

熱可塑性 고무

許 東 燮

1. 概 要

고무 탄성체로서의 실용적 기본 특성을 한 마디로 요약하면 高彈性이면서도 變形回復性이 좋아야 한다. 다시 말하면 柔軟性 chain구조가 어떤 stress를 받았을 때 그 chain의 slipping을 방지할 수 있도록 서로 結束되어질 수 있어야 한다. 이와같은 방법은 현재의 고무공업에서는 원료고무에 가황제를 배합하고 加黃시키면 共有性架橋構造가 形成되므로서 이룩하여 왔지만 本稿에서는 위와 같은 特性을 발휘할 수 있는 여러가지 彈性高分子物質 即, 熱可塑性 고무 (thermoplastic rubber)에 대하여 그 基幹을 化學적으로 review하고자 한다.

이와같이 共有性架橋結合(covalent cross-link)의 slipping 방지기능에 대한 관심사항으로 최근에는 heat fugitive로 설명되어지는 가교(linking) 또는 매듭(tying)의 交互的의미로 설명되어지고 있다.

이說에 의하면 架橋點은 그 高分子物質의 分解溫度 이하의 어떤 온도 이상으로 가열하면 실질적으로 가교점이 없어진다는 것을 뜻한다. 이러한 현상은 그 高分子物質이 마치 熱可塑性物質처럼 거동하는 것이다. 만일 그 가교점이나 매듭이 냉각되므로서 再形成된다면 架橋(加黃)工程을 거치지 않고도 즉 熱可塑性 플라스틱의 加工方法으로도 再加工이 가능한 것이다.

이와같은 特性을 가진 高分子物質들을 요약하면 다음과 같은 방법으로 分別할 수 있다.

① 이온결합을 이용한 架橋結合 : Du Pont社의 ionomer²⁸⁾가 그 예이다. 이 物質은 함유된 結晶化度(crystallinity)로 인하여 彈性體인 고무보다도 더 柔軟하다. 또 카르복실화 디엔 고무의 가교에 아연염이 사용되는 예도 보고되어 있다.

② 水素結合 : 우레탄 고무 가교에서 助架橋形式로 규정하는 것 같다. 또 重合體의 分子들이 水素供給으로 可塑劑分子와 결합된 可塑化된 PVC에서도 水素結合이 形成되는 것으로 알려지고 있다.

③ 塊狀重合體 中에 合存하는 소량의 結晶體 : 원료 天然고무나 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)에서 나타난다. 어떤 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체는 공유성가교결합의 필요조건 없이도 어느 정도의 고무상 탄성을 나타내는 이유가 바로 含有된 結晶體의 역할로 기인된다.

④ 類似化學構造로 된 熱可塑性플라스틱과 고무와의 blend : 이 방법은 올레핀계 重合體와 共重合體와의 blend에서 나타나는데 최근 고무공업기술에서 아주 중요한 과제로 부각되고 있다.

⑤ 異種의 고무狀分子 사이에 hard polymer(例 有機質 또는 高結晶質)가 block으로 존재하는 block polymer : 이와 같은 物質은 學術적으로나 상업적으로 그 重要性이 날로 증가되어 그 성장속도는 ④보다도 훨씬 급속도로 발전되고 있다.

본고에서는 지금까지의 많은 評價 및 發表論文의

주제가 되는 일반 高分子化學에 대해서는 간단하게 설명하고 고무화학에서 특별히 관심있는 부분을 고찰하고 특히 ⑤의 block copolymer에 대하여 가장 우선하여 고찰하고자 한다.

2. Block Copolymer 類

A, B 두 單量體(monomer)로 生成될 수 있는 二成分系共重合體(binary copolymer)에는 많은 종류(형태)가 있지만 그 중 가장 잘 알려진 것이 random copolymer로서 다음과 같은 형태의 것이다.



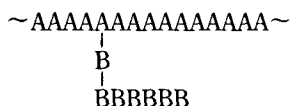
여기에서 A, B 두 單量體가 완전한 통계학적 무작위는 아닐지라도 單量體의 綜合配列順이 대단히 불규칙적인 copolymer를 포함하는 것이 일반적이다.

또 交互共重合體(alternating copolymer)는 다음과 같은 형태의 것이다.



이와같은 형태의 것은 자주 接하는 물질은 아니지만 흥미로운 實例⁶⁾로서 alternating butadiene-acrylonitrile copolymer rubber이다.

한 종류의 單量體 連鎖基幹 中에 다른 종류의 單量體로된 連鎖의 끝이 연결된 즉 다음과 같은 分枝共重合體(graft copolymer)는 플라스틱 과학자에 의하여 그 용도가 광범위하게 발견되고 있다.



이러한 형태의 graft copolymer는 硬質熱可塑性 플라스틱(rigid thermoplastic)으로서 耐衝擊性이 좋다. 또 흥미로운 것으로는 천연고무를 스티렌 또는 메틸메타크릴산등의 單量體로 처리하면 graft polymer로 된다.

또 어떤 graft copolymer는 두 종류의 서로 다른

單量體의 連鎖가 다소 크게 block상태로 연결된 특이한 형태로도 생각할 수도 있다. 가장 간단한 형태로는 다음과 같이 길다란 均質重合體의 分節(homopolymeric segment)이 兩端에 연쇄되어 있는 형태이다.



連鎖사슬의 block이 두 分節(segment)로 구성되어 있으면 diblock copolymer, 세 分節로 구성되어 있으면 Triblock copolymer라고 한다.

고무과학에서 특히 중요한 實例로서는 폴리부타디엔의 양 끝에 폴리스티렌이 한개씩 연쇄된 S-B-S 형태의 triblock copolymer이다.

또 이와같은 형태의 改質體로는 均質重合體의 分節 끝에 A와 B單量體로된 random copolymer가 연쇄된 다음 형태의 것도 있다.



어떤 때는 A와 B의 相對的인 交互빈도가 그 block의 연결점에서부터 copolymer의 다른 끝쪽으로 사슬이 따라가는 변화가 일어날 수도 있는데 이 때는 그 block copolymer의 끝이 기울어지게 된다.

또 單一種의 單量體重合에서도 block copolymer가 生成될 수 있다. 즉 한 block은 isotactic 配列로 되어 있고 다른 한 block은 syndiotactic 配列로 되어 있는 형태이다.

최근의 한 연구 결과에 의하면 3 block 이상이 한 頂點으로 연쇄된 경우도 있다. 3 block이 한 頂點으로 연결된 것을 T-block polymer라 하고 3이상의 block이 한 頂點으로 연쇄된 것을 放射形 또는 별形 重合體(radial or star polymer)라고 한다.(Fig.1)

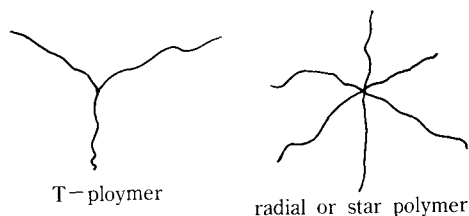


Fig.1

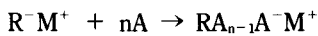
2.1 Block Copolymer의 製法

Block copolymer는 二重結合에의 첨가중합반응, 축합중합반응, 轉位중합반응으로 제조된다. 이들 3가지 방법은 공업적으로 고무 제조에 중요하게 이용되고 있다.

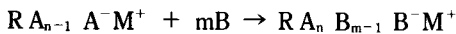
이들 방법에 대한 자세한 내용은 "block 및 graft copolymer"를 설명하는 많은 문헌¹⁻³⁾에서 찾아 볼 수 있으므로 여기에서는 간략하게 요점만 소개하고자 한다.

Block copolymer의 生成에 있어서 가장 유용하고 융통성이 있는 방법은 陰이온重合法이다. 비록 重合체가 休息상태(dormant state)로 있다할지라도 그 자체가 자발적으로 停止反應이 일어나지 않는 利點을 갖고 있으므로 成長反應이 계속될 수 있다. 즉 既重合체에 사용된 同種의 單量체가 아닐지라도 새로운 單量체의 注入으로 反應이 活性化될 수 있다. 즉 이와같은 "living polymer"는 한정된 分子量分布를 유지하고 있지만 쉽게 변화될 수도 調節(平均分子量)될 수도 있다.

전형적인 한 工程을 살펴보면 butyl lithium과 같은 alkyl alkali 금속화합물은 비닐 單量체 A와 반응한다.



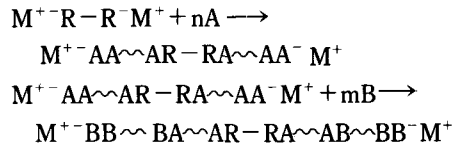
Block copolymer를 生成하기 위해서 제 2의 單量체 B는 單量체 A가 重合으로 소비되자마자 곧장 注入시켜도 순차적인 反應이 아래와 같이 일어난다.



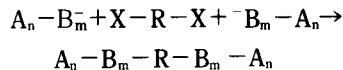
이 기술은 單量체의 첨가가 순차적이어야 한다. 또 反應課程 中에서 living polymer는 活性化된 單量체 B와의 充分한 반응이 필요하다.

만약 2차 주입 단량체를 1차 주입 단량체보다 먼저 주입하면 완전히 소멸되어 버린다. 그러므로 copolymer block은 反應比가 적절한 경우에 형성될 것이다. 다시 말하면 living polymer $RA_nB_{m-1}B^-M^+$ 는 통상의 3차 單量체(또는 원래의 單量체 A와 반응할 것이다.

單量체를 계속적으로 주입시키면서 중합시키려면 二官能性 開始劑를 사용하면 좋다.

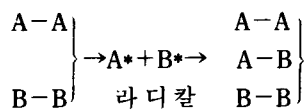


陰이온 重合方法에 기초를 둔 보다 더 진보된 방법은 반대쪽 끝 위치에 반응하는 二官能性結合劑를 사용하는 방법으로서 A-B diblock을 A-B-A triblock으로 제조하는데 특히 유용하다.



자유라디칼 중합법으로 block copolymer를 제조하기 위한 연구는 50年 전부터 알려져 왔다(Bolland and Melville, 1938)⁴⁾. 한 방법으로 單量체 A가 들어 있는 저장기 속으로 單量체 B를 주입할 때 먼저 모세관을 통과하는 단량체 A를 자외선으로 활성화시키면 중합은 개시된다. 적절한 조건 하에서 B형 분자는 A형 분자의 成長性 高分子 라디칼에 첨가하게 된다. 일반적으로 자유라디칼 중합방법은 음이온중합에서와 같이 高分子 구조의 調節이 허용되지 않는다.

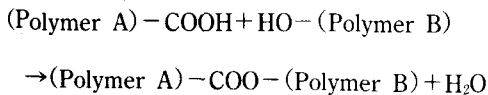
고무화학자들이 관심을 가지는 고무가공기술에 있어서의 자유라디칼 공정에는 機械的化學反應(mechanochemical reaction)이 수반된다.²⁷⁾ 두 종류의 고무를 공기가 없는 상태에서 素練하면 分子들 중 일부는 기계적 전단변형으로 인하여 절단되면서 자유라디칼을 형성할 것이고 별다른 작용이 없는 곳에서는 형성된 라디칼이 새로운 高分子物質로 결합될 것이다.



새로 형성된 중합체 중 일부는 같은 라디칼끼리

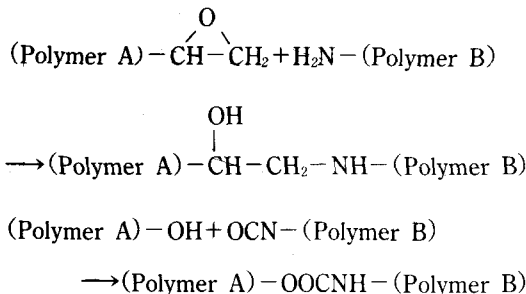
再結合된 同質重合체로 존재하고 그 일부는 block copolymer가 될 것이다. 물론 block의 길이는 調節되지 않는다. 더군다나 반응과정으로 보아 mastication공정에서 형성될 수 있는 diblock polymer는 절단되었다가 再結合된 것이므로 반응시간에 따라 보다 복잡한 구조의 polyblock으로 유도될 것이다. 반응이 시작되면 순수한 同質重合체의 농도는 감소하고 block의 평균길어도 감소되어 더욱 복잡한 구조로 되는 이유는 chain transfer-to-polymer reaction으로 인한 分枝化 때문이다.

위에서 설명한 중합방법은 비닐과 디엔單量體, 또 陰이온重合의 경우에는 에틸렌옥사이드와 같은 어떤 고리형 單量體를 사용한 block copolymer의 生成에 적용할 수 있다. 이들 방법은 축합반응이나 轉位形 block copolymer의 제조에는 일반적으로는 적절하지 못하다만 이와같은 물질을 제조하는 한 방법(축합 중합법)의 예로는 carboxyl end-group을 가진 한 重合체는 hydroxyl end-group을 가진 다른 配合체와의 반응이 이룩될 것이다.



이 때 비록 ester교환 가능성은 있다할지라도 1차 중합체의 양끝 사슬에 에스테르기가 있을 때는 주의하여야 한다.

Coupling반응은 다음 2가지 예로 설명되는 것과 같이 축합반응없이도 행할 수 있다.



위의 방법들 보다 특별한 방법으로서 공업적으로

중요한 block polymer가 실제적으로 제조되고 있지만 그 자세한 방법은 아직 밝혀지지 않고 있다.

3. 工業用 Block Copolymer 型 熱可塑性 고무

3. 1 Styrene-Butadiene 熱可塑性 고무 및 그 誘導體

이와같은 형태의 工業用 重合체는 1965年 Shell Co.에서 발표된 Kraton, Cariflex TR등으로 單量體의 계속注入式 陰이온重合法으로 생산할 수 있었다. 전형적인 한 系로는 cyclohexane중에서 sec-butyl lithium을 開始劑로 사용한 스티렌중합체의 용액(living polystyrene polymer임)에다 penta-cyclohexane에 용해시킨 부타디엔 중합체의 용액을 注入시켜 부타디엔 중합체의 양끝이 스티렌 중합체에 첨가반응을 일으키면 곧 triblock copolymer인 S-B-S가 생성된다.

이와 유사한 기술로도 부타디엔 대신에 이소프렌을 사용하여 S-I-S형 triblock copolymer도 생성된다.

일반적으로 polydiene block 의 분자량이 약 35,000~150,000 정도일 때 polystyrene block의 분자량은 약 20,000 정도의 比率로 形成되며 상온에서는 補強된 加黃고무와 아주 유사한 특성을 나타내며 전자현미경 관찰에서도 두 相으로 관찰된다. 즉

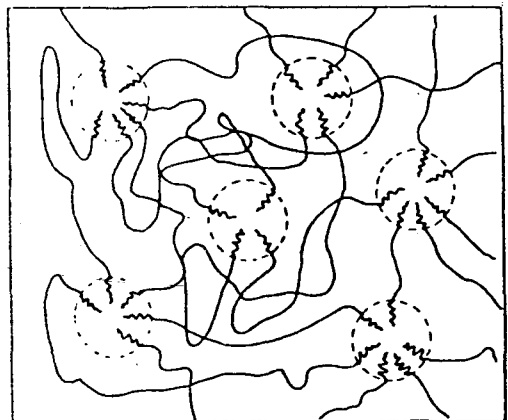


Fig. 2 S-B-S triblock 共重合체에서 polystyrene 領域구조의 圖式表現⁵⁾

polystyrene이 풍부한 부분(Fig. 2에서 점선으로 표시된 원 속)이 polybutadiene이 풍부한 즉 彈力性이 풍부한 base에 연결된 插入形으로 존재한다는 것이다. (Fig. 2)

여기에서 polystyrene 영역 내에서는 polystyrene이 衆集되어 있으므로 polystyrene 分節의 사슬 끝들이 物理的으로 일종의 多數架橋點을 형성한 것과 같아서 보강제로서의 행동과 유사하게 된다는 것은 合理的인 생각인듯 하다. Polystyrene block이 Tg이상으로 가열되면 보다 저분자량인 polystyrene block의 물리적 가교현상이 부드러워지므로 copolymer 전체가 부드러워지고 따라서 熱可塑性化된 것처럼 流動될 수 있게되는 것이다. 반면에 polybutadiene block의 Tg이하로 냉각되면 copolymer 전체의 구조가 단단해져서 부서지지게 된다. 이러한 현상은 실험실적으로도 관찰된다.

또 위의 model에서 S-B diblock이나 B-S-B triblock에서 각각 독립적으로 가황되지 않는한 pseudo-network 고무처럼 거동하지는 않을 것이다라는 것도 실제적으로 증명되었다.

Block copolymer에서 구조적 변화에 영향을 미치는 즉 S : B의 비율, 구조형성상의 全分子量 및 block분자량, 물리적 특성들은 광범위하게 연구되고 있다. S : B 비율변화에 따른 영향은 block copolymer의 일반적인 관찰로서도 잘 일치되고 있다. 미세한 相으로 분리된 3가지 형태는 구성 성분의 한두 成分이 球形, 막대形 또는 lamellae형으로 되어 있다. 2分子無定質(非結晶質) block copolymer에서 구성

成分間的 부피 비율의 변화로 일어나는 효과는 Fig.3에 도시하였다.

일반적인 상태에서 가장 큰 관심사항은 한 系 내에서는 polystyrene 分節이 球形으로 응집된다는 것이다. 하지만 만일 한 系가 구성 成分 中の 한 成分이 원통 또는 막대形으로서 한 方向으로 균일하게 배향되거나 두 成分이 서로 비슷한 方向으로 균일하게 lamellae형으로 배향된다면 기계적 성질에 있어서 異方性(anisotropy)을 나타내는 고무가 생성될 수도 있다. Polystyrene block의 분자량이 평균 5,000정도면 多量架橋點을 형성하는데 충분한 크기의 영역을 형성할 수 있다는 것이다. 이와같은 값은 Meier(1969)⁷⁾가 예언하였고 Holden의 실험 결과와 일치되었다(Holden *et al.*, 1967)⁸⁾. Polystyrene block의 분자량이 6,000에서 10,000으로 증가되면 인장강도는 150에서 3,350 lb/in²(1×23 MN/m²)로 증가된다. (그렇지만 이 실험에 있어서 polystyrene block의 분자량 증가는 polybutadiene block의 분자량 감소를 동반한다는 것을 주목하여야하며 그 增減의 差를 말하는 것이다). S-B-S triblock의 인장강도는 polystyrene 分節의 길이 보다는 오히려 polystyrene의 함량에 주로 의존된다는 의견을 제시하는 學派도 있다(Morton *et al.*, 1969)⁹⁾

Polybutadiene 分節의 길이가 임계값 이상으로 증가하는 것은 그 S : B比가 일정하게 유지되거나⁵⁾ 단지 그 중앙 block의 길이가 변화하든간에 (Bishop and Davidson, 1969)¹⁰⁾ 기계적 특성에는 영향이 나타나지 않는다. 또 임계값 이상에서는 그 모듈러

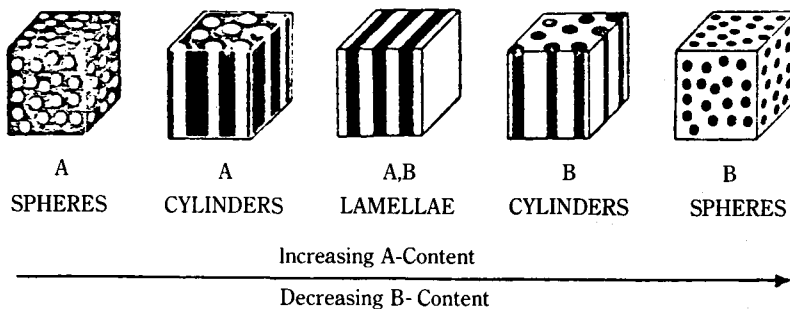


Fig.3 Block copolymer의 block 부피 비율에 따른 형태학적 의존圖⁶⁾
(A와 B는 system에 관계없이 分子를 형성하는 두 成分을 뜻함).

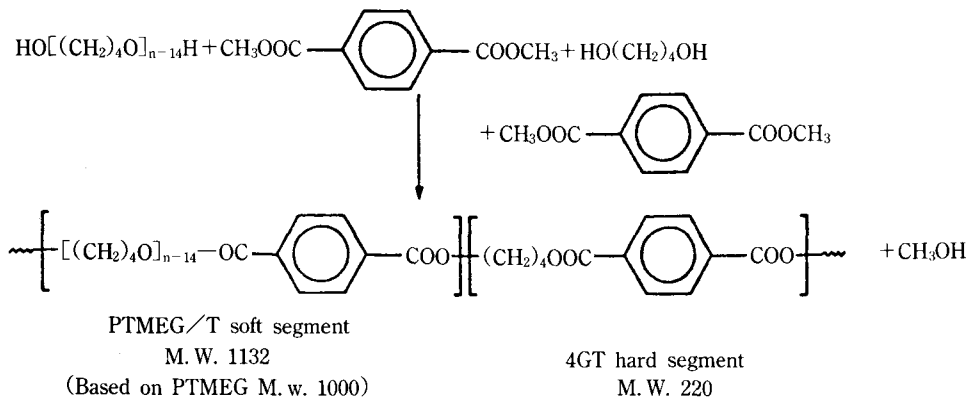
스는 물리적 엉킴으로 인하여 조정된다고 제안하였다.

위에서 설명한 물질들은 線形 triblock물질로 간주된다. 이와 비슷한 물질은 수년 전에陰이온중합으로도(Phillips Petroleum에서) 생성되었지만 부타디엔과 스티렌의 반응 속도 차이로 인하여 스티렌 보다는 부타디엔의 피상중합이 형성된다. 지금은 Phillips Petroleum社가 Fig.1과 같은放射狀 物質을 요구하고 있다. 이러한 중합체는 tri-chain이든 tetra chain이든 간에 분자량이대등한 선상 중합체와 비교하면 용액 및 용융점도가 낮으므로 접착제로서의 응용에 이점이 있고 보다 더 조밀하게 分枝化된 중합체는 다른 분자와 잘 엉키지 않는 폴리에틸렌 처럼 된다.

Bi¹¹⁾는 부타디엔-스티렌 별形共重合体の 형성(35개의 별가지를 가진것)을 발표하고 가교제로는 디비닐벤젠을 사용하였다. 별가지가 12에서 35까지 일련의 별形重合体에서 별가지의 수가 증가된다고 해서(별가지의 길이는 一定함) 용융 또는 용액 점도가 증가되지는 않았다.

3. 2 Polyether - Polyester 類

3.1에서 고찰한 S-B-S系와 polyether-polyester와



소개된 전형적인 한 제법(Witsiepe, 1972)¹²⁾으로서 에스테르 교환 촉매 하에서 polymeric diol(例 PTMEG)과 50% 이상의 과잉 diol(短鎖形)과의 혼합물이 dicarboxylic acid(보통 dimethyl terephtha-

는 두가지의 중요한 차이가 있다.

첫째로 S-B-S系는 陰이온性 二重結合의 重合인데 反하여 polyether-polyester는 축합중합으로 生成된다.

둘째로 S-B-S 重合体的 두 成分은 無定形인데 反하여 工業的으로 重要的인 polyether-polyester에서의 한 成分은 結晶性이다.

이 두 重合体는 實제적으로 多重架橋처럼 거동하는 hard영역과 彈性的인 soft영역으로 區分되는 것이 公同 特征이다. 이들 물질은 Hytrel에 의하여 예시되었고, 1972년에 Du Pont 社에서 소개된 것으로 1,4-butane diol과 분자량이 600~3,000 정도의 hydroxyl terminated polyether (polytetramethylene ether glycol; PTMEG)와의 blend물과 dimethyl terephthalate의 에스테르 교환반응으로 만들어진다. 化學量論的으로 생각해도 보다 긴 연쇄의 tetramethylene terephthalate(4GT)는 polyether 分節과는 달리 높은 융점을 나타낸다. 4GT 分節은 hard영역에서 分離되므로 hard segment로 언급되고 polyether segment는 그와 반대되는 뜻에서 soft로 언급된다. 그 기초적인 化學式은 다음과 같이 요약된다.

late)의 하나 또는 그 이상의 methyl ester가 에스테르 교환반응을 일으켜 prepolymer를 형성시킨다. 여기에서 부생된 메틸알콜을 제거한 후 반응혼합물을 1mm이하의 감압하에서 240~260°C로 가열하면

과잉의 diol은 증류되어 진다. 이때 가열은 중합체의 용융점도가 더 이상 계속적으로 증가되지 않을 때까지 진행하는데 약 2시간 정도가 소요된다.

전형적인 제품은 약 25,000~30,000 정도의 數平均分子量 (\bar{M}_n)을 가진다.

이들 탄성체는 가장 일반적인 탄성체와 비교하면 \bar{M}_n 이 낮지만 보다 높은 \bar{M}_n 은 non-loadbearing chain end의 필요성을 최소화 하고자 함이며 hard segment에 의하여 반응종결된 block copolymer에 있어서는 문제시되지 않는다. 따라서 hard segment의 함량이 약 35~85%까지는 이용될 수 있다. 또 hard block을 tetramethylene-1,4-cyclohexane dicarboxylate로 改質시킨 중합체(Tennessee Eastman Co., Lilaonitkul and Cooper, 1977)¹³⁾도 발표되었고 組成이 밝혀지지 않은 polyether-ester 熱可塑性 고무도 Arnitel이란 상표로 AKU에 의해 공급되었다.

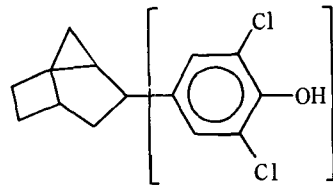
Polyether-polyester 열가소성 탄성체에 대한 2가지 형태학적 모델이 제시되었다. 한 모델(Cella, 1973)¹⁴⁾은 연속적으로 관통된 결정질과 비결정질 영역이 무작위하게 配向·연결된 lamellae hard segment로 존재하면서 분자내의 탄성부분을 고정시킨다는 것이고 또 Seymour¹⁵⁾ 등이 제안된 모델은 비결정성 hard segment와 PTMEG soft segment의 혼합으로 이룩된 内部放射狀(inter-radial) 非結晶性 영역이 4GT放射狀 lamellae와 작은 球의 구조를 형성하고 있다고 하였다. 또 Lilaonitkul과 Cooper¹³⁾는 시료 造作方法과 組成에 따라 細分類시킨 작은 球를 형태학적으로 연구한 작은 球 모델 개념을 제시하므로써 뒷받침하고 있다.

위와같은 열가소성 탄성체는 物性상으로는 전형적인 고무와 열가소성 플라스틱(Shroe A 硬度가 약 90인 硬質고무에서 폴리프로필렌까지를 말한다)의 중간 정도이다. 또 hard segment 결정체의 용융점은 hard segment 含有量에 따라 증가된다. 즉 4GT 分節을 약 33% 함유한 것은 T_m 이 163°C이고 84%를 함유한 것은 214°C로서 S-B-S 중합체를 얻을 수 있는 것 보다 더 광범위한 適用溫度가 허용된다. 뿐만 아니라 耐油性, 耐溶媒性, 耐굴곡피로성이 좋고 탄성이 높고 機械的 過使用에 대한 저항성과 각종

공학적 응용에 있어서 고무에 요구되는 기타 특징을 지니고 있다.

3. 3 Polycarbonate系 고무

Polyether, polytetrahydrofuran을 基底로한 block copolymer와 bisphenol A의 polycarbonate가 1961년에 제조되었고¹⁸⁾ polyether 대신 polyoxyethylene을 사용한 類似製品이 2년 뒤에 보고되었다¹⁹⁾. 1965년 Perry²⁰⁾는 polytetramethylene ether glycol (PTMEG)과 多環狀 glycol의 혼합물을 methylene chloride/pyridine 용액 중에서 포스켄화 반응을 시켰다. 다음 구조식과 같은 多環狀인 4,4-(2-norbornylidene)-bis(2,6-dichlorophenol)을 사용한 경우에는 아주 흥미로운 결과도 발표되었다.



彈性は Spandex와 대등한 것이 얻어 졌고 그중 가장 좋은 결과는 PTMEG함량이 전체의 약 65%일 때 라고 한다.

Perry는 hard cyclic구조가 사슬의 運轉성을 제한시키므로 효과적인 tie-down점이 된다고 제안했다. 열가소성 polyether-polyester와 S-B-S 共重合체에 관한 경험으로 보아 環狀 glycol의 block은 單一環狀 glycol 單位로 polycarbonate의 사슬 중에 무작위로 위치하고 있다기 보다는 hard segment의 바탕으로서 위치하고 있다는 가정이 상당한 타당성을 인정받고 있는 것 같다.

3. 4 열가소성 Polyurethane

전형적인 polyurethane(Pu) 제조방법은 block copolymer를 生成시켰다. polyol, diisocyanate 및 glycol의 반응은 다음과 같다.



(Polyol)



Polyol soft segment

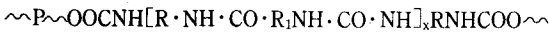
Polyurethane hard segment

위의 화학식에서 오른쪽 괄호 부분은 polyol 分子보다 훨씬 더 많은 glycol이 존재하기 때문에 한 block을 형성하는데는 여러번의 반복이 필요하다. 만일 R와 R₁이 작고 규칙적인 단위라면 PU segment는 水素結合으로 높은 inter-segment引력을 나타낼 것이다. 따라서 이러한 중합체는 hard와 soft 영역을 가진 S-B-S 중합체와 유사한 거동이 기대된다. 이러한 결과는 Cooper와 Tobolsky 및 그 후의 연구결과와도 잘 일치된다¹⁹⁾.

여기에서 glycol대신에 amine을 사슬확장제로 사용하면 다음의 polyurea-polyurethane hard segment가 얻어지게 된다.



(Polyol)



Polyol soft segment

Urethane-terminated polyurea hard segment

또 물을 사슬확장제로 사용하였을 때도 유사한 구조가 형성되는데 이 때에는 CO₂가 부생된다.

전형적인 한 제조공정으로서 과량의 diisocyanate (통상 4,4-diphenyl methane diisocyanate)와 \bar{M}_n 이 800~2,500 정도의 線狀 terminal dihydroxy polyester 또는 polyether가 80~120°C에서의 반응으로 prepolymer가 생성된다. 이 단계에서는 isocyanate-terminated prepolymer와 미반응 isocyanate가 혼합물로 존재한다. 다음에는 이 혼합물이 사슬확장제 (보통 1,4-butane glycol과 같은 glycol)와 반응하여 hard PU segment와 사슬을 형성하는데 그 사슬의 길이는 과잉의 isocyanate(+ stoichiometric glycol)의 량에 따라 달라진다.

Polyol, isocyanate 및 glycol이 동시에 반응되면서 hard와 soft segment로 사슬의 분할이 가능하지만

그 분할이 명확하지는 못하다. 그러나 보다 높은 연화점과 보다 낮은 압축영구줄음을 나타내는 중합체를 생성시킬 수 있는 prepolymer는 가능하다.

만일 과량의 isocyanate가 사용되었다면 그 isocyanate가 main chain 중에 있는 urethane基와 allophanate cross-link를 형성하면서 가교된다. 그러나 그와 같은 allophanate基가 존재하더라도 중합체의 열가소성 本質이 파괴되지는 않는다. 그 이유는 熱적으로 불안정하여 가열하면 breaking down되고 냉각하면 다시 형성되기 때문이다. 여기에서 물이나 아민이 사슬확장제로 사용되었다할지라도 urea基는 과잉의 isocyanate와 반응하여 biuret cross-link를 형성할 것이므로 열가소성을 유지하려면 피해야 한다.

열가소성 PU와 같은 구조의 일반적인 고무에서도 부분가교가 함존되어 있으므로 成形 후의 post-curing 과정에서 증가된다.

Schollenberger²¹⁾가 개발한 Estane-Goodrich Co.의 한 제품으로서 (isocyanate + glycol) : polyol 比를 증가시키므로서 hard segment 비율에 따라 硬度和 모듈러스가 증가되고 인장강도는 최대로되며 영구늘음율은 최소로 된다. 사슬확장제의 종류를 바꾸었을 때 일어나는 효과도 연구되었지만 (Brit. Pat., 1025970 ; Piggott et al., 1960)²²⁾ 그 자료에는 다소 모순되는 점도 있다.

示差走射熱量計(DSC) 및 示差熱分析(DTA)으로 여러가지 轉移를 확인하였다²³⁾. 4,4'-diphenyl methane diisocyanate와 1,4-butane glycol 및 poly(tetramethylene adipate)로 生成된 고무는 약 -120°C, -50°C, +25°C, +50°C, +80°C 및 +160°C 부근에서 轉移되었다. 여기에서 -120°C와 -50°C는 T_g로서 아주 짧은 inchain segment와 연관된듯하고 중간의 두 온도 +25°C와 +50°C는 soft block에 있어서의 용융 또 分子配列의 이탈과 관계되는듯하고 높은 두 온도인 +80°C, +160°C는 hard segment의 용융점과 관련인듯하다. 용융의 本質은 모호하지만 열가소성 PU 탄성체의 스펙트럼으로 있는 것은 상당한 믿음성이 있는 것으로 hard block에 있어서 3가지의 配列순서가 주장되고 있다.

① 分子配列에서 실질적인 구분은 없지만 사슬과

사슬 사이에는 水素結合이 존재한다.

② hard block 영역은 몇몇 分子配列이 水素結合으로 함께 모여 있다. 그러나 X-선 回析 해석상으로는 準結晶度(paracrystallinity)와 비교하면 結晶體로 보기에 불충분하다.^{24),25)}

③ 結晶體를 내포한 영역이 존재한다. 이 영역은 stress를 加하거나 annealing시킨 sample에는 그 영역이 더욱 뚜렷하게 나타난다.

열가소성 PU에서도 S-B-S 중합체의 외관 형태와 아주 유사한 구조의 영역이 관찰되는데 그 영역은 정확한 조성과 열이력에 따라 변환된다.²⁶⁾ 이 중합체에 대한 Allport와 Mohager²⁶⁾의 논평에서 hard segment는 球形領域에 존재하고 이 영역 또한 hard segment만으로 구성되어 있지 않다는 것이다. 그것은 아무리 타당한 가정이라 하더라도 球形 영역에는 hard segment가 풍부하고 非結晶質에는 soft segment가 풍부한 것이다.

열가소성 PU고무는 注型PU와 유사한 특성을 가지고 있다. 그러나 共有性架橋結合을 함유하지 않기 때문에 압축영구출음율값은 다소 높아서 나쁘지만 열가소성고무로서는 일반적인 것이다. 주용도는 seal, 부위, 回施狀의 bellow 및 bearing(例. steering column bearing 등) 등이다.

3. 4. 1 Spandex Fibre

탄성체인 PU로, "Spandex fibre"로 알려진 탄력성 섬유에서 유래된 호칭이다. 열가소성 PU고무와 같은 이들 물질은 hard segment와 soft segment로 구성되어 있다. 그러나 미국연방무역회에서 규정한 Spandex란 分節化된 PU가 적어도 85% 이상 함유된 중합체를 뜻한다. 처음으로 상품화된 것은 1958년 Du Pont에서 소개된 Lycra였고 그 이후 많은 유사한 다른 물질들이 Vyrene(US Rubber), Dorlastan(Bayer), Spanzelle(Courtauld) 및 Glospan(Globe Manufacturing) 등으로 소개되었다.

사용되었던 polyol은 polyether 또는 polyester이다. Du Pont社は Lycra 제조에 polytetramethylene ether glycol(poly tetrahydrofuran, poly(1,4-oxybutylene glycol))를 사용하였고, US Rubber는 처음부터 Vyrene제조에 ethylene과 propylene의 혼합

물과 adipic acid와의 축합으로 만들어진 분자량 2,000정도의 polyester를 사용했다. Polyether를 기초원료로한 Vyrene-2는 1967년에 소개되었고 말단수산기를 가진 polyol을 사용했다.

말단에 수산기를 가진 polyol은 과잉의 isocyanate와 반응하여 말단 isocyanate기를 가진 線狀重合體로 된다. Lycra에는 tolylene diisocyanate가, Vyrene에는 diphenyl methane diisocyanate가 사용되었다. 말단이 isocyanate로 정지된 중합체의 사슬확장은 일반적으로 아민을 사용하였지만 그 工程은 매우 다양하다. 한 예를들면 Du Pont社에서는 사슬정지제로 작용하는 monoamine과 함께 hydrazine(NH₂NH₂)이나 ethylene diamine과 같은 diamine dimethyl formamide 용액 중에서 말단 isocyanate로 정지된 polyether와 반응시키고 반응용액으로부터 섬유가 紡糸된다. Vyrene의 경우 말단이 isocyanate로된 polyester는 소량의 물과 반응하여 isocyanate기의 일부가 아민으로 전환되면서 고분자 섬유질로 형성된다. 형성된 spun fibre를 가열하면 amine과 isocyanate기가 urea結合을 형성한다.

天然고무 라텍스系와 비교해보면 Spandex 糸는 높은 인장강도와 모듈러스, 耐酸化性이고 보다 紡糸로 될 수 있다. 따라서 라텍스糸의 응용범위보다 넓어서 매우 가벼운 의복, 큰 耐久性을 요구하는 분야에도 이용된다. 非彈性섬유와 blend된 staple fibre로도 소개되었다.

3. 5 열가소성 올레핀 고무類

열가소성 polyolefin 고무는 최근에 공업적으로 유용한 탄성물질로서 大量化 상품 중에 속한다. 다시 말하면 전형적인 고무화학 기본 원리와는 다르므로(특히 加黃工程) 고무기술에 있어서 새로운 중대한 방향을 제시하고 있는 것이다.

자동차용 공기타이어의 出現 이후 고무기술과 관련사항으로서 가장 중대한 일처럼 발표되기도 했다.

1960년 이후 세계적으로 제안된 자동차 안전규제에서 radiator grill, 조명등 주변, bumper cover, fascia cover, 창문의 gasket, 각종 자동차 부품에 彈性을 가진 유연한 재료의 사용을 권장했을 때 열

가소성고무가 high stiffness성, 輕비중, 긴 가황공정 없이도 제조할 수 있는 利點때문에 관심이 크게 집중되었다.

열가소성 polyolefin고무는 가격면에서, 耐侯性과 無毒性, 工程의 용이성, 실수요자의 요구특성등으로 유달리 관심되었다.

지금은 여러 회사에서 상품화되고 있고 새로운 분야에의 용도도 안내되고 있다. 한 예로 cable의 절연체로서 그 전기적 특성은 중요하다.

열가소성 polyolefin고무(TPOs)는 polypropylene과 ethylene propylene 고무(EPR)와의 물리적 혼합체이다. 架橋형상은 폴리프로필렌 成分을 基底로 한 結晶体 영역에서 나타나고 있다. 폴리프로필렌의 結晶体영역과 EPR의 彈性영역을 효과적으로 連鎖하기 위하여 폴리프로필렌과 EPR 中の 규칙성 P.P. segment와의 共結晶化가 형성되어야한다. 그러한 連鎖는 P.P의 결정구조에 의하여 탄성체의 network로 연결되어야 한다.

요약하면 중합체의 특성은 다음과 같은 변수에 따라 달라진다.

① 고무에 있어서는 分子量, 에틸렌 : 프로필렌의 比, 分子와 分子間的 변이성, 分子内에서 單量体分布의 block성.

② 폴리프로필렌에서는 입체규칙성, 분자량, 함준 2차 단량체의 량,

③ 고무와 폴리프로필렌의 比率, 등이다.

참고 문헌

- Allport, D. C. and Janes, W. H. (Eds.) Block Copolymers, Applied Science Publishers, London (1973)
- Bradford, E. B. and Mckeever, L. D., Chapter 2 of Progress in Polymer Sci., Vol. 3 (Ed. A. D. Jenkins), Pergamon, London(1971)
- Manson, J. A. and Sperling, L. H., Polymer Blends and Composites, Heyden/Plenum, London (1976)
- Bolland, J. L. and Melville, H. W., Proc. 1st Rubber Tech., Cont. (1938). P. 239.
- Holden, G., Bishop, E. T. and Legge, N. R., *J. Polymer Sci.*, C 26, 37(1969)
- Molau, G. E., Block Polymer(Ed. S. L. Aggarwal), Plenum Press, New York-London, P. 102 (1970.)
- Meier, D. J., *J. Polymer Sci.*, C 26, 81(1961)
- Holden, G., Bishop, E. T. and Legge, N. R., Paper Presented to the International Rubber Conference, Brighton, England(1967)
- Morton, M., McGrath, J. E., and Juliano, P. C., *J. Polymer Sci.*, C 26, 99(1969)
- Bishop, E. T. and Davidson, S., *J. Polymer Sci.*, C 26, 59(1969)
- Bi, L. J., Quack, G., and Young, R. N., Paper Presented to the International Rubber Conference, Brighton, England, (May 1977). Preprints Produced by Plastics and Rubber Institute, London.
- Witsiepe, W. K., ACS Polymer Preprints, 13, (1), 588(April; 1972)
- Lilaonitkul, A., and Cooper, S. L., *Rubber Chem. Technol.*, 50, 1(1977)
- Cella, R. J., *J. Polymer Sci.*, C 42, 727(1973).
- Seymour, R. W., Overton, J. R., and Corley, L. S., *Macromolecules*, 8, 331(1975).
- Bongsup, Sin, *Journal of the Korean Institute of Rubber Industry*, 22, 347(1987).
- Goldberg, E. P., *J. Polymer Sci.*, C 4, 707(1963).
- Merrill, S. H., *J. Polym r Sci.*, 55, 343(1961).
- Cooper, S. L. and Tobolsky, A. V., *Textile Res. J.*, 36, 800(1966) ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 1837(1966) ; *ACS Polymer Preprints*, 8, (1), 52 (1967).
- Perry, K. P., Tackson, W. J., and Caldwell, J. R., *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3451(1965).
- Schollenberger, C. S., Scott, H., and Moore, G. R., *Rubber World*, 137, 549(1958).
- Pigott, K. A., Frye, B. F., Allen, K. R., Steingiser, S, Darr, W. C., Saunders, J. H. and Hardy, E. E., *J. Chem. Eng. Data*, 5, 391(1960).

23. Miller, G. W. and Saunders, J. H., *J. Appl. Polymer Sci.*, 13, 1277(1969) ; *J. Polymer Sci.*, 28, 1923(1970).
24. Bonart, R., *J. Macromol. Sci., Phys.*, B2(1), 115 (1968).
25. Bonart, R., Morbitzer, L., and Hentze, G., *J. Macromol. Sci. Phys.*, B3(2) 337(1969).
26. Allport, D. C., and Mobajer, A. A., Chapters 5 and 8C of Block Copolymers (Eds. D. C. Allport and W. H. Janes). Applied Science Publishers, London(1973).
27. Huh, D. S., *Journal of the Korean Institute of Rubber Industry*, 21(3), 255(1986)
28. Kim, J. S., *ibid*, 22(2), 133 (1987).

TOPICS

水架橋形 PU Elastomer의 開發

水架橋形(water-crosslinked) Polyurethane elastomer가 Mobay Corp. 에서 開發되었다.

Elastomer Vulkollan 18W는 1,5naphthalene diisocyanate인 Desmodur 15를 물과 架橋시켜 mat형태로 壓着加熱시켜 Vulkollan ester로 제조된다. 감겨진 mat를 잘라서 만든 예비성형품(preform)을 다시 壓着成形시켜 제품을 제조하는 것으로 가장 큰 특성은 濕潤 耐磨耗性이 강철보다 좋다고 한다.

製品의 硬度는 Shore A 65에서 Shore D 70까지 광범위하므로 자동차산업, 섬유산업, 제지산업, 기타 산업에서 내마모성을 요구하는 部品 제조에 특히 적합하다.

일예로 Shore A 70정도의 것은 매우 柔軟하고 濕潤耐磨耗性도 우수하여 채굴 및 건축용 pump의 membrane으로 사용하면 아주 효과적이라고 한다.

Vulkollan 18W의 物性は 인장강도가 6600 psi, 신장율 660%, Die C 파열강도가 580lb/linear inch, split 파열강도가 210 lb/linear inch라고 한다. 자동차의 rocker panel과 side-door cladding용으로도 좋다.

Texin DP7-1054는 유리섬유로 보강시킨 PU elastomer로 線熱팽창係數가 낮고 Primer나 표면처리 없이도 Class A의 彩色加工性を 나타낸다고 한다.

또 열안정성이 탁월하여 자동차부품(전형적 자동차 彩色조건인 250°F oven内에서 30分 동안 흘러내림 현상등이 없을 것)에도 적용되며 또 굴곡탄성율이 180,000 psi로 매우 좋다.

物性は Shore D 硬度가 80, 신장율이 25~30%, Notch Izod 내충격강도가 6 ft-lb/in나 된다. Plastic Design Foun, July/August 1988. p. 88.