemical(Dow CPE), Hoechst(HOSTLIT
-Z)

참 고 문 헌

1. 李源善, 고무學會誌, 22-3, 236(1987).
2. 山下晋三, “高性能 엘라스토마의 開發”, 高分子 技術研究會編, 大成社 發行(東京, 日本), (1980).
3. Walker, B.M., Handbook of Thermoplastic Elastomers, Reinhold, New York, (1979).
4. 김영하, “에너지 절약형 타이어 고무재료의 개발 에 관한 연구,” 과학기술처 연구 보고서(1987).
5. 崔世永, “Thermoplastic Elastomer의 特性 과 用途”, 第18回 夏季고무技術세미나 教材, 韓國고무 學會發行, (1987).
6. 山下晋三, 小松公榮監修, “ゴム・エラストマー 活用ノト”, 工業調査會發行(東京, 日本) (1985).

(83page에서 계속)

이 vacuum extruder 또는 vented type, extraction type 이라고 하는 特殊 押出機는 技術的인 면에서 最新 技術이므로 特許나 其他 信賴性 있는 報告는 아직 적다. 그림 9-265는 西獨 Troester社의 LCM裝置와 直結한 것인데 數年前 筆者가 公開 實驗에서 본 것과 같다.

脫泡 메카니즘에는 여러가지 考案이 있으나 그 原理만을 簡單히 紹介한다.

- 1) 스크루우 곳곳에 脫泡用 로우터 (dam이라고도 한다.)가 있어 이것으로 엷은 사이트로 잡아늘여 로우터 구멍으로 脫氣하여 스크루우 中心部를 통해서 밖으로 달아나게 하는 방법 (듀퐁社 特許 USP2, 774, 105號), (그림 9-266).
- 2) 스크루우 가운데 즘에 脫氣空間을 設置하고 노즐을 통해서 나올 때의 急激 膨脹 狀態로 케이싱壁에서 眞空으로 뽑아낸다. (1台的 押出機 속 에 노즐이 2곳에 있다).
- 3) 2連押出機에 對해 上下2段式 押出機도 있다.

고오든플라스티케이터 (고무學會誌, 16 No. 2, p107 參照)와 비슷한 構造로 上段에서 下段으로 落下하는 途中에서 脫氣하는 方法.

하열든 간에 스크루우는 L/D가 12~15以上の 것이 많다. 押出고무는 一般的으로 含有 空氣가 熱膨脹되어 있기 때문에 眞空度는 容量만 많으면 그렇게 높을 必要가 없다. 西獨의 境遇, 天然고무나 SBR인 境遇에는 1~3 Torr*로 充分하다. 부틸고무 따위의 境遇에는 8~15 Torr로 높일 必要가 있다고 한다 (絶對 眞空度 1,000 Torr에 對하여). 要컨대 一種의 減壓型 押出機이며 眞空이라는 머릿 用語는 若干 誇張된 表現이다.

(*註: Torricelli는 이탈리아의 物理學者의 이름에서 由來하는 壓力의 單位記號 Tor, Torr 로 眞空分野에서 使用한다. 토리첼리氏 眞空度는 水銀柱가 1mm와 같다. 즉 1Torr=1mmHg=1,000μmHg=1.333224×10⁻³bar=1.359510g/cm²)

(第9講 未完)