

액상고무(Liquid Rubber)의 경화와 물성

김 윤 석
하 창 식
조 원 제

1. 서 론

전보¹⁾에서 액상 고무를 정의하고 그 제조 방법 및 가공 기술 등에 대해 살펴 보았다. 고무의 가황이 고무의 가공에서 대단히 중요한 몫을 차지하는것 처럼 액상 고무에서도 경화 반응과 그에 따른 물성에 대한 고찰은 대단히 중요하다. 여기에서는 전보에 이어 액상 고무의 경화와 물성에 대해 최근 문헌들을 중심으로 그 내용들을 살펴 보고자 한다.

2. 경화와 물성

액상 중합체들은 유용성을 가진 고상 생성물을 만드는 목적으로 경화된다. 그러한 성질들은 본질적으로 경화 과정에 너무나 크게 의존하므로 두가지 주제가 함께 논의될 것이다.

2.1 관능성과 경화

연쇄 반응으로 부반응없이 진행되는 telechelic 중합체들의 연쇄 확장과 가교는 전통적인 단계 성장 과정으로 간주되어야 하며 실제로 이것은

gel화 거동으로 경화되지 않은 혼합물(전보의 3.2.2절 참조)에 대한 평균 관능성을 예상하는 연구를 포함한다.

Ivan과 Kennedy²⁾는 액상 고무에 대한 함축적인 의미를 생각하고 연쇄의 확장이 이관능성의 시약으로 이루어질 때 액상 중합체의 평균관능성(f_n)에 대한 관계를 유도했다. 이를 위해 수평균 연쇄확장도라는 용어를 다음과 같이 정의하였다.

$$\overline{DEn} = \frac{\text{Prepolymer 분자의 수}}{\text{확장후 고분자의 수}} \quad (1)$$

그 다음 최대로 얻어질 수 있는 연쇄확장(즉 100% 전환율에 대해)은

$$\overline{DEn} = \frac{2}{2-f_n} \quad (2)$$

로 주어진다.

이 식은 예를 들면 최대로 얻을 수 있는 연쇄확장은 그러한 prepolymer의 10%가 일관능성일 때($f_n=1.9$)²⁾ 단지 20개만이 prepolymer 단위라는 것을 보이면서 일관능성 물질의 효과를

정량적으로 보이는데 사용되어진다.

똑같은 가교의 수가 각각의 경우에 만들어졌더라도 가교전 중합체의 분자량이 낮을 수록 자유연쇄 말단의 수는 더 커질 것이다. 표 1에 액상과

고상 polybutadiene으로 경화된 경화물의 물성을 나타내었다.

액상 고무로 부터 나온 생성물의 높은 신장률 등 성질의 차이는 사슬의 자유말단에서 나온 가

표 1. 액상과 고상 polybutadiene으로 부터 경화된 경화물질들의 성질

Source ^b	가교되지 않은 고분자의 성질		Black이 들어있는 경화물질들의 성질 ^a			
	\bar{M}_n	\bar{M}_w	TS (MPa)	1100% 탄성	EB (%)	경도 (Shore A/IRHD)
1	16000	61000	9.3	2.5	410	61
1	17000	47000	12	2.7	400	61
1	18000	101000	11	2.6	400	60
1	25000	340000	12	2.3	470	51
2	110000	880000	20	4.0	280	73

^a 이 표와 다음의 표에서 TS는 인장강도, Mod는 주어진 확장길이에서의 탄성율, EB는 파단 신율이다.

^b 1, 연쇄확장된 액상고무 생성물; 2, 전통적인 고상 polybutadiene(상업적인 유화 중합체)

소화 효과를 나타낸다. BR 경화 생성물과 CTPB의 직접적인 epoxy 경화에서 얻어지는 생성물과 비교했을 때 같은 경향들이 얻어질 수 있다(예, 150°C에서 정상적으로 삼관능성의 수지와 경화되었을 때 - 표 5 참조).

액상 고분자에서 과잉의 일관능성은 경화후의 생성물에 저장도와 저탄성율을 가지도록하는 반면 과도한 다관능성의 효과도 유사하게 예측된다. 이런 경우 탄성율은 증가하나 신장율은 감소한다. 음이온 tristar HTPB의 MDI 경화에 대한 결과들이 표 2에 주어져 있다.

표 2. 서로 다른 tristar HTPB들의 경화 생성물의 성질

액상고분자	Black이 부가된 경화 생성물의 성질들		
	TS (MPa)	100% Mod. (MPa)	EB (%)
평균가치 \bar{M}_n			
830	10.9	5.34	180
1370	12.9	5.17	170
2920	17.4	2.90	380

2.2 경화반응

원료 물질의 관능성에 대한 의존성은 단계식의 경화 과정에서 얻어진 망상의 형태에 영향을 미

치는 것은 당연하다. 고전적인 조건들은 중합 반응에 엄격한 필요조건들을 부가하였는데(즉 액상고무의 맥락에서 연쇄의 확장과 가교와 같은) 이것들은 높은 전환율로 진행되어져야 하는 반응들과 분자량의 증가에 기여하지 않는 부반응이 없어야 한다.³⁾ 실제로 반응이 충분히 빠르게 진행되어 단계식 성장에서 성공적으로 이용될 수 있는 유기반응은 거의 없다.

2.2.1 Hydroxy-telechelic 고분자의 경화

Isocyanate는 polyurethane 탄성체의 화학과 유사한 수산기로 말단을 이룬 액상 고무계에 대한 경화제로 가장 널리 사용된다. 이관능성 시약으로도 HX로 나타내어지는 활성수소를 가진 isocyanate 반응은 연쇄확장(말단의 HX에 대해) 가교(주쇄의 HX에 대해)가 일어나며 각각의 상대적인 비율은 화학 양론 계수, 온도, 사용된 촉매에 의해 지배된다. 이러한 반응들의 첫번째는(urethane 형성식(3)) 극성이나 입체효과에 의해 영향을 받고, 보다 산성이 강하고 입체적으로 장애를 받는 수산기일 경우 더욱 느리게 된다.

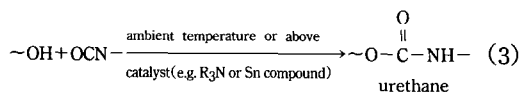


표 3. R-45M(ARCO)의 TDI 경화와 생성물의 성질

배합비					
NCO/OH	1.1	1.1	1.1	1.4	1.4
경화온도(°C)	100	100	100	150	150
경화시간(h)	4~6	4~6	4~6	0.75	0.75
Carbon black	0 HAF	20 HAF	10 HAF	0 ISAF-LS	0 HAF
Oil(pph of polymer)	0	0	0	0	0
물 성					
TS(MPa)	1.2	3.8	4.4	16	17
100% 탄성율(MPa)	0.91	1.3	1.0	4	7
EB(%)	210	345	511	300	210
경도(IRHD/Shore A)	41~43	47~52	41~44	74	79
참 고	6 ^a	6 ^a	6 ^a	84	84

^a 1 MPa = 145 lb/in²을 사용하여 초기치로 부터 환산된 값

대표적인 TDI 경화에 의한 경화물의 성질을 표 3에 나타내었다.

HTPB diisocyanate 경화에 있어서 부가적인 성분으로서 사슬 길이가 짧은 단연쇄 diol에 의해 고탄성의 생성물이 강화 충전제 없이 얻어질 수 있다. 만일 단연쇄의 diol이 polybutadiene diol에 대해 동몰량으로 주어진 경우에 있어서 Ono와 그의 동료들⁴⁾은 단연쇄 diol으로써 N,N-bis(2-hy-

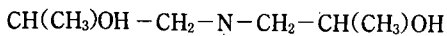
droxy propyl)amine(HPA)(I)을 사용하여 연구하였다. ; 사용된 HTPB 시료의 계는 free-radical 고분자였으며 관능성이 어떠한지는 정확하지 않았던 것 같다. 시간당 120°C의 속도로 경화하는 생성물은 예상된 결과와 같이 딱딱한 기들의 비가 증가한다. (사용된 HTPB의 분자량을 줄임으로써 얻을 수 있다.) ; 일반적인 결과들은 표 4에 있다.

표 4. HTPB/HPA/MDI 경화 생성물^a의 성질에 대한 HTPB 분자량의 영향

HTPB		생 성 물			
\bar{M}_n	f_n	TS (MPa) ^b	100% 탄성율 (MPa) ^b	EB (%)	경도 (Shore A)
1350	2.28	9.3	4.9	220	84
2220	2.20	5.3	2.0	300	67
2550	2.17	4.8	1.5	450	64
2810	1.95	5.2	0.9	660	59
4210	2.06	2.8	0.9	660	56

^a HTPB/HPA=1.0 ; NCO/OH=1.0 ; DBTL, 0.05phr.

^b 1MPa=10.2kgf/cm²을 사용하여 초기치로부터 환산된 값.



(I)

물론 그러한 여러 성분이 관련된 경화에서 부가적인 경화는 HTPB에 대해 단연쇄 diol의 물 분율을 증가시킴으로써 얻을 수 있다. 신전유의 도입은 경도에 있어서 유용한 측면에서의 감소를

주나 다른 성질을 나쁘게 한다. 따라서 HTPB 100당 50 part의 oil이 HTPB/TDI/diamine의 일 단계 경화에 사용되었을 때 생성물의 경도는 90에서 67 Shore A로 감소하나 인장강도는 1461에서 823 lb/in²(10.1에서 5.7MPa)의 영역에 속한다.

2.2.2 Amino-telechelic 고분자의 경화

Diamine이 탄성체적인 경화에 영향을 미칠 수 있고 isocyanate를 가진 prepolymer와 반응할 수 있다는 것은 이미 알려졌고(2.2.1 절 참조) 이

화학은 amino-telechelic 고분자에 적용될 수 있을 것이다. 비록 isocyanate가 빠르고 유용한 경화를 이룰 수는 있겠지만 실제적인 경화계에서는 epoxide가 널리 사용되어진다.

경화온도 160~180°C⁵⁾에서 잠정적으로 유용한 화합물을 만들기 위해 2차 amine을 말단으로 가진 diene 고분자의 경화에는 50%까지 과잉의 epoxide가 사용된다. 알려진 이용 가능한 수치들은 그리 많지 않지만 그러한 경화의 두가지 예가 표 5에 요약되어 있다.

표 5. 관능성을 띠는 말단을 가진 액상 polybutadiene의 epoxy수지의 경화와 얻어진 생성물의 성질

배합비							
ATBN	78	75	-	-	-	-	-
CTPB	-	-	100	-	-	100	100
CTBN	-	-	-	100	124	-	-
DGEBA ^d	20	23	22	10.2	100	-	-
TGEG(III)	-	-	-	-	-	10	10
Bisphenol A	-	-	-	-	24	-	-
ISAF-LS black	-	-	-	-	-	50	50
DMP(II)	2	2	2	0.6	7.4	0.35	0.35
Epoxide/XH ^a	1.2	1.5	2.1	1.0	1.9	1.2	1.2
경화	160~180°C/1h	70°C/2.5h	105°C/16h	120°C/4h	150°C/35min	150°C/40min	
물 성							
TS(MPa) ^b	6.4	8.4	3.4	0.91	21	15	14
100% 탄성율 (MPa) ^b	-	-	-	-	15	3	2
EB(%)	770	290	100	480	150	350	340
경도(Shore A)	57	65	28	40/28 ^c	86	70	63

^a 상응하는 분자량(: ATBN, 900 ; CTPB/CTBN, 1800 ; DGEBA, 190 ; TGEG, 150)에 근사치

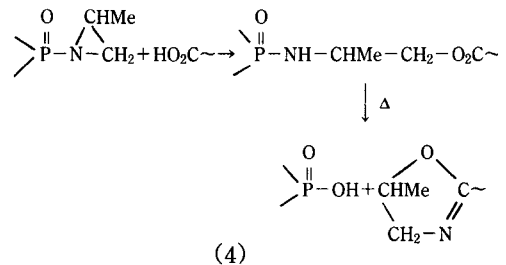
^b 1MPa=145lb/in²을 사용하여 필요에 따라 환산된 수치

^c 순간적이고 10s에서의 수치 ^d 전보의 식(17) 참조

2.2.3 Carboxyl-telechelic 고분자의 경화

초기에 aziridine 같은 환상의 imine은 carboxyl-말단 고분자들의 경화에서 높은 반응성 때문에 각광받는 경화제였다. 예를들면 CTPB의 무촉매 1 : 1(동량으로) 경화에서 MAPO의 gel화 시간은 50°C에서 21시간이었던 것이 90°C에서 2시간으로 감소하였다.⁶⁾ 그렇지만 생성물의 반응이 분자량을 증가시킬 수 있는 수산기 isocyanate 경화의 경우와는 달리 CTPB의 MAPO 경화에서

부반응은 연쇄의 절단을 유도할 수 있다(식(4)). (6,7,8)

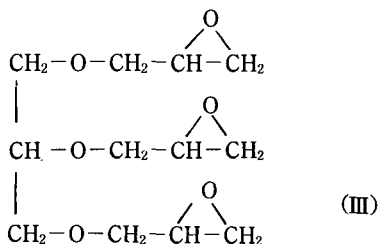
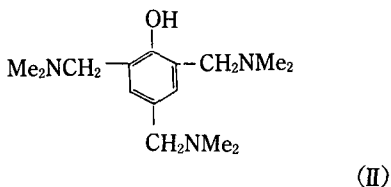


두 반응은 모두 촉매화할 수 있다. : 안전성과 독성의 측면에서 aziridine이 다량으로 존재하는 경화는 epoxide의 낮은 반응성에도 불구하고 carboxy-telechelic 고분자들에 대해 epoxy 경화에 그 관심이 모아져 왔다.

Glycidylamine기들은 glycidyl ether보다 더 큰 반응성을 가진다.

산촉매를 사용해 경화를 일으킬 경우에는 일단 산이 다 사용되면, epoxide-alcohol 반응이 진행될 수 있으며 과잉의 epoxide를 포함하는 모델계는 이 지점에 도달하고 난 후 epoxide 반응의 속도에서 상당한 증가를 보여준다. 따라서 비록 높은 가교 밀도 때문에 고무의 성질이 나빠지더라도(예, 신장율의 손실) epoxide를 상당한 과잉의 양으로 사용하여 carboxyl 말단 고분자의 염기 촉매 epoxide 경화를 이룰 수 있다.

그러한 경화에 대해 가장 널리 사용되는 염기 촉매는 tri(2,4,6-dimethylaminomethyl)phenol, DMP(II)이다. 그리고 3차 amine에 의해 촉진된 많은 경화가 표 5에 요약되어 있다. 이런 경우들에서 epoxy 수지는 DGEBA이거나 glycerol triglycidyl ether에서 나온 생성물인 TGEG(III)였다.



여기서 논의되었던 것과 같은 epoxy 수지들은 액상 고무들과의 좋은 상용성에 대한 잇점을 제공한다. Metal oxide와 carbonate는 CTPB와

CTBN에 대한 잠재적인 경화제로써 평가되어 왔다. 그렇지만 그러한 유기물질들과의 상용성 부족 때문에 고온에서 반응을 시작하는데 격렬한 교반이 요구된다.⁹⁾ 더구나 과잉의 금속 산화물(MO)(2배에서 20배까지 $2RCO_2H + MO \rightarrow$ 에 근거해서)은 이러한 연구에 일정하게 사용되어졌고, carboxyl산으로의 유용한 전환이 얻어진다고 할 때 이것은 기본적인 것이다.

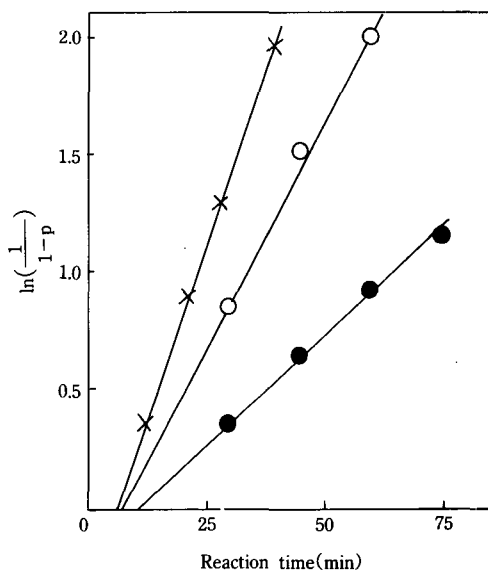


Fig. 1. 똑같은 epoxide로써 butyric acid의 묽은 용액(naphtha에서) 반응과 비교된 CTPB/DE-GBA경화에 대한 일차반응속도 plot. 모든 경우에서 초기 산과 epoxide의 화학 양론 비는 1 : 1이었고, 반응온도는 70°C였다. 세 가지 반응 모두는 관찰된 시간 동안에 대해 일차반응속도를 나타내었고 반응속도상수는 $k = [\text{epoxide}] \cdot [\text{Cr}] \cdot \text{min}^{-1}$ 이었다. ×, 무용매 CTPB, Cr(III)의 농도는 6.2mol%, 초기[epoxide]는 0.49eq/liter, $K = 0.053 \text{min}^{-1}$. Naphtha에서의 butyric acid : ○, Cr(III)의 농도는 1.9mol%, 초기[epoxide]는 0.76 eq/liter, $k = 0.038 \text{min}^{-1}$; ●, Cr(III)의 농도는 0.95mol%, 초기[epoxide]는 0.76eq/liter, $k = 0.019 \text{min}^{-1}$.

고상 생성물이 비화학양론적인 경화와 함께 얻어진다는 사실은 금속 carboxy 생성물에서 이온덩어리의 상분리에 의해 얻어지는 정재의 결과일 것이다.^{10,11)} 따라서 이 생성물들은 열가소성 plastics으로 응력 완화를 받기 쉽고 습윤한 환경하에서 경도와 강도가 감소하게 된다.⁹⁾ 몇가지

경화 배합비와 그 생성물들이 표 6에 요약되어 있다. 금속산화물의 ionomer는 연구의 관심의 주제가 되어 왔으며¹¹⁾(예를들면 gel화 거동의 연구에 대해서) CTPB와 CTBN의 적절한 화학 양론비적인 경화는 적당한 용매 매체에서 균일한 반응에 의해 쉽게 얻어질 수 있다(식(5)).^{12,14)}

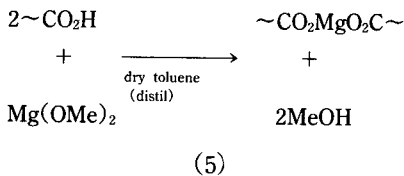
표 6. Carboxy telechelic 고분자의 금속산화 경화^a와 얻어진 생성물들의 성질

배합비						
고분자	CTPB	CTPB	CTPB ^b	CTBN	CTBN	CTBN
금속산화물(MO)	MgO	BaO	CaO	CaO	MgO	MgO
화학양론비 CO ₂ H : MO	1 : 2	1 : 1	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 10
물성						
TS(MPa) ^c	0.34	0.06	2.0	1.1	0.44	1.0
EB(%)	63	317	63	53	86	36
외관상의 MP(°C)	106~108	32~35	160~165	96~99	127~130	-

^a 먼저 140°C에서 1~3시간 저장; 그 다음 15~30분 동안 125~130°C에서 two-roll mill에서 반죽; 최종적으로 180°C에서 1.5시간 성형

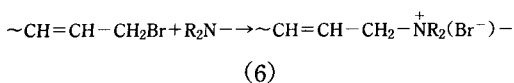
^b 50pph의 silica를 포함하는 배합

^c 1MPa=10.2kg/cm²을 사용하여 초기치에서 환산된 값

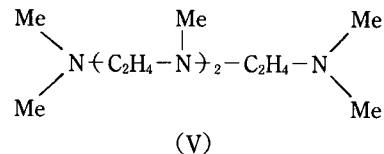
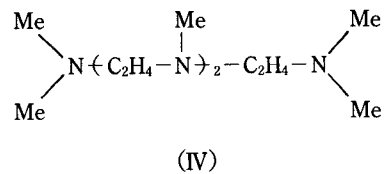


2.2.4 Halo telechelic 고분자의 경화

이온형의 고분자들은 위에서 묘사된 계에 의해서만 얻어질 수 있다. 그러나 이관능성 혹은 삼관능성 amine을 가진 말단이 halogen으로 이루어진 액상고분자 경화의 산물이 될 수 있다. 실은 경화가 일어나는 것은 일차적인 경화 과정으로 amine질소(식(7))의 4원소화를 나타낸다.¹³⁾ 그러한 부가적인 생성은 얻어지는 분자량이(용액 점도로써 얻어지는데) 반응시약의 화학양론비에 크게 의존하는 균일계 단계 성장반응의 전통적인 형태이다.



MPEHA(IV)나 methylate triethylene tetramine MTETA(V) 같은 다관능성 amine로 하는 경화는 매우 광범위하게 연구되어 왔다.^{13,15,16)} 몇가지 전형적인 결과들이 표 7에 요약되어 있다.



여기서 고강도의 생성물들은 강도의 증가에 나쁜 영향이 없이 얻어질 수 있다고 보고되어 왔다. :LS-SAF black를 포함하는 표 7에서의 생성물은 TS 18 MPa과 EB55%의 비슷하게

표 7. 브롬으로 말단을 이룬 polybutadiene(BTPB)의 3차 아민 경화와 얻어진 물질들의 성질

배합비				
BTPB	100	100	100	100
Basic lead carbonate ^a	5	5	5	5
SAF black	—	50	50	—
LS-SAF black	—	—	—	40
Light process oil	—	—	30	—
MPEHA(IV)	5	5	5	—
MTETA(V)	—	—	—	2.4
경화속도	100°C/20min	100°C/20min	100°C/20min	100°C/20min
물 성				
TS(MPa) ^b	4.6	15	5.6	20
100% 탄성율(MPa) ^b	0.97	4.1	0.97	2.2
EB(%)	600	350	490	550

^a 충진제들에 대한 산성기들의 효과를 완충하기 위해 약염기를 넣어 줌

^b 1MPa = 10.2kg/cm² 혹은 1MPa = 145lb/in²을 사용하여 초기치에서 환산된 값

경화된 경화 고체 *cis*-polybutadiene에 대한 64 Shore A와 비교해서 62 Shore A의 강도를 지닌다. 전자는 145°C에서 50분동안 가황으로 경화된 *N*-Cyclohexyl-2-benzothzyl sulphenoamide를 사용하여 만들어졌다. 그렇지만 압축 영구 변형율은 경화된 압축고무에 대해 상당히 높다. (70°C에서 22 h 동안 가열되었을 때 위의 두가지 물질에 대해 56% 대 13%이다. 아마도 이것은 식(6)의 가역성을 반영하는 듯 하다.)

2.2.5 Mercapto-telechelic 고분자의 경화

Mercaptan 기들의 고반응성¹⁸⁾은 여러가지 경화제의 사용에 대한 관점을 제공한다. 이들중 몇몇은 실온에서도 활성을 띠며 몇몇 익숙한 산화반응과(전보의 식(1)) 부가반응에도 이용될 수

있다(식(7)).

몇가지 그러한 경화들이 24% acrylonitrile-MTBN에 대해 연구되어 왔고 이것은 수초이내(isocyanate)나 수일내(유기 peroxide)에 측정이 가능한 작업 수명을 제공한다. 염기 촉매 epoxide 경화는 생성물의 강도에 가장 좋은 것으로 알려진 반면 활성화된(예를들면 acrylic) 이중결합에 유사한 촉매 부가가 경화 속도나 생성물의 경도를 제어하는데 가장 유용한 것으로 알려져 있다. 몇몇 실온 경화와 그 생성물들은 표 8에 요약되어 있다. ∴ acrylic 경화제는 trimethylolpropane triacrylate, TMPTA(VI)와 diethylene glycol diacrylate, DEGEA(VII)의 혼합물이다.

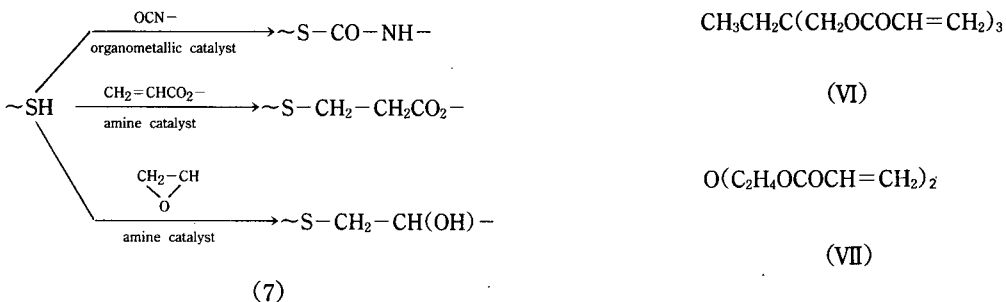


표 8. MTBN의 실온 경화와^a 얻어진 생성물의 성질¹⁷

배합비				
MTBN	100	100	100	100
TMPTA(VI)	6	6	—	—
DEGDA(VII)	6	6	—	—
DMP(II)	1	1	1.8	1.8
DGEBA(전보 식(17) 참조)	—	—	28	50
N55 black	—	50	—	50
물 성				
TS(MPa) ^b	0.84	7.0	1.7	7.8
EB(%)	260	280	220	290
경도(Shore A)	40	55	44	70

^a 경화 시간 14일

^b 1MPa=145 lb/in²를 이용하여 초기치에서 환산된 값

3. 생성물의 구조와 전이 온도들

액상 고무 생성물들의 구조는 최근 hydro telechelic polybutadiene과 polyisobutylene로 부터 유도된 polybutadiene에 관심이 모아지면서 연구되기 시작했다. Isocyanate와 단연쇄 diol로 경화된 생성물은 2상(two-phase)형태학의 다중전이성을 보인다. 고무상에 대한 유리 전이 온도(Tg)는 그러한 여러가지 물질에서 측정되어졌고 열분석에서 얻어진 몇가지 값들이 표 9에 나타나 있다.

이들은 고유의 액상고무들에 대한 값^{19,20}을 포함하고 있을뿐 아니라 Tg에 대한 주쇄구조의 영향을 보여 준다. 비교하면 개개의 polybutadiene의 Tg들은 다음과 같다. : -102°C(*cis*-1,4-), -58°C(*trans*-1,4-), -28°C(syndiotactic 1,2-), -4°C(atatic 1,2-).²¹ 표에 나타난 수치들은 상응하는 액상에 대한 Tg 보다 부분적으로 높은 polybutadiene의 부드러운 부분에 대한 Tg를 나타낸다. 그리고 이것은 경직된 block의 농도가 증가함에 따라 약간 변한다. 그러한 거동은 HTPB/HPA/TDI¹⁹(HPA에 대해 I 참조)와 HT-PIB/HPA/TDI 생성물로서 관찰되었고 polyether

표 9. TDI나 TDI/Butanediol로써 경화된 hydroxyl-말단의 액상 고무로부터 얻어진 고무상에 대한 유리 전이 온도들

형 태	액 상 고 무			생성물의 유형 (%딱딱한 부분)	Tg (°C)
	<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)	Vinyl(%)		
HTPB	20	60	20	비경화	-81
HTPB	20	60	20	31	-73
HTPB	20	60	20	49	-71
HTPIB	—	—	—	비경화	-72
HTPIB	—	—	—	9	-64
HTPIB	—	—	—	8	-61
HTPB	10	35	55	비경화	-65
HTPB	10	35	55	18	-57
HTPB	10	35	55	25	-56
HTPB	10	35	55	49	-55

와 (특히) polyester-polybutadiene 탄성체에 대해 관찰된 거동과 대조된다.²²⁾ MDI가 TDI를 대신할 때 경화에 따른 Tg의 상승 이동은 훨씬 덜하며 (예, 4%의 경직된 부분을 포함하는 생성물에 대해 4°C), magnesium methoxide로 경화된 CTPB(식(5) 참조)에 대해 Tg는 변하지 않고 남아 있다.¹²⁾ 그러한 차이들은 딱딱한 부분과 경직된 부분 사이의 서로 다른 결합의 정도에 기인되며, 그러한 결합은 낮은 극성의 유연한 block을 포함하는 액상 고무 생성물에 대해 낮다.^{19,20,22)} Schneider와 Matton¹⁹⁾은 고무상의 matrix와 분산되어 있는 딱딱한 segment 사이의 나쁜 접촉이 전통적인 polyether-나 polyester-polyurethane과 비교했을 때 HTPB polyurethane의 낮은 기계적인 성능에서의 한 요소라는 생각을 제안했다.

액상 고무 polyurethane에서의 높은 상분리는 고온 Tg를 가능하게 하고 이것은 단일 단량체 단위가 경직된 segment를 구성할 때 DSC로써 알 수 있다. HTPB/TDI 생성물에 대해서 이러한 전이는 90°C 주변에서 관찰될 수 있다. 동량의 butanediol과 HTPB를 가진 TDI 경화의 생성물은 경직된 segment의 Tg를 보인다. 그러나 짧은 연쇄의 diol과 TDI의 비율을 증가시키므로써 생성물들은 실온 근처에서 부터(혹은 약간 높은 온도에서) 100°C 근처^{19~20)}까지의 범위에 걸쳐 두개의 높은 전이온도(T_1 과 T_2)를 발전시킨다. 각 전이는 시료가 180°C(T_3)까지 가열되었을 때 allophanate 가교의 열분해에서와 마찬가지로 탄성율의 감소를 일으킨다.

무정형의 segment를 포함하는 생성물이 왜 두개의 전이온도 T_1 , T_2 를 보이는지는 분명하지 않지만 아마도 딱딱한 segment 연쇄 길이의 몇몇 부분이 관여한 듯하다. 주위의 온도와 유사한 온도에서 존재하는 전이는 실온 저장의 annealing과정이라는 점에서 부가적인 성질 특성을 만들어 낸다. Annealing 과정에 대해서는 시간이 의존하는 탄성율의 증가가 관찰되어 왔다.²³⁾

4. 결 론

이상의 총설에서 액상 고무의 경화 반응, 경화 생성물의 구조과 그리고 그에 따른 열적 성질을 살펴 보았다. 가격 감소를 위한 기술적 진보가 조금만 더 이루어지면 액상 고무는 현재의 고상 고무에 못지 않는 활용이 기대되는 만큼 정보와 본보에 걸쳐 소개된 액상 고무에 대한 총설이 액상 고무를 이해하는데 도움이 되었으면 한다.

참 고 문 헌

1. Y. S. Kim, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Kor. Inst. Rubber Ind.*, **27**, 27(1992).
2. B. Ivan and J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **4**, 351(1980).
3. R. W. Lenz, "Organic Chemistry of Synthetic High Polymer", Interscience, New York, (1967)
4. K. Ono, H. Shimadt, T. Nishimura, S. Yamashita, H. Okamoto and Y. Minoura, *J. Apply. Polym. Sci.*, **21**, 3223(1977).
5. B. F. Goodrich Chemical Co., Cleveland, OH, USA, manufacturer's and supplier's data. UK agent, B. F. Goodrich Chemical (UK) Lit, Hounslow, Middx.
6. A. Addicoff and A. A. Yukelson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1959(1968).
7. E. J. Mastrolia and K. Klager, in 'Propellants Manufacture, Hazards and Testing', ed. C. Boyar and K. Klager, *Am. Chem. Soc. Symposium Ser.*, **88**, 122(1969).
8. D. F. Johnson, R. S. Bruenner and A. J. Dimilo, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **5**, 53(1966).
9. H. Matsuda and Y. Minoura, *J. Apply. Polym. Sci.*, **24**, 811(1979).
10. W. Cooper, *J. Polym. Sci.*, **28**, 195(1958).

11. "Ionic Polymers", ed. L. Holliday, Applied Science Publishers, London, (1975).
12. G. Bronz, R. Jérôme, P. Teyssie, and C. Marco, *Poly Bull.*, **4**, 241(1981).
13. T. Dolezal, D. C. Edward and R. H. Wunder, *Rubber World*, **158**(1), 46(1968).
14. G. Bronz, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules*, **15**, 920(1982).
15. T. P. Dolezal, H. A. Pfisterer and I. M. Whate, *Rubber Age*, **104**(2), 37(1972).
16. D. C. Edward, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 202 (1975).
17. R. S. Drake and W. J. McCarthy, *Rubber World*, **159**(1), 51(1968).
18. "The Chemistry of Thiol Group", Parts 1 and 2, ed. s. PataiWiley, London, (1974).
19. N. S. Schneider and R. W. Matton, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1122(1979).
20. C. M. Brunette, S. L. Hsu, M. Rossman, W. J. MacKnight and N. S. Schneider, *Polym. Eng. Sci.*, **221**, 668(1981).
21. W. A. Lee and R. A. Rutherford, in "Polymer Handbook", 2nd edn, eds J Brandrup and E. H. Immergut, Wiley, New York, (1975).
22. N. S. Schneider and C. S. Paik Sung, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 73(1977).
23. R. R. Lagasse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2489 (1977).