

原料고무의 디자인과 特性(Ⅲ)

淺田泰司外 5人 著
李 源 善 譯*

「本資料는 1991. 3. 28. 日本의 (株)고무 타임스 및 (株)Posty Corporation 後援 日本고무協會에서 開催한 第4回 고무技術 Forum에서 發表한 “特殊 Elastomer의 未來를 展望한다.”는 內容中에서 「高性能 原料 고무의 디자인과 特性」을 번역한 것으로서 3회 마지막 回를 揭載한다.」……………〈譯者註〉

4. 無機系 elastomer

Polymer 骨格이 S, N, P, Si, O 等과 같은 原子로 構成된 polymer를 無機系 polymer로 分類하고 있다. 이와같은 骨格으로 構成된 代表的인 polymer로서는 다음과 같은 構造의 것들이 알려져 있다.

- ① Poly(sulfur nitride){-SN-}
- ② Poly(dichlorophosphazene){-PCl₂N-}

그러나 위와같은 完全한 polymer는 安定性 問題 때문에 實用段階에 이르지 못하고 있어 여기에서는 semiinorganic polymer로서 現在 實用化가 進行되고 있는 2種類의 elastomer에 대하여 最近의 技術動向 및 앞으로의 展望에 대하여 紹介하고자 한다.

- ① Silicone elastomer{-SiRR'O-}
- ② 有機 phosphazene elastomer{-PRR'N-}

4.1 Silicone 고무의 高性能化

a. 序 論

Silicone 고무는 珪素-酸素結合으로 얻을 수 있는 siloxane 結合을 骨格으로 한 organo polysiloxane을 베이스로 한 고무이다. 1945年 Dow Corning社에서 最初로 工業化하였다. Siloxane 結合 에너지는 108 kcal/mol로서 炭素-炭素結合의 85kcal/mol과 比較하여 크며 또한 回轉에너지는 炭素-炭素結合 에너지 15.1kJ/mol, 炭素-酸素結合 에너지 11.3kJ/mol과 比較하여 0.8kJ/mol로서 매우 적다¹⁵²⁾. 이와같은 siloxane 結合의 基本的인 性質에서 볼 때 silicone고무는 一般 有機고무와 比較하여 耐熱性, 耐寒性, 耐候性이 優秀하다. 또한 電氣的 性質도 優秀하고 無毒性이기 때문에 電氣, 電子, 自動車, 建築, 事務機器 등에 널리 使用되고 있다. Silicone고무는 原料重合度에 따라 高重合度の millable型和 低重合度の 液狀型으로 크게 區分하고 있다(그림 39 參照).

Millable型은 有機過酸化物 또는 Si-H基를 갖는 化合物을 加黃劑로 使用하여 加黃한다. 加黃은 高溫에서 하기 때문에 熱加黃型(HTV型) silicone 고무라고 부른다. 液狀型은 그림 4에 나타낸 것과 같이 縮合反應 또는 付加反應에 의해 硬化된다¹⁵²⁾.

*大韓타이어工業協會 理事

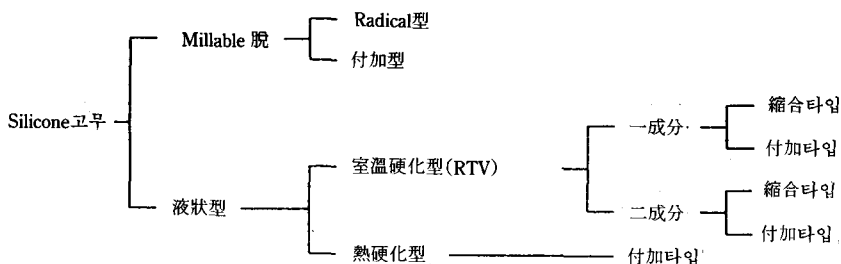


그림 39. Silicone 고무의 種類

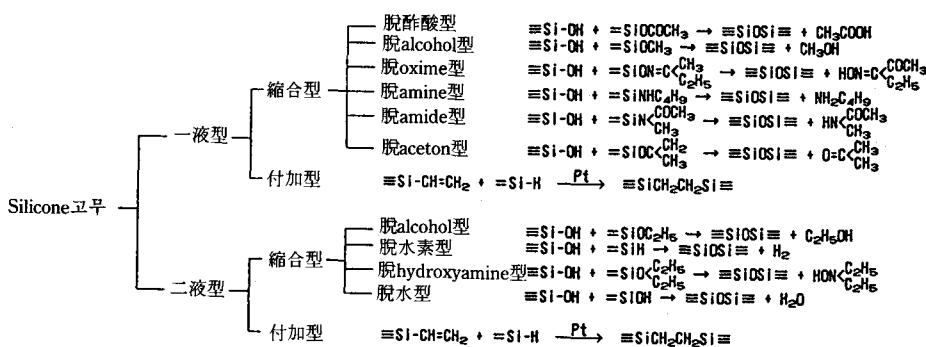


그림 40. RTV silicone 고무의 種類¹⁵²⁾

液狀型 silicone은 通常 室溫에서 硬化하기 때문에 室溫硬化型(RTV型) silicone 고무라고 부르고 있지만 最近에는 付加反應에 의해 硬化되는 타입으로서 比較的高溫에서 高速硬化하는 타입(LTV型)도 市販되고 있다.

Silicone고무는 側鎖의 有機基의 構造에 따라 表 24와 같이 分類하고 있다¹⁵³⁾. 現在 silicone고무에 사용하고 있는 側鎖 有機基는 methyl基, phenyl基, trifluoropropyl基 및 架橋點이 되는 vinyl基가 있다. 위와 같은 것을 組合시킨 4種類의 silicone고무와 그 特徵을 表 24에 나타냈다. 또한 chemical abstract에서 silicone고무의 製造, 性質, 反應을 key word로 하여 1980~1990年 사이의 silicone 고무의 高性能에 關聯된 文獻 502件을 뽑아내 內容別로 綜合하여 表 25에 나타냈다. 氣體透過性, 醫療用 材料, 生體適合性 등에 대한 文獻도 많이 있지만 이것은 高機能性고무로 分類되기 때문에 여기에서는 紹介하지 않고 주로 sili-

cone고무의 高性能化 文獻에 대한 것을 說明하고자 한다. Silicone 고무의 製造方法, 充填劑, 架橋劑 등을 包含하여 全般的인 技術動向에 대하여는 過去에 많이 紹介된 總說^{154~159)}을 參考하기 바란다.

b. Silicone고무의 高性能化 技術

Silicone고무의 高性能化 技術은 millable型和 液狀타입에서 약간의 差異가 있지만 아래와 같이 分類할 수가 있다.

- ① 分子構造의 制御에 의한 高性能化
 - 構造가 다른 siloxane의 共重合
 - 架橋點(vinyl基)의 位置, 分布
 - 反應性基의 構造
- ② 硬化方法에 의한 高性能化
- ③ Polymer純度 向上에 의한 高性能化
- ④ Polysiloxane 以外の polymer構造의 導入에 의한 高性能化

Silicone 고무에 대한 高性能化 技術의 最近의 動

表 24. Silicone고무의 種類와 分子構造¹⁵³⁾

| 種類와 構造 | 特 徵 |
|--|--|
| <p>Dimethyl系(MQ)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -[\text{Si}-\text{O}-]_n- \\ \\ \text{CH} \end{array}$ | <p>特殊한 用途以 外는 使用하지 않고 있음 (引裂强度가 높은 고무 및 스폰지)</p> |
| <p>Methylvinyl系(VMQ)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -[\text{Si}-\text{O}-]_m-[\text{Si}-\text{O}-]_n- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ | <p>汎用타입</p> |
| <p>Methylphenylvinyl系(PVMQ)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ -[\text{Si}-\text{O}-]_1-[\text{Si}-\text{O}-]_n-[\text{Si}-\text{O}-]_1- \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ | <p>耐寒性, 難燃 性, 耐放射線 性, 耐熱性</p> |
| <p>Methylfluoroalkyl系(FVMQ)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 \qquad \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -[\text{Si}-\text{O}-]_m-[\text{Si}-\text{O}-]_n- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ | <p>耐油, 耐gaso- line性</p> |

向에 대하여 타입별로 紹介하고자 한다.

i. Millable 型

Fluorosilicone 고무(FVMQ)는 優秀한 耐油, 耐溶劑性을 갖는 고무이다. 그러나 側鎖의 trifluoropropyl基의 熱分解 또는 熱分解物에 의한 主鎖開裂 促進때문에 耐熱性은 VMQ과 比較하여 떨어진다. 이와같은 問題點을 解決하기 위하여 methylsiloxane과 trifluoropropyl(methyl) siloxane의 random 共重合體(FMCQ)가 開發되었다^{160,161)}. FMCQ는 그림 41에 나타낸 것과 같이 VMQ와 같은 정도의 耐熱性을 갖고 있다. FMCQ는 耐熱性 以外에도 耐油性(그림 42), 耐寒性 등이 優秀한 特性을 갖고 있어 高價인 fluoro-

表 25. Silicone고무의 文獻檢索 結果

| 內 容 | 件 數 |
|--------------------------------|-----|
| 總說(開發의 歷史, 動向, 物性, 用途) | 78 |
| 液狀silicone고무 · RTV | 20 |
| Fluorosilicone고무 | 20 |
| Polysilicone을 base로 한 共重合體 | 40 |
| Polysiloxane 以外의 含珪素 elastomer | 10 |
| 側鎖液晶性 polysiloxane | 7 |
| IPN | 2 |
| 改質 | 9 |
| 分析 · characterization | 23 |
| 分子構造의 物性 | 10 |
| 加黃(HTV) | 10 |
| 加黃(放射線) | 3 |
| 耐熱性 | 13 |
| 耐油 · 耐藥品性 | 19 |
| 低溫特性 | 2 |
| 力學物性 | 6 |
| 氣體透過性 | 63 |
| 醫療用材料 · 生體適合性 | 55 |
| 電氣的 特性 | 13 |
| 其他特性 | 52 |
| Model網日에 의한 架橋體의 研究 | 65 |

(重複된 것도 있음)

siloxane을 節減할 수 있는 長點도 갖고 있다.

Trifluoropropyl基 以外의 側鎖의 例로서는 長鎖의 fluoroalkyl基를 側鎖에 導入하여 耐溶劑性을 向上시키려는 試圖을 하고 있다^{162~164)}. 一般的으로 silicone 고무는 强度가 낮기 때문에 silicone고무가 開發된 후 現在까지 强度를 높이려고 많은 努力을 해왔다. 强度를 높이는 方法으로서는 充填劑의 改質에 의한 것이 있지만, polymer 構造의 點에서는 polymer鎖中의 vinyl基의 位置를 制御하는 것 등이 있다. 例로서 vinyl含量이 높은 silicone 고무와 vinyl含量이 낮은 silicone 고무를 混合하여 架橋點을 偏在化시킴으로써 引裂强度를 20kgf/cm에서부터 40kgf/cm까지 높일 수 있었다^{153,156)}. 또한 表 26 및 그림 43에 表示한 것과 같이 fluorosilicone고무에서 vinyl基를 trifluoropropyl基로부터 分離하여 polymer鎖의 末端에 位置하게

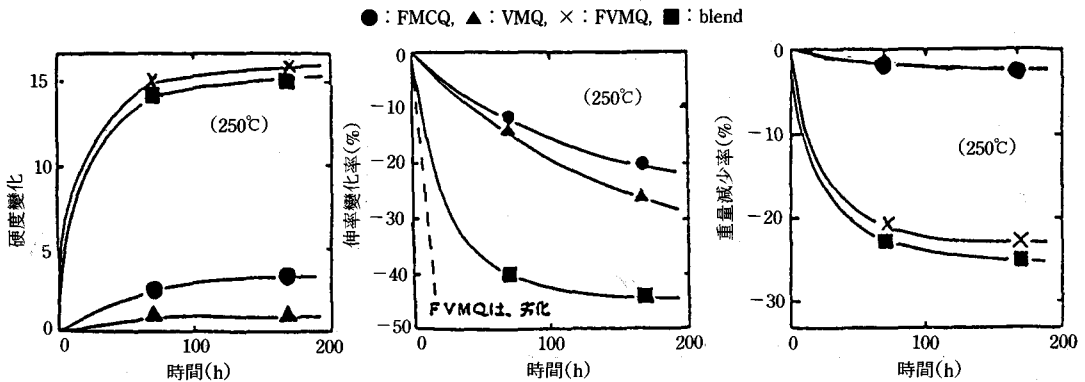


그림 41. FMCQ의 耐熱性.

表 26. Fluorosilicone 고무의 架橋點의 位置와 加黃고무의 強度¹⁶⁰⁾

| Polymer 構造 | 引張強度 (kg/cm ²) | 伸張 (%) | 引裂強度 (JIS-A kg/cm) |
|--|----------------------------|--------|--------------------|
| $[1] \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Vi}-\text{Si}-\text{O}-(-\text{Si}-\text{O}-)_6-(-\text{Si}-\text{O}-)_n-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ | 129 | 530 | 21 |
| $[2] \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{O}-(-\text{Si}-\text{O}-)_6-(-\text{Si}-\text{O}-)_n-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ | - | - | - |
| $[3] \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 \\ \quad \\ \text{Vi}-\text{Si}-\text{O}-(-\text{Si}-\text{O}-)_{n+6}-\text{H} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ | 98 | 580 | 20 |
| $[4] \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 \quad \text{Vi} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{O}-(-\text{Si}-\text{O}-)_6-[-(\text{Si}-\text{O}-)_x-(\text{Si}-\text{O}-)_y]_n-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ | 93 | 460 | 14 |

[Vi : CH₂=CH- Me : CH₃- n = 3,300 y : 0.15mol%]

함으로써 加黃速度를 빠르게 하고 引張強度, 引裂強度를 높인 例가 있다^{150, 165)}.

一般的으로 引裂強度가 높은 加黃 silicone 고무는 modulus가 낮지만 分子量이 60萬以上の 原料고무를 使用하면 roll 混練後의 分子量을 50萬以上으로 할 수 있어 引裂強度 및 modulus가 높은 加黃고무를 얻을

수 있다¹⁶⁶⁾.

ii. 液狀타입

앞에서 說明한 바와 같이 縮合型 RTV silicone 고무는 使用하는 架橋劑의 種類에 따라 脫alcohol型, 脫oxime型, 脫acetone으로 分類하고 있다. 그림 44에 各種 架橋劑로 얻을 수 있는 硬化物의

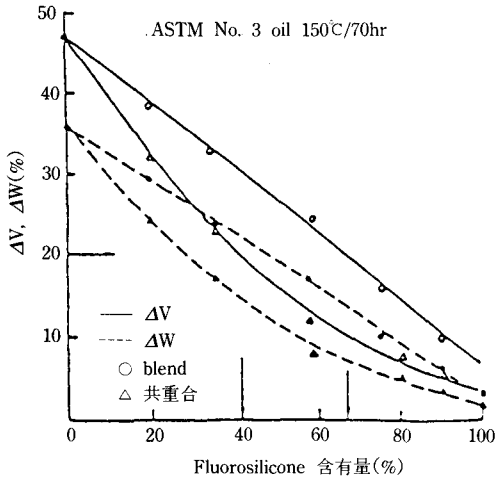


그림 42. FMCQ의 耐油性.¹⁶⁰⁾

그림중의 번호는 표 26의 polymer 구조에 대응

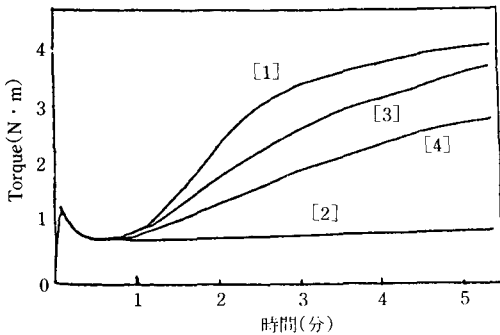


그림 43. Fluorosilicone 고무의 架橋點의 位置와 加黃特性.¹⁶⁰⁾

熱安定성을 나타냈다. 硬化物의 熱安定성은 그림중의 ()에 表示한 架橋劑의 加水分解 에너지와 關聯이 있으며 加水分解 에너지가 크면 클수록 熱安定성이 優秀하다¹⁶⁷⁾. 이중에서도 熱安定성이 가장 優秀한 脫acetone RTV고무는 硬化觸媒로서 有機金屬을 使用하지 않고 또한 polymer 및 充填劑로부터 不純物을 除去하는 등 劣化要因을 극히 적게하여 約 300°C에서도 견디어 낼 수 있는 RTV silicone 고무를 生産 販賣하고 있다¹⁶⁷⁾. 電氣部品 用途로서 RTV silicone 고무를 使用하는 경우 長時間 使用하면 接點의 導電

硬化物 0.5gr을 封管中에 넣고 250°C로 24時間 熱 cracking한 후 Dor 生成量을 測定했다. ()内の 數値는 加水分解時의 에너지(kcal/mol)이다.

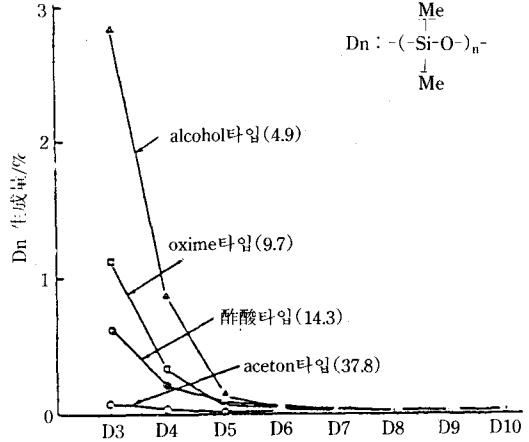
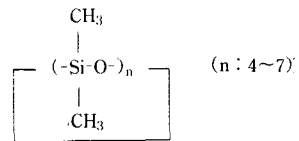


그림 44. 各種 硬化 system으로 얻은 RTV 硬化物의 耐熱性.¹⁶⁷⁾

不良이 發生하는 問題點이 있다. 이와같은 問題點을 解決하기 위해서 導電不良 發生의 原因이 되는 RTV silicone고무의 低分子量 成分(아래 表示한 環狀 siloxane)을 從來의 量보다 1/10로 減少시키면 된다^{168, 169)}.



RTV型도 millable型과 dimethylsilicone과 trifluoropropyl(methyl) siloxane의 random 共重合體가 開發 되었다¹⁷⁰⁾. 共重合體의 硬化物의 性能은 millable 型과 거의 같다. RTV silicone 고무의 硬化方法의 開發은 주로 새로운 架橋劑의 開發에 依存하고 있지만 polymer의 反應性基를 變更하는 例로서는 epoxy基를 含有한 polysiloxane과 amino基를 含有한 polysiloxane을 比較的 高溫에서 硬化하는 (LTV)타입¹⁷¹⁾과 polymer 中에 acryloxy基 등의 不飽和 結合을 導入

하여 紫外線으로 硬化시키는 타입이 開發되었다^{172~175}. 前者는 白金觸媒를 使用하는 경우와 比較하여 觸媒毒이 없는 長點이 있지만 後者는 付加型과 比較하여 硬化가 빨리 되어 資源 및 에너지 節約 측면에서 最近에 注目을 받고 있다. 形狀을 變更시킨 RTV型 例로서는 水性 silicone이 있는데 이 水性 silicone은 硬化前에는 水性 emulsion이지만 乾燥, 脫水, 縮合 하면 硬化되어 고무 彈性體가 된다¹⁶⁸.

iii. 다른 polymer 構造導入

Silicone 고무의 性能 限界를 超越시키기 위하여

다른 有機 polymer segment를 導入시키거나 또는 polysiloxane 特性을 다른 有機 polymer의 改質에 利用하는 것을 檢討하고 있다. 이와같은 方法中에는 共重合 blend 등이 있지만 여기에서는 graft 및 block 共重合에 대하여 說明하고자 한다. 共重合體의 例로서는 siloxane結合과 silylphenylene과의 共重合體^{152, 176~178} 및 carborane과의 共重合體¹⁷⁹, imide結合과^{180~183}의 共重合體가 알려져 있다. 前者, 2種類의 共重合體는 耐熱性은 優秀하지만 高價이기 때문에 特殊한 用途以外에는 實用化가 되어 있지 않다. 또한

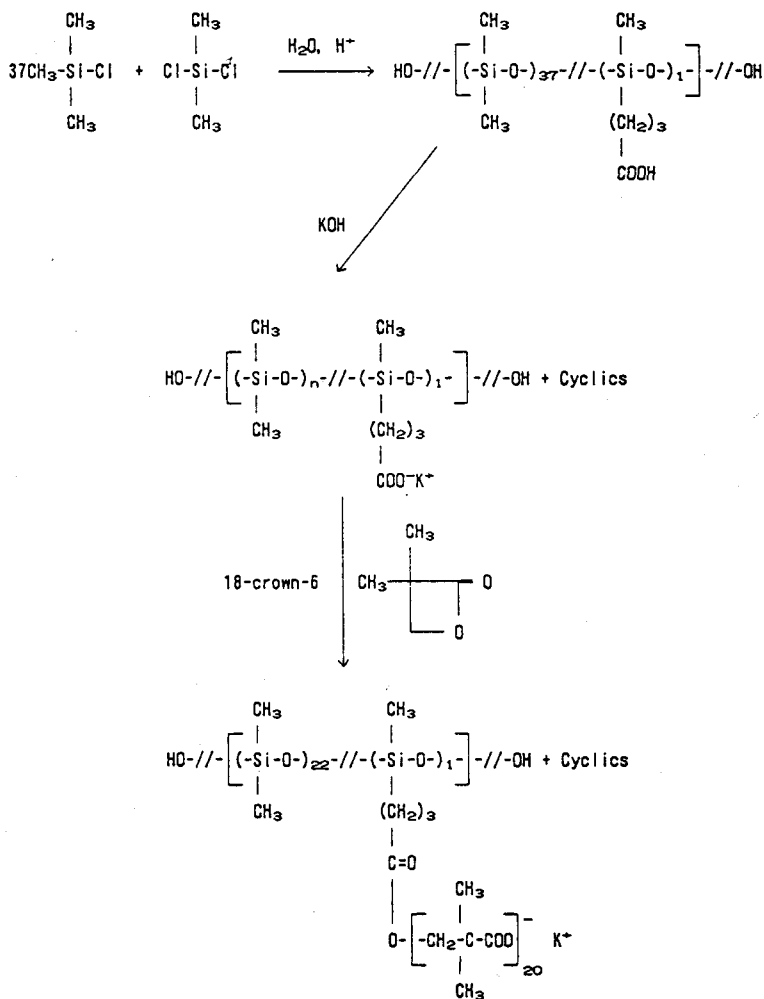


그림 45. Polypivalactone graft polysiloxane의 合成經路¹⁸⁶

imide와의 共重合體는 電氣特性, 耐熱性이 優秀하고 또한 柔軟하고 強靱한 膜을 形成하기 때문에 絶緣材料로서 實用化되고 있다^{182, 183}.

Polysiloxane에 弗化 vinylidene 및 四弗化ethylene 등의 fluorolefine을 graft 重合시키면 機械的 強度, 耐溶劑性을 向上시킬 수 있다^{184, 185}. 또한 그림 45에 表示한 것과 같이 側鎖의 $-COO^-K^+$ 를 開始點으로 하여 pivalactone을 開環重合한 polypivalactone을 側鎖로 한 graft 共重合體를 얻을 수 있다¹⁸⁶. 이 polymer는 熱可塑性 elastomer의 性質을 나타낸다.

Polysiloxane의 兩末端의 反應性을 利用하여 많은 block 共重合體의 合成研究를 하고 여기에서는 이 block 共重合體에 대하여 詳細한 說明은 省略하였으며 參考로서 아래에 polysiloxane block 共重合體의 例만을 나타냈다.

Polyurethane¹⁸⁷, polyurea^{188~191}, polyureaurethane¹⁹², polyamide^{189~191, 193, 194}, polyimide^{191, 195}, polysulfone¹⁹⁶, polycarbonate^{197, 198}, poly-p-phenylene¹⁸⁹, polyhydroxyether^{200~202}, polystyrene^{203~205}, poly- α -methylstyrene²⁰⁶, polysiloxane 樹脂²⁰⁷. 위와같은 것은 熱可塑性 elastomer로서의 性質을 나타낸다.

4.2 Phosphazene elastomer

a. 序 論

代表的인 無機系 polymer로서 分類되고 있는 phosphazene polymer는 1895年 Stockes가 合成하였지만 當初의 polymer(polydichlorophosphazene)는 分子量 調節技術이 未熟하였기 때문에 有機溶劑에 녹지 않고 濕度에 대해서도 극히 不安定하여 實用化가 어려웠다. 그러나 1965年 Allock와 Kugel²⁰⁸이 分子量 調節劑를 使用하여 溶媒中에서 側鎖의 halogen基를 有機側鎖로 置換하여 最初로 安定된 polymer를 얻을 수 있는 技術을 確立하였다.

그 후 Rose²⁰⁸ 등은 側鎖에 含弗素 alkyl基를 갖는 phospho nitrile系 fluoroelastomer(以下 PNF로 略함)

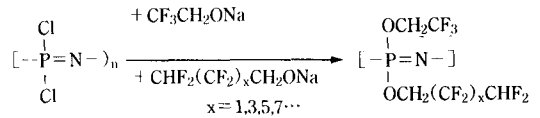


그림 46. Phosphazene polymer의 反應式.²¹⁰⁾

製造에 成功 PNF[®]라는 商品名으로서 Firestone社에서 販賣하였다(그후 이 商品은 Ethyl Corp.에 賣却되었다).

이 PNF는 $-P=N-$ 의 無機構造로 되어 있기 때문에 耐熱性, 耐候性, 耐寒性이 優秀하고 燃料油로부터 潤滑油까지 廣範圍한 耐油性을 갖고 있기 때문에 宇宙航空産業 및 航空機, 軍需用機器를 비롯하여 石油化學工業 등에 엄격한 性能을 要求하는 고무製品에 使用하는 重要한 elastomer가 되었다.

b. PNF[®]의 製造

PNF elastomer의 一般的인 製造法은 위와 같지만(그림 46 參照) 主鎖 構造體에 少量의 不飽和基를 갖는 架橋點 monomer를 導入한 黃架橋타입도 있다. 그러나 一般的으로는 isocyanide를 併用하는 過酸化物 加黃이 널리 使用되고 있다²¹⁰.

c. PNF의 基本的 特性과 高性能化 技術

Phosphanitrilfluoroelastomer(PNF)는 構造가 모두 無機polymer로 構成되어 있기 때문에 熱, 酸素, 溶劑 등에 安定하고 耐寒性, 耐屈曲性도 優秀하다. PNF는 現在 거의 compound形으로 供給되고 있으며 base polymer의 高性能化 技術은 아래와 같다.

- ① 側鎖 含弗素量의 增加(耐燃料油, 耐油, 耐作動 油性의 向上)
- ② 側鎖長 延長(耐寒性, dumping特性, 動的特性, 耐屈曲疲勞性 向上)
- ③ 架橋 side(加黃舉動)
- ④ 充填劑의 選擇(加工性, 物理特性, 耐熱性, 永久歪, 耐油性)

PNF와 fluorosilicone고무와의 耐熱性 比較를 表 27에 나타냈으며 動的特性 比較는 그림 47에 나타냈다.

表 27. PNF와 MFQ와의 耐熱性 比較²¹¹⁾

| 溫 度 (°C) | 老化時間 (h) | PNF | | | MFQ | | |
|-------------|-------------|------------------------|--------------------|----------------------|------------------------|--------------------|----------------------|
| | | M ₁₀₀ (MPa) | E _B (%) | T _B (MPa) | M ₁₀₀ (MPa) | E _B (%) | T _B (MPa) |
| 100 | 0 | 2.7 | 300 | 8.4 | 2.5 | 280 | 6.7 |
| | 500 | 2.6 | 295 | 8.6 | 2.9 | 255 | 6.7 |
| | 1000 | 2.8 | 270 | 8.2 | 3.0 | 255 | 6.8 |
| | 2000 | 2.8 | 260 | 8.0 | 3.0 | 230 | 6.3 |
| 140 | 500 | 2.9 | 260 | 8.5 | 3.0 | 250 | 6.9 |
| | 1000 | 3.2 | 250 | 8.2 | 3.1 | 230 | 6.6 |
| | 2000 | 2.8 | 225 | 6.4 | 3.2 | 195 | 6.2 |
| 180 | 500 | 2.7 | 220 | 6.1 | 3.2 | 200 | 5.8 |
| | 1000 | 2.9 | 175 | 4.4 | 3.4 | 190 | 5.5 |
| | 2000 | 1.7 | 120 | 1.9 | 3.4 | 145 | 4.5 |

表 28. PNF의 耐油性²¹⁰⁾

| | 溫度 (°C) | 體積 變化 (%) | 硬度 變化 (%) | 強度 變化 (%) | 伸率 變化 (%) |
|-------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ASTM Fuel A | 93.3 | 13 | -10 | -29 | -18 |
| ASTM Fuel B | 100 | 16 | -7 | -23 | -22 |
| ASTM Fuel C | 100 | 19 | -12 | -24 | -14 |
| JP-4 | 100 | 9 | -4 | -12 | -14 |
| ASTM No. 1 | 149 | 0 | +1 | -15 | -7 |
| ASTM No. 2 | 149 | 2 | -2 | -16 | -14 |

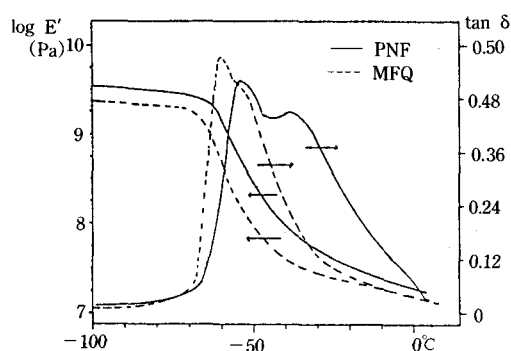


그림 47. PNF와 MFQ와의 動的 特性 比較²¹¹⁾

表 28에는 PNF의 代表的인 grade의 耐油性 數值²¹⁰⁾를 나타냈는데 燃料油부터 潤滑油까지 廣範圍한 耐久性을 나타내고 있다. 앞에서 說明한 PNF의 高性能化

技術中에서 特히 重要視되고 있는 耐寒性, 耐油性, 耐熱性을 어떻게 밸런스를 맞추어 改善할 것인가가 重要的 點이지만 이 技術은 側鎖에 導入시킨 置換基의 種類(alkyl基, alcoxy基 等) 및 分布狀態가 核心이다. 特히 耐寒性은 側鎖의 alkyl基의 炭素數 및 異種側鎖基의 random結合 樣式에 따라 左右된다.

이와같은 側鎖의 改良點에서 볼 때 從來의 側鎖(-NPCl₂)_n를 NaOR로 置換하는 경우 NaOR이 不安定하기 때문에 polymer 骨格과 分離, 切斷되는 問題點이 있다²¹²⁾.

이와같은 問題點을 解決하기 위하여 側鎖를 halogen의 一部로 置換시켜 環狀 phosphazene 化合物로 만드는 研究를 Allcock 等이 하고 있다^{213, 214)}. 이와 같은 polymer의 合成法의 代表的인 例를 그림 48에 나타냈다.

5. Ether系의 polymer의 高性能化

Polyether系 polymer는 主鎖에 ether結合을 갖고 있을 뿐만 아니라 分子回轉이 容易한 酸素原子도 있기 때문에 彈性이 높고 耐寒性이 優秀하다. 그러나 epichlorohydrin고무를 例로 들면 側鎖의 chloromethyl基의 凝集力은 低溫性을 나쁘게 하는 欠點이 있다. 따라서 이와같은 欠點을 改善하기 위하여 各種 poly-

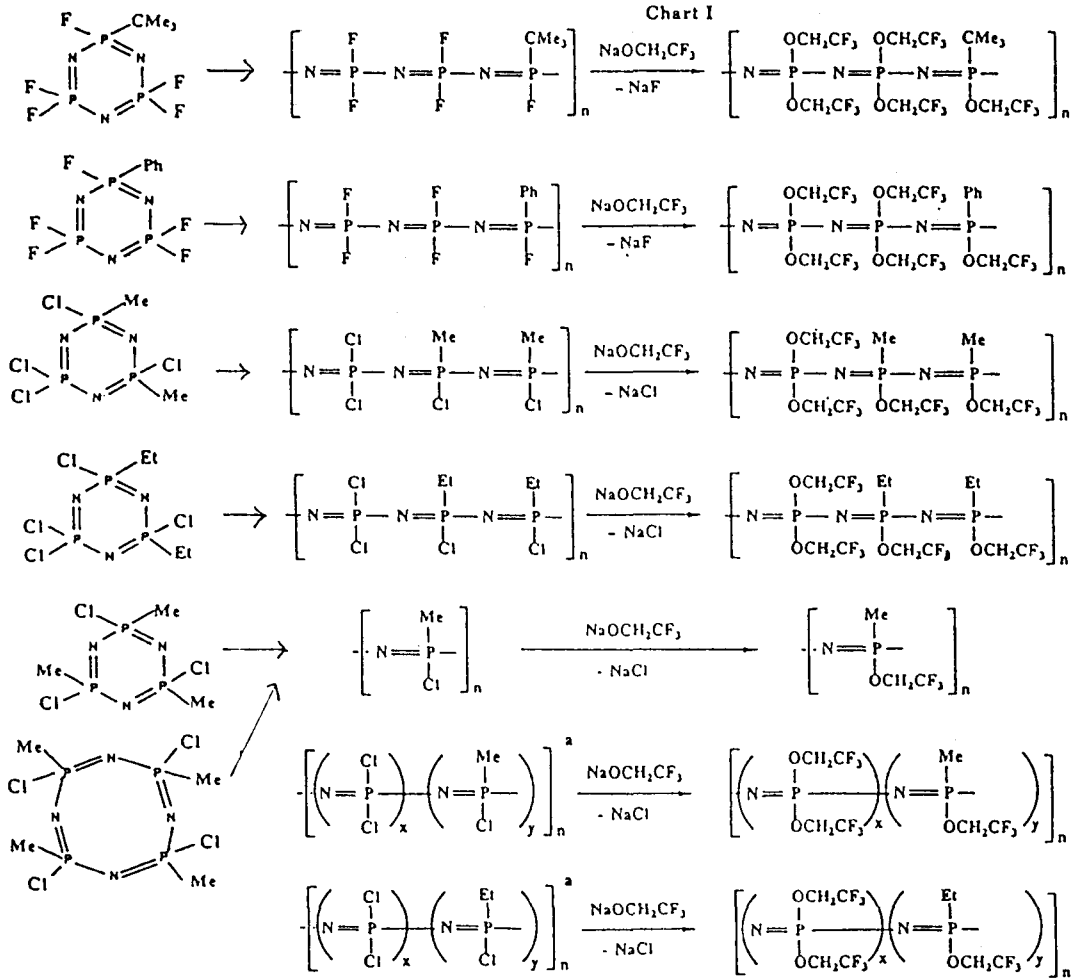


그림 48. 安定한 polymer의 合成法의 代表的인 例²¹⁵⁾

mer에 대하여 아래와 같은 高性能化를 試圖하고 있다.

5.1 Urethane系 고무

Urethane系 고무는 原料, 加工工程, 用途가 多樣하기 때문에 어디까지 urethane 고무라고 範圍를 定하기가 어려운 製品이다. urethane고무에 대한 統計는 없지만 基本成分인 triisocyanate와 diphenolmethanediisocyanate의 1989年度의 日本 國內生産量은 各各 104,000톤, 165,000톤이다²¹⁶⁾. urethane고

무는 一般의으로 아래와 같이 4種類로 分類하고 있다.

- ① Prepolymer型
- ② One shot system型
- ③ Millable 고무型
- ④ 熱可塑性型

Prepolymer의 代表的인 用途는 polyurethane foam이며 one shot system型은 주로 自動車 bumper에 使用되고 있다. urethane 고무에 대해서는 많은 總說 및 特輯이 있다²²⁷⁾. urethane系 고무의 技術課題는 加工方法, 用途의 多樣性때문에 一般化

하기가 困難하다.

여기에서는 urethane고무중 熱可塑型을 除外한 것
에 대하여 情報을 分類하여 開發 및 高性能化의 動
向을 調査했다.

a. 開發動向

Urethane고무는 基本的으로 diisocyanate, polyol
및 各種 鎖延長劑로 되어 있는데 이것들을 重付加
反應시킨 것이다. 따라서 urethane고무의 開發方法은
아래와 같은 觀點에서 생각할 수가 있다.

- ① 新規出發原料의 開發
- ② Modification

③ Polymer morphology 制御

1980年 以後 重要な 情報(文獻, 公開特許)들을
위의 觀點別로 分類하여 表 29에 나타냈다.

b. 高性能化 實際

i. 新規出發原料의 開發

Urethane系 고무의 出發原料는 polyol類, isocya-
nate類, 鎖延長劑 또는 架橋劑의 3種類로 大別할 수가
있으며 이 各各에 대하여 開發動向을 調査했다.

① Polyol類

Polyol은 soft segment로서의 機能을 갖고 있어
urethane系 고무를 柔軟하게 해주는 役割을 한다.
從來의 polyol로서는 polyethylene glycol adipate 등의
polyester系 polytetramethylene glycol 등의 ether系
가 使用되었다.

그러나 強度가 높고 耐水性, 耐寒性, 離型性, 耐
熱性, 耐藥品性이 優秀한 새로운 polyol類가 開發되
었으며 이것을 그림 49에 나타냈다.

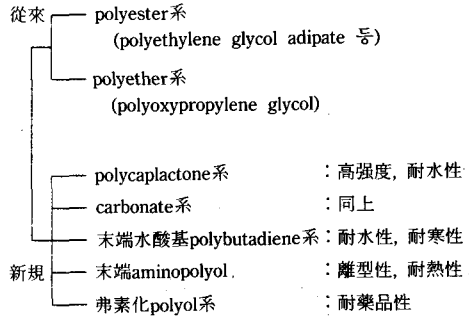


그림 49. Polyol類 一覽.²¹⁷⁾

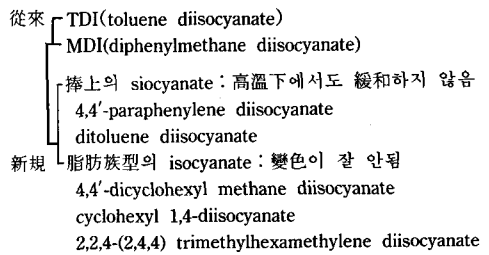


그림 50. Isocyanate 一覽.²¹⁷⁾

② Isocyanate

Isocyanate는 polyol類와 重付加하여 主鎖를 만든
다. 從來의 isocyanate는 trilenediisocyanate 또는
phenylmethanediisocyanate가 많이 使用되었으나 最
近에는 高溫下에서도 緩和되지 않는 棒狀의 isocya-
nate 및 脂肪族型의 isocyanate가 開發되었다(그림 50
參照).

③ 鎖延長劑 또는 架橋劑

鎖延長劑, 架橋劑는 amine系 또는 diol系로 分類할
수 있다.

가. Amine系

從來에는 MOCA(3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphe-
nylmethane)가 一般的으로 使用되었으나 安全 衛生
성에 대한 問題가 대두되어 無毒性的의 것으로 代替하기
위하여 檢討를 하고 있다. 代替 amine으로 提示되고
있는 것은 3,5-dimethylthiotoluenediamine, trimeth-
yleneglycoldi-p-aminobenzene, 3,3'-dimethyl-4'-

表 29. Urethane系 고무의 情報檢索 結果

| 分類 | 情報 件數 | 備 考 |
|------------------|----------|------------------------------------|
| 總論 | 9 | |
| 新規出發原料의 開發 | 122 | Polyol, isocyanate 鎖延 長劑 또는 架橋劑 |
| 變性 | 45 | 末端 acryl變性[光硬化] |
| Morphology 制御 | 27 | Micro相 分離構造[抗血 栓性] |

diaminodicyclohexylmethane 등이 있다.

나. Diol系

代表的으로는 1,4-butandiol이 使用되고 있으며

amine系와 比較하여 고무物性이 좋지 않기 때문에 物性을 amine系와 같게 하기 위하여 많은 研究를 하고 있다. 이와같은 diol로서는 1,4-dihydroxyethyleben-

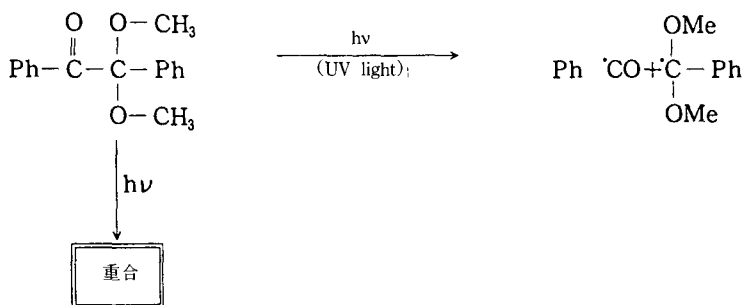
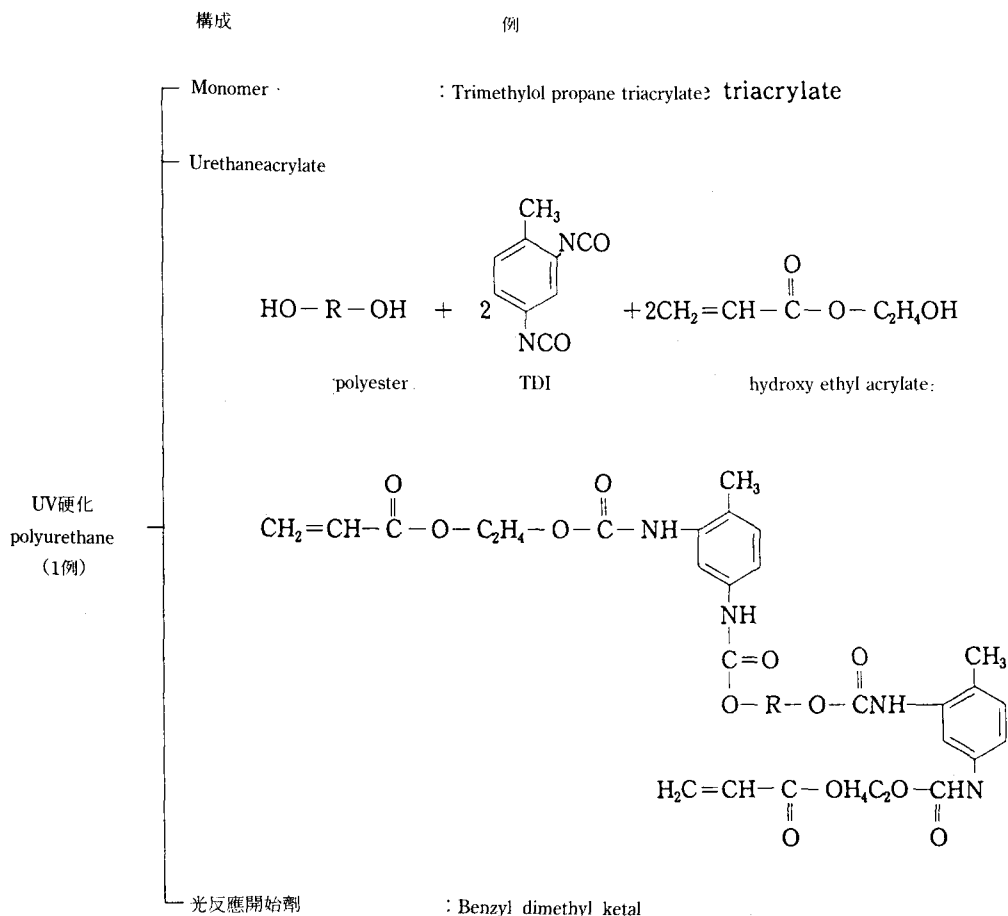


그림 51. UV硬化 polyurethane의 例.²¹⁷⁾

表 30. 醫療用 polyurethane

| 材料名 | 會社名 | Diisocyanate成分 | Polyether成分 | 鎖延長劑 | 成形法 |
|-------------|--------------|----------------|-------------|------------------|--------|
| Biomer SB | Ethicon | MDI | PTMG | Ethylenediamine | 溶液 |
| TM-1,3,5 | 東洋紡 | MDI | PTMG | Propylenediamine | 溶液 |
| Pellethane | Upjohn Chem. | MDI | PTMG | Butanediol | 熔融, 溶液 |
| Angioflex | Abiomed | MDI | PTMG | Butanediol | 熔融, 溶液 |
| Tecoflex | Thermo Elec. | HMDI | PTMG | Butanediol | 熔融, 溶液 |
| Cardiothane | Kontron | MDI | PTMG | Butanediol | 溶液 |

MDI : diphenylmethanediisocyanate
 HMDI : dicyclohexylmethanediisocyanate
 PTMG : polyoxyditetramethyleneglycol

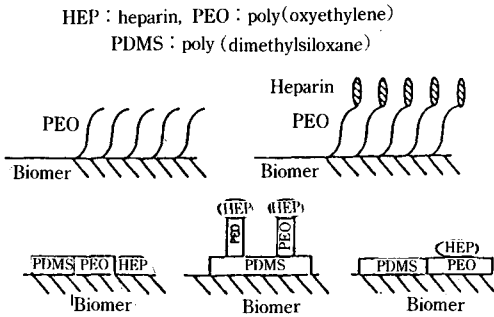


그림 52. Biomer의 表面 modify(11tha 100project).²²¹⁾

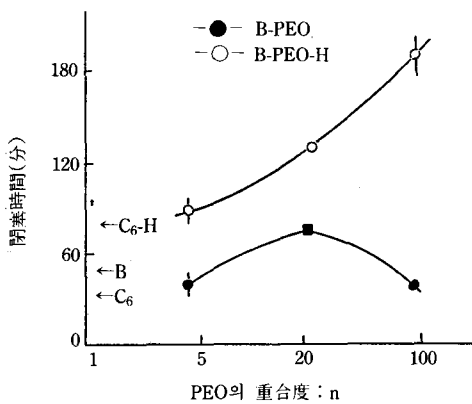


그림 53. 집토키의 A-A 산도법에 의한 閉塞時間에 대한 PEO鎖長の 影響.²²¹⁾

B : biomer, H : hyparin, PEO : poly(oxyethylene), C₆ : hexamethylealkyl

zene, 1,1'-isopropylidene-bis-(p-phenyleneoxime)-diethanol 등이 學論되고 있다.

ii. Modification

鎖狀 urethane의 末端을 變性시켜 그의 反應性을 利用하여 架橋時 特徵을 갖도록 하거나³⁾ 他樹脂와 blend하여 使用하는 試圖을 하고 있으며 末端 acryl 化가 그 한 例라고 말할 수 있다. 末端에 acryl基를 갖는 末端 不飽和 鎖狀 urethane을 만들어 이 末端 不飽和基를 利用하여 光硬化시키고 있으며 이것을 光硬化 urethane이라고 말한다. 光硬化性 urethane은 urethaneacrylate, acrylic acid ester, 光反應 開始劑로 되어 있다. 그 例를 그림 51에 나타냈다.

iii. Morphology

Soft, hard segment가 micro相 分離構造가 되면 抗血栓 性能을 갖게 되며 이와같은 urethane을 segment化 polyurethane이라고 부르며 醫療用으로 使用되고 있다(表 30 參照). 具體的인 使用例로서는 튜브類, 人工心臟 등이 있다²²⁰⁾. 抗血栓性을 向上시키기 위하여 heparin의 polyurethane 表面의 graft도 檢討되고 있다(그림 52, 그림 53 參照)²²¹⁾.

5.2 Epichlorohydrin

a) 序論

Epichlorohydrin 고무는 1965年 Hercules Inc. 및 B. F. Goodrich 兩社가 처음으로 市販을 시작했다.

Epichlorohydrin 고무는 epichlorohydrin(ECH)의 單獨 重合體(CO) 또는 ECH와 ethyleneoxide(EO) 등의 mol 重合體(ECO)가 있는데 CO는 耐油性, 耐熱性, 耐오존性, 耐가스透過性이 優秀한 고무이다. ECO는 CO의 耐寒性을 改善하였기 때문에 耐寒性 및 耐熱性이 좋은 고무이다. 그러나 ECO는 酸敗가 소린에 의해서 軟化劣化하는 欠點을 갖고 있기 때문에 이것을 解決하기 위하여 allylglycidylether(AGE)와 같은 不飽和 epoxide를 共重合시켜 GCO, GECO 같은 고무를 開發하였다^{222, 223, 224}. 이 三元共重合體인 GECO는 耐오존性, 耐軟化劣化性, 耐油性, 耐寒性, 耐熱性이 優秀하다. 한편 配合 設計時에는 主鎖에 chloromethyl基가 들어 있는 加黃系를 採用하고 있어 一般의인 dine系 고무와는 配合劑의 選擇이 다르지만 epichlorohydrin의 開發過程을 볼 때 從來의 halogen고무의 架橋系와는 달리 黃架橋系와 같이 架橋劑, 促進劑, 遲延劑로 된 새로운 架橋系가 開發되고 있다^{225~230}.

또한 AGE를 共重合시킨 GCO, GECO가 開發됨에 따라 鹵素가 들어가 있지 않은 加黃도 可能하게 되었다^{223, 231}.

表 31. Polyether系(epichlorohydrin)고무 關聯 文獻의 分類(1981~1990年)

| 分 類 | 文獻 件數 | 備 考 |
|--------------------|-------|--------------------------|
| 總論(全般, 紹介) | 7 | |
| 分子構造制御 | | |
| 共重合成分(AGE導入) | | |
| GEÇO | 3 | G : AGE, E : EO, C : ECH |
| GPCO | 1 | P : PO |
| GSCO | 1 | S : oxylan |
| 重合触媒 | 1 | 高分子量, 低結晶度CO合成 |
| Polymer 變性 | 1 | Thio黃酸基導入 |
| 新規架橋 system | 4 | |
| 他種 polymer와의 blend | | |
| SBR/CO | 3 | |
| NBR/GECO | 3 | |
| AR/CO, ECO | 1 | |
| OH基含有 oligomer/CO | 1 | |
| 樹脂/CO | 1 | |
| 其他 | | |
| 加工助劑 | 4 | |
| 測定法 | 1 | |
| 處理紙應用 | 2 | |
| PO | 40 | |
| GPO | 1 | Urethane關係 |
| 合 計 | 75 | |

| 고무 | 略號 | 構 造 |
|---------------------------|------|---|
| Epichlorohydrin 고무 | CO | $-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O})-$ |
| | ECO | $-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O})-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$ |
| | GECO | $-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O})-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{O})-$ |
| Polypropylene oxide 고무 | GPO | $-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O})-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{O})-$ |
| 新polyether系 고무 | GPCO | $-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O})-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O})-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{O})-$ |

그림 54. Polyether系 고무의 構造.²³¹⁾

한편 原料고무로서는 GECO의 EO unit를 propylene oxide(PO) unit로 變更시킨 새로운 polyether系 고무도 開發되었다²³¹⁾. 參考로 polyether系(epichlorohydrin) 고무에 대한 最近 10年間의 文獻調査를 하여 分離한 것을 表 31에 나타냈다. Epichlorohydrin 고무에 대한 總論의인 資料로서 參考할 文獻^{222, 223~235)} 및 冊子²³²⁾가 많이 있다.

b. Epichlorohydrin 고무의 高性能化 技術

Epichlorohydrin 고무의 高性能化 技術로는 아래와 같은 것이 있다.

- ① 分子構造制御(共重合成分 變更 等)
- ② Polymer의 變性
- ③ 새로운 架橋 system
- ④ 다른 polymer와의 blend

여기에서는 위와같은 高性能化의 技術가운데에서 ① 分子構造 制御技術을 中心으로 하여 AGE 導入·技術에 대하여 最近의 動向을 紹介하고자 한다.

i. Epichlorohydrin 고무의 化學構造와 特徵

Epichlorohydrin 고무는 ECH, EO, PO, AGE 등 環狀 ether의 開環重合體이기 때문에 從來의 diene系 및 炭化水素系의 重合體와는 전혀 構造가 다르다. Polymer의 構造를 그림 54에 나타냈는데 이 그림에서도 알 수 있는 것과 같이 主鎖에는 ether 結合,

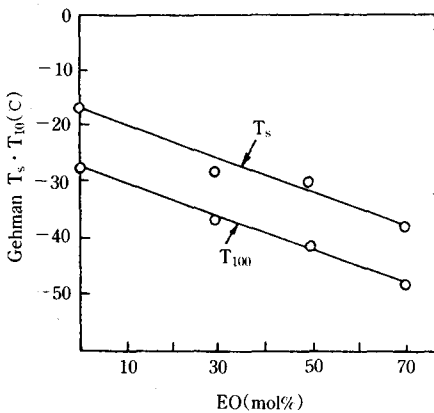


그림 55. EO 含量과 Gehman 低溫特性.²²³⁾

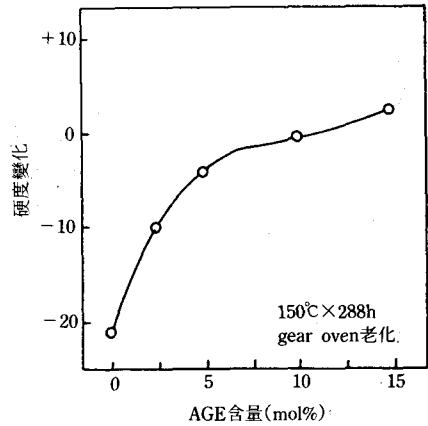
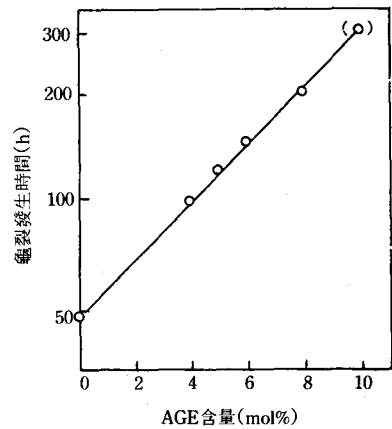


그림 56. AGE 含量과 耐熱性.²²¹⁾



老化條件
 { Fuel D 40°C×48h 浸漬後
 100°C×72h 熱老化
 Ozone 試驗條件
 50pphm, 40°C, 30%伸張

그림 57. AGE 含量과 耐久존性.²²²⁾

側鎖에는 chloromethyl基 및 aryl基를 갖고 있다. 主鎖에 二重結合이 없기 때문에 骨格을 形成하는 ether 結合과 aryl基보다 耐熱老化性, 耐久존性이 優秀하며 chloromethyl基보다도 耐油性, 耐가스透過性이 優秀하다. 처음에 開發한 CO는 耐熱性이 high nitrile NBR 程度밖에 되지 않지만 EO를 共重合시킴으로써 他性能을 低下시키지 않으면서 耐寒性이 改善되어

表 32. 試作 GPCO의 造成²³¹⁾

| No. | PO | ECH | AGE | (mol%) |
|--------|----|-----|-----|--------|
| GPCO-1 | 67 | 30 | 3 | |
| GPCO-2 | 57 | 40 | 3 | |
| GPCO-3 | 47 | 50 | 3 | |
| GPCO-4 | 37 | 60 | 3 | |

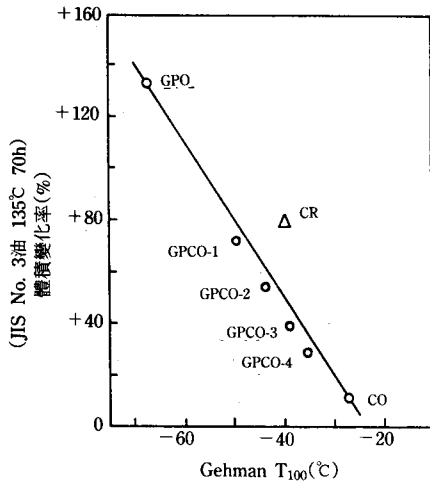


그림 58. 試作 GPCO의 耐油, 耐寒性 밸런스²³¹⁾

ECO는 耐油性, 耐寒성이 優秀한 고무가 되었다. EO의 含量과 低溫特性에 대해서는 그림 55에 나타났다. 共重合體中の EO의 mol %가 增加함에 따라 耐油性이 mol % 增加한만큼은 나빠지지는 않으며 低溫特性과 反撥彈性은 向上된다.

ii. GECCO^{222~224)}

CO, EO는 모두 二重結合을 갖고 있지 않지만 側鎖에 二重結合을 갖고 있는 AGE를 共重合시켜 耐熱性を 좋게 한 polymer를 開發했다. ECO에 AGE를 共重合시켜 얻은 GECCO에 대하여 AGE의 含量과 特性에 대한 것을 그림 56 및 그림 57에 나타났다. AGE 含量이 增加함에 따라 軟化劣化가 抑制되고 耐오존性は 向上된다.

여기에서 軟化劣化가 抑制되는 理由는 導入시킨 AGE의 側鎖의 二重結合이 熱老化에 의해 切斷된

表 33. GPCO와 다른 고무와의 性能比較²³¹⁾

| | GPCO | GECO | CR | CSM |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| 常態物性(170°C, 15min, 加黃) | | | | |
| T _B (MPa) | 14.8 | 17.5 | 22.1 | 16.3 |
| E _B (%) | 690 | 690 | 330 | 590 |
| H _s (JIS) | 62 | 68 | 68 | 61 |
| 空氣加熱老化試驗 | | | | |
| 120°C240h後 | | | | |
| T _B 變化率(%) | -11 | +2 | -25 | +2 |
| E _B 變化率(%) | -46 | -55 | -79 | -20 |
| H _s 變化(JIS) | +5 | +6 | +21 | +4 |
| 135°C216h後 | | | | |
| T _B 變化率(%) | -26 | -7 | 硬化 | -1 |
| E _B 變化率(%) | -55 | -64 | | -36 |
| H _s 變化(JIS) | +4 | +9 | +26 | +7 |
| 150°C216h後 | | | | |
| T _B 變化率(%) | -59 | -35 | | -12 |
| E _B 變化率(%) | -67 | -74 | | -73 |
| H _s 變化(JIS) | +4 | +8 | | +17 |
| JIS # 3油浸漬試驗(120°C70h) | | | | |
| ΔV(%) | +66 | -13 | +78 | +102 |
| 低溫衝擊脆化試驗 | | | | |
| 脆化溫度(°C) | -49 | -31 | -32 | -35 |
| Gehman低溫試驗 | | | | |
| T ₁₀₀ (°C) | -51 | -40 | -37 | -22 |
| 오존劣化試驗(動的, 50pphm, 40°C, 0~30%伸張) | | | | |
| 72h後 | NC | NC | B-2 | NC |
| 144h後 | NC | NC | C-3 | NC |
| 定伸張疲勞試驗(0~100%) | | | | |
| 切斷回數(萬回) | 177 | 47 | 185 | 200< |

主鎖와 反應하여 새로운 ether 主鎖에 공격을 못하게 함으로써 分子量 低下를 防止할 수 있기 때문이다.

iii. GPCO²³¹⁾

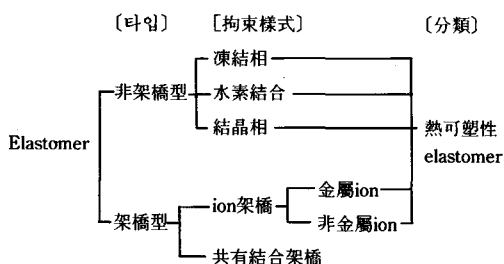
CR 程度의 耐油性을 갖고 있으며 CR의 限界特性인 耐熱性和 耐오존性を 改善하여 無可塑劑 配合으로서 -45°C까지 견디어 낼 수 있는 耐寒성이 優秀한 새로운 polyether系 고무가 開發되었다. 有機 aluminium 化合物系 觸媒를 使用한 AGO/PO/ECH 三元重合體(GPCO)이다. GPCO의 組成과 GPO, CO, CR과의 比較評價한 結果를 表 32, 그림 58에 나타났다.

GPCO는 ECH 含量이 增加함에 따라 耐寒性은 低下되지만 耐油性은 向上된다. 그림에서 GPCO-1이 無可塑劑의 CR보다도 耐油性이 良好하고 耐寒性도 CR보다도 10°C改善되었다. GPCO와 GECO, CR, CSM과의 性能比較를 表 33에 나타냈다. GPCO가 CR 程度의 耐油性을 나타내고 있으며 耐熱性, 耐寒性, 耐오존性은 CR보다도 優秀하다.

6. 熱可塑性 elastomer의 高性能化

熱可塑性 elastomer(TPE)는 加黃工程이 必要하지

表 34. Elastomer의 分類²³⁶⁾



않으며 加工性도 良好하여 플라스틱과 같이 成型加工도 可能하다. 各種 TPE가 開發되어 加黃고무로부터 軟質 플라스틱까지 廣範圍한 物性領域을 만족시키고 있기 때문에 用途가 擴大되어 使用量이 增加하고 있다. 그러나 耐熱性, 耐油性, 壓縮永久歪 등이 좋지 않기 때문에 改善을 계속하고 있으며 또한 高性能化도 試圖하고 있다. TPE는 表 34에 나타낸 것과 같이 elastomer中에 共有結合 架橋를 갖고 있지 않는 elastomer이며 各種 拘束樣式에 따라 여러가지 種類의 TPE가 開發되어 있다. TPE는 1950年代 後半에서부터 1960年代까지는 urethane系, ionomer系, olefin系가 誕生되었으며 Shell社에서 SBS型의 styrene系 block 共重合體가 開發됨에 따라 TPE로서의 地位가 確立되었다. 1970年代에 와서는 polyester系가 開發되었으며 1980年代에는 動加黃技術의 發展과 amide系, 弗素系가 開發되었다. 여기에서는 過去 5年間의 文獻調査 및 TPE의 高性能化에 대하여 說明하고자 한다.

6.1 TPE 文獻의 分類

TPE에 關한 調査는 過去 5年間의 文獻을 基準으로

表 35. TPE 關聯文獻의 分類

| | 總說 | 合成 | 物性 | 反應 | 加工 | Blend | 解析 | 應用 | 製品 | 其他 | 合計 |
|-----------|----|----|-----|----|----|-------|----|-----|----|----|-----|
| TPE | 58 | 4 | 12 | 1 | 54 | 24 | 1 | 80 | 3 | 1 | 238 |
| Styrene系 | 10 | 4 | 24 | 5 | 5 | 37 | 15 | 57 | 20 | 2 | 179 |
| Olefin系 | 4 | 6 | 11 | 0 | 14 | 17 | 5 | 15 | 15 | 0 | 87 |
| Urethane系 | 4 | 12 | 34 | 3 | 6 | 14 | 17 | 20 | 3 | 0 | 113 |
| Ester系 | 3 | 2 | 5 | 0 | 2 | 4 | 3 | 13 | 11 | 0 | 43 |
| Amide系 | 0 | 6 | 5 | 1 | 3 | 2 | 4 | 6 | 9 | 0 | 36 |
| 弗素系 | 6 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 11 |
| Ionomer系 | 0 | 3 | 6 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 11 |
| 天然고무系 | 3 | 0 | 12 | 0 | 2 | 8 | 0 | 2 | 1 | 0 | 28 |
| Siloxane系 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 9 |
| 鹽素化PO系 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 3 |
| 鹽化vinyl系 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 4 | 0 | 1 | 14 | 0 | 23 |
| 其他 | 1 | 5 | 7 | 0 | 1 | 1 | 1 | 6 | 1 | 0 | 23 |
| 合計 | 90 | 14 | 124 | 12 | 87 | 103 | 49 | 201 | 80 | 3 | 804 |

調査範圍(JICST '86~'90)

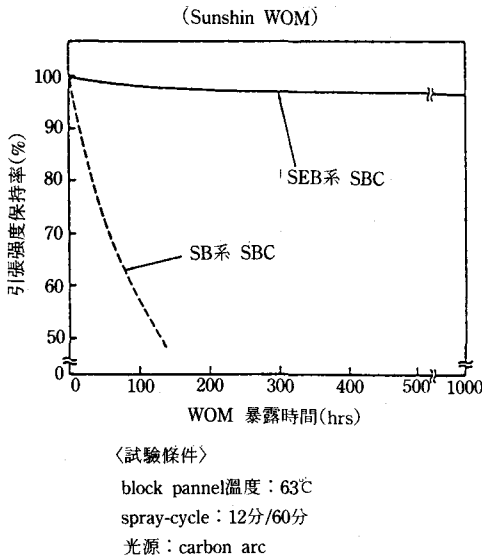
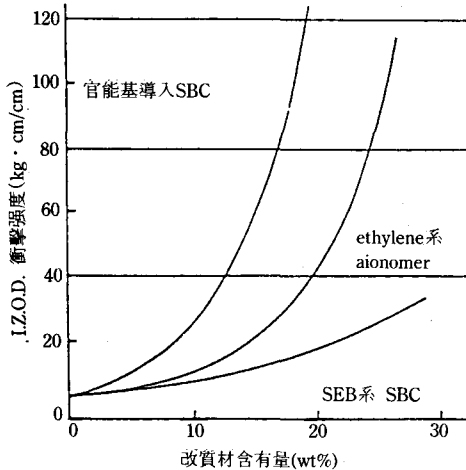


그림 59. SEB系 SBC의 耐候性.²⁴⁴⁾



處方: nylon 6/改質材
 混合: PCM45二軸押出機 使用
 試驗法: ASTM D256

그림 60. 官能基 導入 SBC의 PA의 改質效果.²⁴⁶⁾

하였다(JICST, '86~'90). 各種 TPE에 대한 文獻을 內容別로 分類하면 表 35에 나타낸 것과 같다. TPE別로 보면 文獻數는 styrene系가 가장 많고 urethane系, olefin系 順이다. 內容別로는 應用, 加工

blend에 관한 文獻이 많은데 이것은 TPE의 用途가 多樣化되기 때문에 解析된다. 總說類도 많아 可能性이 큰 고무材料로 알려져 있다.

6.2 各種 TPE의 高性能化

TPE의 高性能化에 대한 技術內容을 代表的인 TPE인 styrene系, olefin系, urethane系, ester系, amide系, 塩化vinyl系, 弗素系 等に 대하여 說明하고자 하며 많은 總說도 參考하기 바란다^{137~243)}.

a. Styrene系

Hard segment는 polystyrene, soft segment는 polybutadiene(SB系), polyisoprene(SI系) 또는 이것을 飽和시킨 polymer成分(SEB系, SEP系)으로 만들어진 block 共重合體이다. 最近에는 加黃고무와 거의 같은 優秀한 고무 特性을 나타내고 있지만 耐熱性, 耐油性, 耐磨耗性이 좋지 않은 것이 欠點이다.

i. 水素添加에 의한 高性能化

SEB系 SBC는 SB系 SBC와 比較하여 耐熱性, 耐熱성이 良好한 것을 그림 59²⁴⁴⁾에 나타냈다. 이것은 熱的으로 不安定한 主鎖의 二重結合에 水素가 添加됨으로써 soft segment가 耐熱성이 좋은 polyolefin 成分이 되기 때문이다.

ii. 官能基 付與에 의한 高性能化

飽和型 SBC에 反應性 官能基를 導入하여 engineering plastics과의 相溶性을 向上시켜 耐衝擊性을 改善시킨 例를 그림 60²⁴⁶⁾에 나타냈다.

iii. Hard segment 改善에 의한 高性能化

Hard segment의 Tg를 上昇시켜 耐熱性을 向上시키는 方法으로서 飽和型 SBC를 sulfone化시켜 ionomer함으로써 軟化點을 크게 올릴 수 있다는 報告가 있다²⁴⁷⁾.

iv. Soft segment 改善에 의한 高性能化

Cation living 重合法에 의해 soft segment가 polyisobutylene의 SBC를 合成시킴으로써 機械的 特性이 優秀한 것이 확인되었다²⁴⁸⁾.

b. Olefin系(TPO)

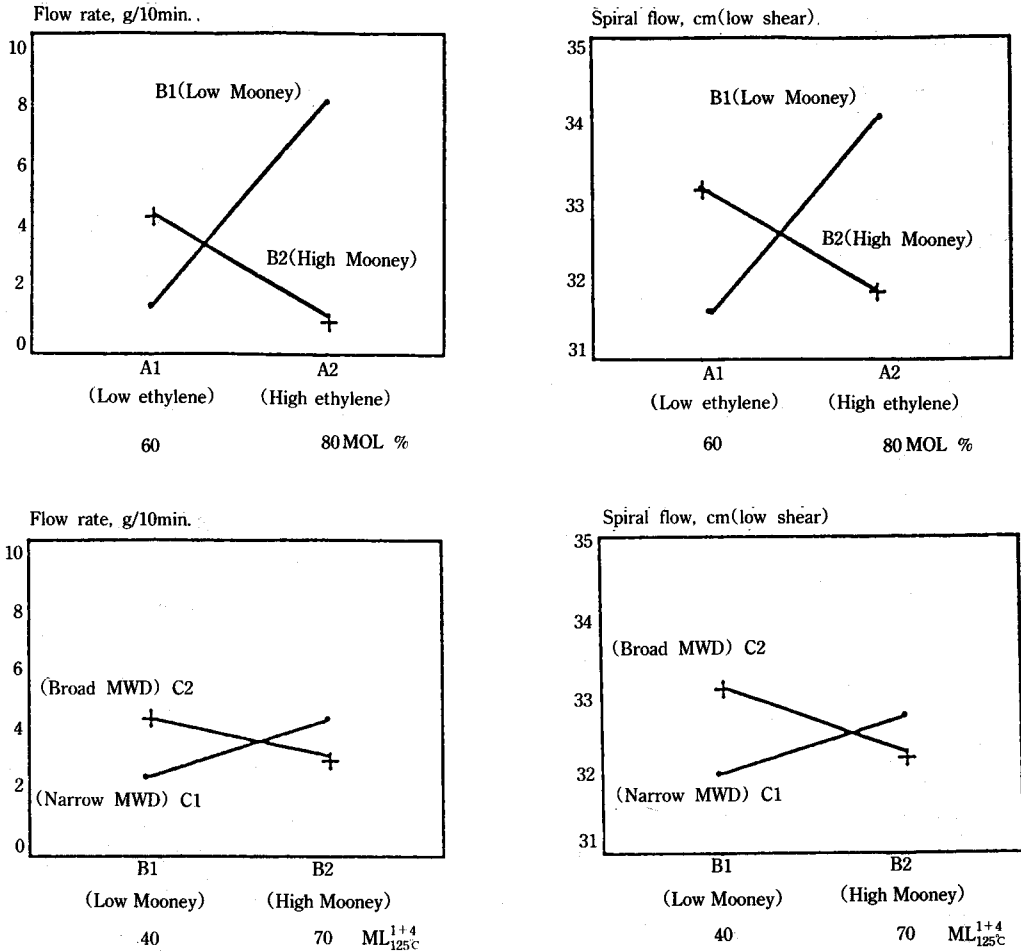


그림 61. 流動特性에 있어서 ethylene 및 Mooney 粘度的 效果.²⁴⁹⁾

TPO는 結晶性 polyolefin을 hard segment로 하고 olefin系 elastomer를 soft segment로 한 TPE로서 blend系와 動加黃系(部分架橋 및 完全架橋)로 分類되는 polymer alloy이다. 耐熱性, 耐候性, 耐寒性은 優秀하지만 耐磨耗性, 耐油性은 좋지 않다.

i. Soft segment의 高性能化

EPDM polymer의 設計因子인 Mooney 粘度, ethylene量, diene量, 分子量分布를 最適化하여 TPO의 性能을 制御한다. 한가지 예를 그림 61²⁴⁹⁾에 나타냈다. 또한 고무의 粒子徑, 고무含量도 TPO의 物性を 決定하는 重要한 因子이다²⁵⁰⁾. 動加黃系의 研究는

산토프렌 開發以後 더욱 活潑하여 elastomer 成分으로서 耐油性을 向上시키기 위해서는 NBR²⁵¹⁾을, gas 透過性を 改善하기 위해서는 butyl고무²⁵²⁾를, 고무特性을 向上시키기 위해서는 天然고무²⁵³⁾를 使用하는 動加黃系 TPO도 이미 開發되었다.

ii. Ionomer化에 의한 高性能化

EPDM을 sulfone化하여 ionomer化合物으로써 EPDM의 耐候性, 耐寒性, 耐熱性은 그대로 維持시키면서 熱可塑性을 갖게 할 수 있다는 報告가 있다²⁵⁴⁾.

iii. 製法에 의한 高性能化

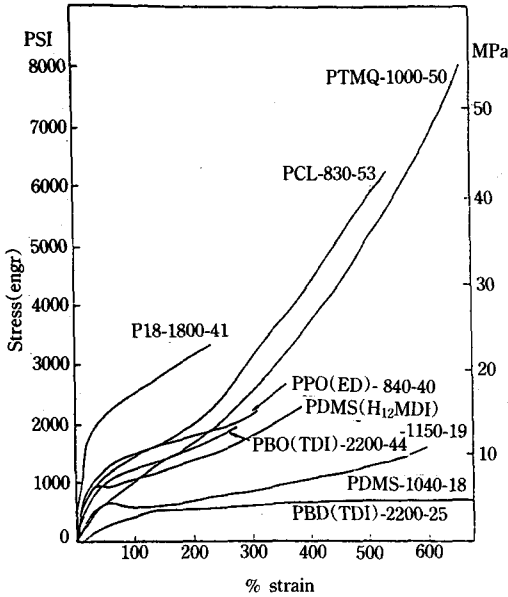
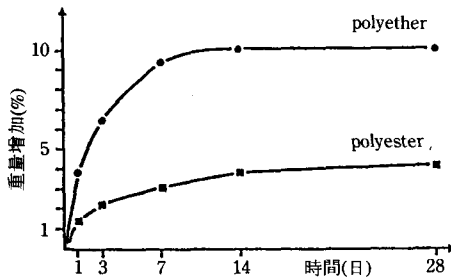


그림 62. Soft segment가 다른 TPU의 S-S 曲線.²⁵⁶⁾



Sample : dumb bell, 87(shore-A)
 原料 : polyester/etherdiol : MDI : 1,4-butandiol

그림 63. Soft segment의 다름에 의한 耐溶劑性 (Kerosene 23°C).

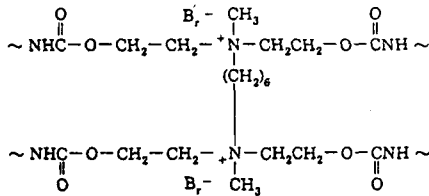


그림 64. ion 架橋導入에 의한 高性能化.²⁶³⁾

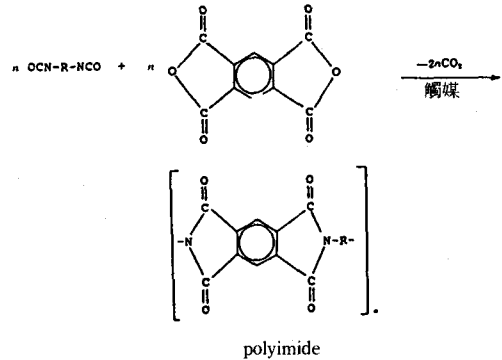


그림 65. Hard segment의 高性能化.²⁶⁴⁾

PP/EPR을 反應器에서 合成로 경우 二基의 反應器로 PP와 EPR을 別途로 合成하였지만²⁵⁰⁾, 一基의 反應器로 PP/EPR을 同時에 合成하는 工程을 開發하였다.

이 方法으로 얻은 TPO는 고무가 微粒狀으로 均一하게 分散되어 있기 때문에 耐衝擊性이 優秀한 것으로 報告되었다²⁵⁵⁾.

c. Urethane系(TPU)

TPU는 hard segment로서 polyurethane, soft segment로서 polyether 또는 polyester를 使用한 block 共重合體이다. adipate系, caprolactone系, poly炭酸系로 分類된다. TPU는 耐油性, 耐磨耗性, 耐屈曲性은 優秀하지만 耐熱性, 壓縮永久歪, 耐熱水性이 좋지 않다.

i. Soft segment에 의한 特徵

TPU는 歷史도 길고 soft segment를 中心으로 옛날부터 研究를 많이 해왔다. soft segment에 의해서 性能이 어떻게 變化하는가에 대하여 調査例를 그림 62²⁵⁶⁾ 및 그림 63²⁵⁷⁾에 나타냈다. 市販되고 있는 TPU중에서 polyether系는 耐水性, 低溫性, adipate ester系는 透明性, caprolactone ester系는 耐水性, 耐熱性, poly炭酸 ester系는 耐水性이 良好하다²⁵⁸⁾. 其他 siloxane系, polyacetal系²⁶⁰⁾, ethyleneether carbonate系, fluoroalkyl ether系²⁶¹⁾ 등의 soft segment에

關한 報告도 많다.

ii. Hard segment의 高性能化

Hard segment를 形成하는 鎖延長劑의 thiol과 isocyanate를 組合시켜 만든 TPU의 物性 및 micro相分離構造의 變化를 調査했다²⁶²⁾. Hard segment에 ion架橋를 導入시켜 引張強度, 耐熱性を 向上시킬 수가 있는 例를 그림 64²⁶³⁾에 나타냈다. 그림 65²⁶⁴⁾에는 MDI, pyromellitic acid 無水物을 使用하여 polyurethane imido elastomer를 얻는 例를 나타냈다. imido 成分에 따라 modulus 引張強度, 耐熱성이 向上된다.

d. Ester系(TPEE)

Hard segment는 polybutylene terephthalate(PBT), soft segment는 polyether 또는 polyester로 共重合시킨 것이 TPEE이다. 이 TPEE는 耐熱性, 耐油性이 優秀하다. Soft segment 種類別로 보면 polyether系는 耐光성이 좋지 않고, polyester系는 耐加水分解性은 좋지 않지만 耐熱性은 良好하다.

i. Soft segment의 高性能化

Polybutylene adipate thiol 및 poly caprolactone thiol을 soft segment로 使用하면 ether系에 比較하여 耐熱性, 耐候性を 向上시킬 수가 있다²⁶⁵⁾. 또한

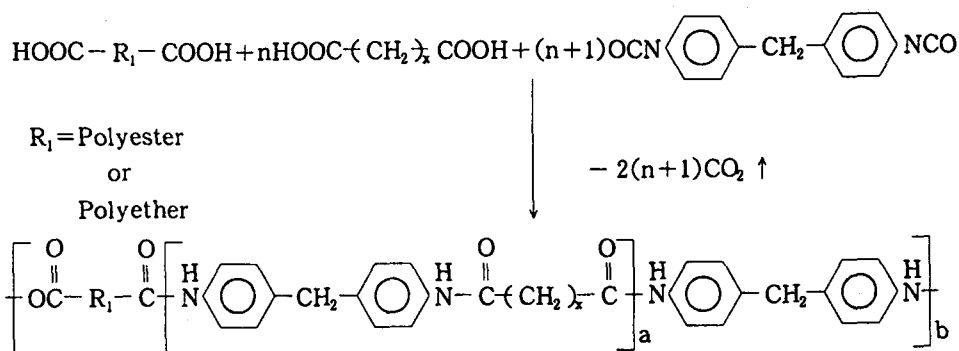


그림 66. Hard segment의 高性能化.²⁶⁷⁾

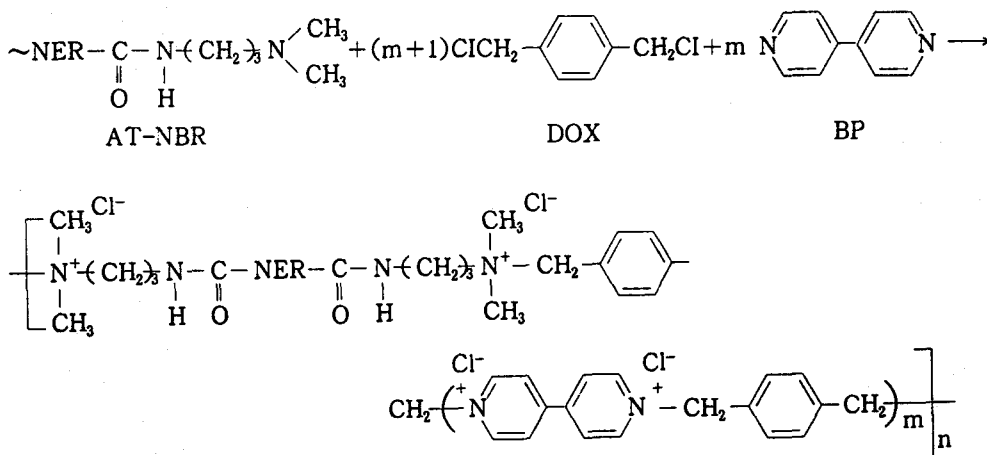
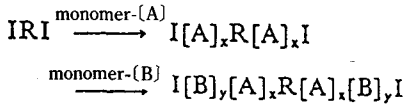


그림 67. Ionene 導入에 의한 高性能化.²⁶⁸⁾

NBR을 soft segment에 導入시킨 triblock의 TPEE를 얻을 수 있으며, 이 TPEE는 耐油性의 向上을 期待할 수 있다²⁶⁵. Polyisobutylene을 使用하면 耐熱性 向



(R : alkylene基, x,y : 平均重合度)

그림 68. 直鎖 block型 弗素 TPE.²⁷¹

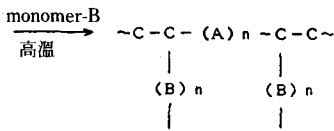
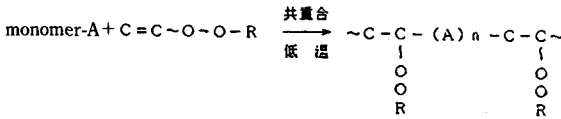


그림 69. block型 弗素 TPE.²⁷²

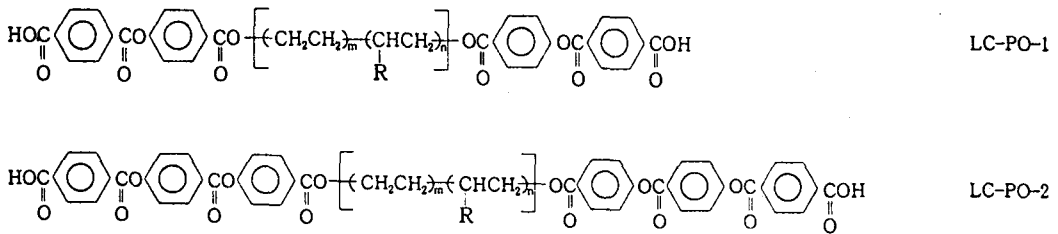


그림 70. ABA型 液晶 elastomer.²⁷³

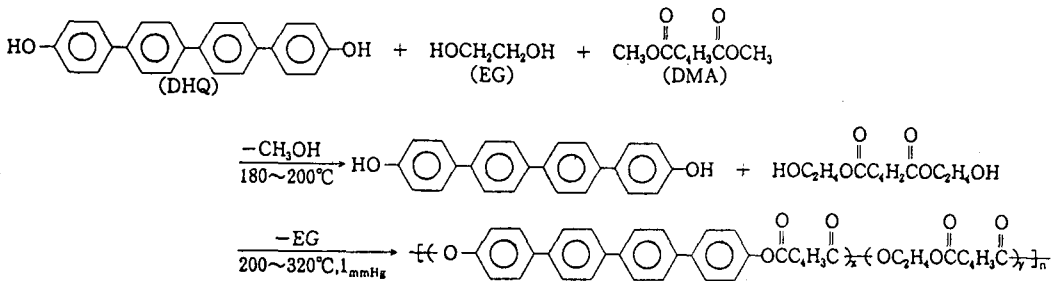


그림 71. Paraphenylene系 液晶 elastomer.

上을 確信할 수가 있다.

ii. Hard segment의 高性能化

MDI主鎖의 一部에 urethane을 結合시킨 TPEE는 耐熱性, 耐候性이 많이 向上되어 市販되고 있다.

e. Amide系(TPAE)

Hard segment는 nylon 6, 66, 610, 612, 11, 12 等이고 soft segment는 polyether glycol, polypropylene glycol, polytetramethyleneglycol 等の polyether가 使用되고 있는 block 共重合體이다. TPAE는 耐候性, 耐屈曲性, 耐磨耗性이 優秀하다.

i. Hard block의 高性能化

Dicarboxyl酸과 MDI같은 芳香族成分을 hard segment로 導入시킨 TPAE는 融點이 높아서 耐熱性이 優秀하다(그림 66 參照)²⁶⁷.

ii. Ionene 導入에 의한 高性能化

그림 67²⁶⁸에 나타낸 것과 같이 dimethylamino末端 NBR에 α, α' -dichloro-p-xylene과 bipyridine을 反應시켜 얻은 ionene型 elastomer는 強度가 높은 것으로

알려져 있다.

iii. Soft segment의 고성능화

테레크릭 NBR을 사용하는 경우에도 micro相分離構造를 갖고 있는 것을 確認할 수가 있었다²⁶⁹⁾. 또한 dimethylsiloxane을 soft segment로 한 aramide系 TPAE를 얻을 수는 있지만 機械的 特性이 좋지 않다²⁷⁰⁾.

f. 弗素系

Soft segment는 弗化 vinylidene hexafluoropropane-tetrafluoroethylene 共重合體, hard segment는 hexafluoropropane-tetrafluoroethylene 共重合體이다. 現在까지 開發된 TPE로서는 요오드移動重合법에 의한 ABA型的 block共重合體를 그림 68²⁷¹⁾에, 二段階의 radical 重合법에 의한 graft共重合體를 그림 69²⁷²⁾에 나타냈다.

g. 塩化vinyl系(TPVC)

TPVC는 alloy에 의한 TPE이며 polyurethane, NBR, EVA 등을 blend 또는 graft 重合시켜 고성능화를 試圖하고 있으며 各種 製品이 市販되고 있다.

h. 液晶系

液晶 elastomer로서 報告되어 있는 것으로서는 terephthalic acid와 p-hydroquinone 벤조酸 液晶을 拘束相으로 한 ABA型 block 重合體가 있으며 이것을 그림 70²⁷³⁾에, 그리고 paraphenylene을 液晶相으로 한 multi-block 共重合體가 있으며 이것은 그림 71²⁷⁴⁾에 나타냈다.

7. 特殊 elastomer의 展望

앞으로 特殊 elastomer의 고성능화가 어떻게 展開될 것인가에 대하여 展望한다는 것이 쉬운 것은 아니다. 特殊 elastomer의 大部分을 사용하고 있는 自動車工業이 앞으로 어떻게 展開될 것인가 하는 것이 特殊 elastomer의 앞으로의 動向을 左右하는 要因이 될 것이다. 特히 地球溫暖化現象, 酸性비, 資源 recycle 등 地球環境問題가 世界的으로 論議되고 있는 現在

이와같은 問題와 對策이 自動車工業 또는 넓게는 特殊 elastomer의 將來展望을 豫想하는 열쇠라고 생각된다. 그러나 現時點에서 豫想한다면 어떤 한 種類의 特定技術의 集約化 現象은 없을 것으로 보고 있으며 耐久性能의 限界에 대한 挑戰을 中心으로 原價 및 性能 밸런스를 維持하면서 既存 polymer의 性能向上 및 工程簡素化, 省資源의 對應 등이 豫想된다. 앞으로의 特殊 elastomer의 將來展望을 綜合해 보면

a. 耐久性能의 限界에 대한 挑戰

i. FKM의 耐久性 向上(耐熱, 耐寒, 耐油, 耐藥品 등)

ii. 無機系고무의 고성능화(VMQ의 耐熱, 耐油 및 RTV化, phosphazene의 耐油, 耐寒性 向上)

b. 既存 polymer의 原價, 性能 밸런스를 維持하면서 性能 向上

i. 分子構造의 制御-主鎖構造의 改質(官能基 導入), 側鎖의 制御(halogen基 導入)

ii. 變性技術-水素화(HNBR, SEB 등), halogen化(耐油性 등), graft化

iii. 架橋點과 架橋劑의 改善-ion 架橋構造 및 新規架橋劑의 組合

iv. 他種 polymer와의 複合化

c. 工程簡素化, 省資源에 대한 對應-熱可塑性 elastomer의 展開(輕量化, recycle化 技術)

參 考 文 獻

1. IISRP資料 (1990年版)
2. Pyne M., Mills L.: *Europ. Rubber J.* No v. 25 (1985)
3. 山下晋三他: p. 7 日本ゴム協會編 「ゴム技術의 基礎」
4. 山下晋三: 第60回 ゴム技術フォーラム資料 「高性能エラストマー의 디자인과 特性」(1990. 8. 21)
5. Pummerer, R., Brkhard, P.: *Ber. Deutsche*

- Chem. Gas.*, 55, 3458 (1922)
6. Bardbury, J. H. et al. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2196 (1988)
 7. Davey J. E. et al. : *Br. Polym. J.*, 16(9), 134 (1984)
 8. Perera, M. C. et al. : *J. Polym. Sci., Part A*, 26, 637 (1988)
 9. Gelling I. R. : *Rubber Chem. Technol.*, 58, 86 (1985)
 10. Baker C. S. et. al. : *Rubber Chem. Technol.*, 58, 67 (1985)
 11. Gelling I. R. : *NR Technol*, 18, Part 2, 21 (1987)
 12. Akter N. B. et al. : *Eur. Polym. J.*, 24(12), 1127 (1988)
 13. Poh H. L., Huan K. T. : *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edi.*, 22, 327 (1984)
 14. Perera M. C. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 749 (1990)
 15. Alex A, De S. K. : *J. Polym. Sci.*, 27, 361 (1989)
 16. Mukhopdhyay S. et al. : *ibid*, 28, 25 (1990)
 17. 糴谷信二ら : 第4回國際エラストマー會議, 73 (1990)
 18. 山下晋三ら : 第4回エラストマー討論會, 128 (1990)
 19. Hofmann, W. : *Rubber Chem. Technol.*, 37, Rubber Review (1964)
 20. Dunn, J. R., Coulthard, D. C., Pfisterer, H. A. : *Rubber Chem. Technol.*, 51, Rubber Review (1978)
 21. 中川 魏 : 日ゴム協誌, 58, 814 (1985)
 22. Hindmarch, R., Morrell, S. : *Europ. Rubber J.*, 162, 9 (1980)
 23. 福嶋 宏, 尾山元文 : ポリマーの友, 20, 487 (1983)
 24. 小谷梯三, 寺本俊夫 : 日ゴム協誌, 53, 350 (1980)
 25. 森 洋二, 西端修司 : 日ゴム協誌, 58, 158 (1985)
 26. 浅井治海 : 日ゴム協誌, 58, 133(1985)
 27. 奥本忠興, 杉本正俊, 黒崎俊樹, 市川昌好, 寺島清光 : 日ゴム協誌, 59, 466 (1986)
 28. 占部誠亮 : ポリマーダイジェスト, 10, 65 (1988)
 29. Bhowmick, A. K., De, S. K. : *Rubber Chem. Technol.*, 53, 107 (1980)
 30. Chakraborty, S. K., Bhowmick, A. K., De, S. K. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 4011 (1981)
 31. 杉 長俊 : 日ゴム協誌, 63 322 (1990)
 32. Weinstein, A. H. : *Rubber Chem. Technol.*, 57, 203 (1984)
 33. 久保洋一郎 : 日ゴム協誌, 59, 442 (1986)
 34. Thörmer, J., Mirza, J., Szentivanyi, Z., Oberecht, W. : *Kaut. Gummi. Kunstst.*, 36, 269 (1983), 41, 1208 (1988)
 35. Nakagawa, T., Oyama, M., Yagishita, S., Todani, Y. : *Kaut. Gummi. Kunstst.*, 42, 395 (1989)
 36. 福嶋 宏 : 工業材料, 36, 53 (1988)
 37. 齊藤孝臣 : 日ゴム協誌, 62, 253 (1989)
 38. Greenley R. Z. : *J. Macromol. Sci. Chem.*, A14 (4), 445 (1980)
 39. Dinges K., Casper R., Obrecht W., Wendling P. : IRC Kyoto, 211 (1985)
 40. 特公開昭 59-71319
 41. 特公開昭 60-65011
 42. 三道克己, 村田浩陸 : 日ゴム協誌, 63(6), 331 (1990)
 43. 特公開昭 60-118706
 44. EP 223149
 45. 特公開平 1-188504
 46. Miyata Y., Matsunaga S., Mitani M. : IRC Kyoto, 217 (1985)

47. 特公開昭 60-18685
48. 特公開昭 56-4614
49. 特公開昭 60-127308
50. 中田満行, 清水博昭: 日ゴム協誌, 58(3), 167 (1985)
51. スカイブレン技術資料 (1989)
52. 金坂順一郎, 三道克己: 東洋曹達研究報告, 29 (1), 23 (1985)
53. 奥村城一郎, 森治郎, 一角康彦, 山口幸一, 橋詰源藏: 日本接着協會誌, 25(7), 262 (1989)
54. 三道克己, 林正, 四熊康則: 東ソー研究報告, 34 (1), 25 (1990)
55. 林隆夫: 高分子加工, 32(5), 234 (1983)
56. Hayashi T., Ariyoshi T., Sakanaka Y.: IRC Kyoto, 784 (1985)
57. 林隆夫, 有吉隆司, 坂中靖弘: 東洋曹達研究報告, 26(2), 127 (1985)
58. Inoue K., Kuriyama A., Hayashi T.: IRC Kyoto, 727 (1985)
59. 林隆夫, 有吉隆司, 坂中靖弘: 東洋曹達研究報告, 26(2), 17 (1982)
60. 高分子技術研究会編: 高性能エラストマーの開発, p. 201 (1979)
61. O'Neal H. R., Murahashi K.: *Rubber Chem. Technol.*, 53, 1263 (1980)(abstracts)
62. 通商産業省 化学製品課 統計
63. 長澤陸夫ら: 日ゴム協誌, 51, 667 (1978)
松浦民雄: 高性能エラストマーの開発, 大成社刊
Baldwin, F. P. et al.: *Rubber Chem. Technol.*, 45, 709 (1972) など
64. ルーカント技術資料
65. 特公昭 59-14497
66. 特開昭 57-67604, 特開昭 59-122503, 特開昭 59-71345, 特開昭 60-121749
67. 東條哲夫ら: 日本ゴム協誌 1990年年次研究発表會 予稿集
68. 化学工業日報 昭和63年 6月 28日付けマイブレン技術資料
69. Thaler, W. A.: *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.*, 20(3), 875 (1982)
70. Thaler, W. A.: *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.*, 20(3), 875 (1982)
71. 児玉総治ら: 岡山県工業技術セター報告, 12, 15 (1986)
72. 沖田泰介: ポリマーダイジェスト, 35(9), 33 (1983)
73. 特開昭 55-71737, 特開昭 56-116739, 特開昭 56-14340 JSR JENIX E 技術資料
74. 座間義明ら: 日ゴム協誌, 62, 785 (1989)
75. Coran, A. Y.: IRC '90 予稿集
76. 特開昭 60-148391
77. 特開昭 62-20532, 特開昭 62-89716
78. 特開昭 57-74344
79. Koga, M., Fujii, S. ら: IRC '85 Kyoto [17J05], 796
80. Jones F. K. et al.: *Am. Chem. Soc., Rubber Div. Detroit No. 19* (1989)
81. 特開昭 60-252605
82. 特開昭 60-163904, 平 2-97506
83. 特開昭 60-123516
84. 磯部完二: 接着, 31(5), 11 (1987)
85. U. S. Patent 3890407および特開昭 53-41699
86. 山路功ら: 化学技術研究書報告, 82(2), (1987)
87. 中尻恒夫: ポリマーの友, 4, 197 (1984)
88. Rohde, E.: *Kaut. Gummi Kunst.*, 35(6), 487 (1982)
89. Akovali, G. et al.: *Polym. Eng. Sci.*, 26, No. 17(9), 1195 (1986)
90. 特開昭 61-209204
91. 特開平 1-207302
92. Farber, M.: *Rubber World*, (6) 19 (1990)
93. 特開昭 51-35496

94. 倉持智宏ら：工學院大學研究報告 第65號, 102 (昭63-10月)
95. Joshi, S. G. et al. : *Angew. Makromol. Chem.*, 143, 115 (1986)
96. Starner P. H. : *Prog. Rubber & Plast. Technol.*, 3(1), 1 (1987)
97. Hofmann, W. : *Kaut, Gummi & Kunst.*, 35(5), 378 (1982)
98. Spelta A. L. et al. : *Kaut. Gummi, & Kunst.*, 42(7), 569 (1989)
99. えび名義昭：日ゴム協誌, 58(3), 195 (1985)
100. Takahashi K. ら：2nd Int'l Seminar on Elast., Oct. 20-22 (1985)
101. 特公昭 58-56543
102. U. S. Patent No. 3904588
103. 特開平 1-299805
104. 松尾唯男：工業材料, 31(13), 96 (1983)
105. 細谷 潔：ポリファイル, (7) 36 (1988)
106. 特開平 1-115912
107. 特開平 63-199716
108. Umeda, I. et al. : *Rubber World*, Dec. 20 (1989)
109. 特開平 2-209907
110. 特開平 1-299808
111. Saltman, R. et al. : ANTEC, P. 1725 (1989)
112. Palkrarpova, B. B. : *Plast Massay*, No. 3, 6 (1986)
113. Alexander, R. R. et al. : *Elastomerics*, March 10 (1988)
114. Miyabayashi T. et al. : *Rubber World*, Oct. 85 (1985)
115. 特開昭 61-184507
116. 特開昭 61-186906
117. Lynn M., Worm A. T. : *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 7, 256 (1987)
118. Worm A. T., Brullo R. A. : *Elastomerics*, 1983 (7), 17 (1983)
119. 大久保弘史：日ゴム協誌, 58(12), 774 (1985)
120. Arcella V., Geri S., Tommasi G., Dardan i P. : *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 39(5), 407 (1986)
121. Lynn M. M. : 日ゴム協誌, 61(3), 179 (1988)
122. 松田惇也, 鈴木勝雄：日ゴム協誌, (4), 195 (1990)
123. 村上伸茲：日ゴム協誌, 63(6), 384 (1990)
124. Logothetis A. L. : *Progress in Polym. Sci.*, 14, 251 (1989)
125. Van Cleef A., Hempstead H. : *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 39(3), 196 (1986)
126. USP 4,418,186 (1983)
127. USP 4,368,308 (1983)
128. USP 4,654,394 (1987)
129. 特公開昭 57-18710
130. Uschold R. E. : *Polym. J.*, 17(1), 253 (1985)
131. 特公開昭 60-23407.
132. 特公告昭 61-57324.
133. 小島弦：日ゴム協誌, 60(7), 392 (1987)
134. Kojima G., Wachi H. : IRC Kyoto, 242 (1985)
135. Kojima G., Wachi H., Sugitani K. : 4th International Seminar on Elastomers, 20 (1990)
136. 林憲一, 小林紘, 森田直喜, 斎藤廣：高分子討論會予稿集, 37(9), 2740 (1988)
137. 特公開昭 62-156111
138. 特公開昭 63-277216
139. 特公開昭 63-277217
140. 特公開昭 63-286410
141. 特公開昭 64-40509
142. 特公開昭 1-319512
143. 特公開昭 2-160810
144. 特公開昭 55-98212
145. 特公開昭 58-152041

146. Logothetis A. L. : IRC Kyoto, 73 (1985)
147. Morita S., Yutani Y., Tomoda M., Oka M. : IRC Kyoto, 826 (1985)
148. Rosser R. W., Chen T. S., Chang C. H. : *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edi.*, 20, 467 (1982)
149. Evers R. C., Abraham T., Burket J. L. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edi.*, 19, 427 (1981)
150. USP 4,316,035 (1982)
151. Caporiccio G., Strepparola E., Bargigia G., Novaira G., Peveri G. : *Makromol. Chem.*, 184, 935 (1983)
152. 井上凱夫 : 日ゴム協誌, 62(12), 778 (1989)
153. 渡辺純一郎 : 日ゴム協誌, 62(12), 767 (1989)
154. 伊藤邦雄, ポリマーダイジェスト : 32(7), 26 (1980)
155. 伊藤邦雄, ポリマーダイジェスト : 32(8), 49 (1980)
156. Polmanteer K. E. : *Rubber Chem. Technol.*, 54, 1051 (1981)
157. Polmanteer K. E. : *Rubber Chem. Technol.*, 61, 470 (1988)
158. Toub M. R. : *Elastomerics*, 119, August, 20 (1987)
159. Hardman B., Torkelson A. : *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 15, 234 (1989)
160. 吉田武男 : 日ゴム協誌, 62(12), 778 (1989)
161. 澤田誠, 飯飾島宏義, 吉田洋文 : 第4回エラストマー討論會要旨集, 6 (1990)
162. 特公開平 2-289650
163. 特公開平 1-71887
164. 特公開平 1-207294
165. 特公開昭 62-174260
166. 特公開昭 63-207845
167. 井上凱夫 : 化学と工業, 40(12), 1034 (1987)
168. 深山美代治 : 日ゴム協誌, 62(12), 758 (1989)
169. 角村真一 : 日ゴム協誌, 63(6), 377 (1990)
170. Maxson M. T., Lee C. L. : *Gummi Fasern Kunstst.*, 39(10), 532 (1986)
171. 特公告昭 63-2287
172. 特公開昭 63-183930
173. 特公開平 1-319516
174. 特公開昭 60-104158
175. 特公開平 1-301708
176. Livingston M. E., Dvornic P. R., Lenz R. W. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 3239 (1982)
177. Dvornic P. R., Lenz R. W. : *Polymer*, 24(6), 763 (1983)
178. Gerard A., Griffin W. R. : *Polym. Prepr. ACS Polym. Div.*, 26(1), 150 (1985)
179. Izmailov B. A. : IRC Paris '90, 92 (1990)
180. Lee C. J. : SAMPE J., 21(4), 34 (1985)
181. Lee C. J. : Natl. SAMPE Symp. Exhib. [Proc.], 30(4), 52 (1985)
182. James M. M. : *Rubber World*, 200, June, 16 (1989)
183. 飛田喜功 : 工業材料, 31(8), 32 (1983)
184. 特公開昭 60-84359
185. 特公開平 2-308806
186. Waigatungas., Wagener K. B. : *Polym. Prepr. ACS Polym. Div.*, 29(2), 320 (1988)
187. Phillips R. A., Stevenson J. C., Nagarajan M. R., Cooper S. L. : *J. Macromol. Sci.*, B27(2-3), 245 (1988)
188. Tyagi D., McGrath J. E., Wilkes G. L. : *Polym. Eng. Sci.*, 26(20), 1371 (1986)
189. Yilgor I., Yilgor E., Eberle J., Steckle W. P., Johnson B. C., Tyagi D., Wilkes G. L. : *Polym. Prepr. ACS, Polym. Chem. Div.*, 24(1), 170 (1983)
190. Yilgor I., Eberle J., Yilgor E., Steckle W. P., Tyagi D., Wilkes G. L., McGrath J. E. : *Polym.*

- Prepr. ACS, Polym. Chem. Div.*, 24(2), 167 (1983)
191. Tyagi D., Yilgor I., Wilkes G. L., McGrath J. E. : *Polym. Prepr. ACS, Polym. Chem. Div.*, 24(2), 39 (1983)
192. Li C., Yu X., Speckhard T. A., Cooper S. L. : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edi.*, 26(2), 315 (1988)
193. Kajiyama M., Kakimoto M., Imai Y. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 39(8), 1699 (1990)
194. Yilgor I., Lee B., Steckle W. P., Riffle J. S., Tyagi D., Wilkes G. L., McGrath J. E. : *Polym. Prepr. ACS, Polym. Chem. Div.*, 24(2), 35 (1983)
195. Yilgor I., Yilgor E., Johnson B. C., Eberle J., Wilkes G. L., McGrath J. E. : *Polym. Prepr. ACS Polym. Chem. Div.*, 24(2), 78 (1983)
196. Tyagi D., Hedrick J. L., Webster D. C., McGrath J. E., Wilkes G. L. : *Polym.*, 29(5), 833 (1988)
197. Tang S. H., Meinecke E. A., Riffle J. S., McGrath J. E. : *Rubber Chem. Technol.*, 57(1), 184 (1984)
198. Tang S. H., Meinecke E. A., Riffle J. S., McGrath J. E. : *Rubber Chem. Technol.*, 53(5), 1160 (1980)
199. Varshney S. K., Beatty C. L., Bajaj P. : *Polym. Prepr. ACS, Polym. Chem. Edi.*, 21(2), 72 (1980)
200. Hedrick J. L., Haidar B., Russell T. P., Hofer D. C. : *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 25, 155 (1989)
201. Huynh T. C., Riffle J. S., McGrath J. E. : *Polym. Prepr. ACS, Polym. Chem. Div.*, 29(1), 141 (1988)
202. Hedrick J. L., Haidar B., Russell T. P., Hofer D. C. : *Macromolecules*, 21(7), 1967 (1988)
203. Feng D., Garth L., Crivello J. V. : *Polym. Prepr. ACS, Polym. Chem. Div.*, 28(2), 238 (1987)
204. Crivello J. V., Lee J. L., Conlon D. A. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edi.*, 24(6), 1251 (1986)
205. Nagase Y., Fukatsu T., Ikeda K., Sekine Y. : *Polym. Prepr. ACS, Polym. Chem. Edi.*, 22(1), 321 (1981)
206. Morton M. : *Rubber Chem. Technol.*, 56(5), 1096 (1983)
207. Ibemesi J., Gvozdic N., Keumin M., Lynch M. J., Meiner D. J. : *Polym. Prepr., ACS, Polym. Div.*, 26(2), 18 (1985)
208. Allcock, H. R. & Kugel, R. H. : *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4216 (1965)
209. Rose, S. H. : *J. Polym. Sci.*, B, 6, 837 (1968)
210. Morton, M. : *Rubber Tech.* Third Edit. 500 (1987)
211. Bfork, F., Stenberg, B. : *Plastic and Rubber Proc. and Appl.* 9, 227 (1988)
212. Ebans, T. L., Allcock, H. R. : *J. Macromol. Sci., Chem.* A16(1), 409 (1981)
213. Allcock, H. R., Conndly, M. S. : *Macromol.*, 18, 1330 (1985)
214. Allcock, H. R., Brennan, D. J. : *Macromol.*, 21, 1 (1988)
215. Allcock, H. R., McDonnell, G. S. : *Macromol.*, 23(17), 3873 (1990)
216. 通商産業省 : 化學工業統計月報
217. 岡本弘 : 高性能エラストマーの開発, 大成社
岩田敬治 : 日ゴム協誌, 55, 129 (1982)
Hepburn C. : *Progress in Rubber and Plastic Technology*, 3, 33 (1987)
218. 特開昭 57-87419, 特開昭 58-76828, 特開昭 60-26017, 特開昭 60-163911
219. 特開昭 59-12918, 特開昭 62-146911
220. 依田隆一郎 : 高性能エラストマーの現状と將來,

講演要旨集

特開昭 61-204219, 特開平 1-15058

221. 池田裕子：日ゴム協誌, 62, 357 (1989)
222. 前田明夫：日ゴム協誌, 53, 341 (1980)
223. 前田明夫：日ゴム協誌, 58, 185 (1985)
224. 奥本忠興, 市川昌好, 杉本正俊：日ゴム協誌, 58, 335 (1985)
225. Mori, K., Nakamura, Y. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 691 (1983)
226. Mori, K., Nakamura, Y. : *Rubber Chem. Technol.*, 57, 665 (1984)
227. Ehrend, H. : *Rubber World*, 192(2), 29 (1985)
228. Hashimoto, K., Maeda, A., Inagami, M., Watanabe, N. : *Elastomerics*, 119(9), 12 (1987)
229. Matoba, Y. : *Kaut. Gummi Kunstst.*, 42, 679 (1989)
230. Hofmann, W., Verschut, C. : *Kaut. Gummi Kunstst.*, 35, 95 (1982)
231. 前田明夫：日ゴム協誌, 61, 169 (1988)
232. 前田明夫：特殊ゴムの機能と應用, シーエムシー, p. 101 (1980)
233. 稻上昌秋, 前田明夫, 福嶋宏：工業材料, 28, 75 (1980)
234. 山田隼男：ポリマーダイジェスト, 34, 59 (1982), 35, 68 (1983)
235. 福嶋宏：機能材料, 3, 26 (1983)
236. 山下晋三：プラスチックエージ, エンサイクロペディア(進歩編) 1979, IV-4, プラスチックエージ社, p. 300 (1978)
237. 高沢茂治：ポリマーダイジェスト, 43(4), 2 (1991)
238. 寺西丕, 国広晶子：プラスチック, 42(1), 161 (1991)
239. 小松公榮：合成樹脂, 36(7) 2 (1990)
240. 飛田雅之：プラスチック, 41(1), 151 (1990)
241. 白石雅之：プラスチック, 40(1), 151 (1989)
242. 永井進：プラスチック, 38(9), 14 (1987)
243. Hofmann, W. : *Kunstst. Ger. Plast.*, 77(8), 767 (1987)
244. 木幡起士：ファインケミカル, 16(19), 14 (1987)
245. 日經ニューマテリアル, 1990, 7/30, p. 58.
246. 岸本泰志：ポリファイル, 25(7), 32 (1988)
247. Weiss, R. A., Sen, A., Pottick, L. A. : *Polym. Commun.*, 31(6), 220 (1990)
248. Kennedy, J. P. : *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 32, 119 (1990)
249. Benefield, R. E., Ruiz, O. A. : *Rubber World*, 199(6), 16 (1989)
250. Rumpler, K. D., Jaggar, J. F., Werner, R. A. : *Kunstst. Ger. Plast.*, 78(7), 602 (1988)
251. Coran, A. Y., Patel, R. P. : *Rubber Chem. Technol.*, 56, 1045 (1983)
252. Puydak, R. C., Hazelton, D. R. : *Plast. Eng., Sep.*, 37 (1988)
253. 飛田雅之：日ゴム協誌, 64(6), 346 (1991)
254. Paeglis, A. U., O'Shea, F. X. : *Rubber Chem. Technol.*, 61(2), 223 (1988)
255. *Modern Plast.*, May, 92 (1988)
ibid., Sept. 12 (1988)
256. Leverkusen, H. K. : *Kaut. Gummi Kunstst.*, 41 (6), 569 (1988)
257. Speckhard, T. A., Cooper, S. L. : *Rubber Chem. Technol.*, 59(3), 405 (1986)
258. バンデックスカタログ, 大日本インキ化学工業
259. Li, C., Yu, X., Speckhard, T. A., Copper, S. L. : *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 26, 315 (1988)
Yu, X., Nagarajan, M. R., Li, C. : *ibid.*, 24, 2681 (1986)
260. Xu, B., Khanna, D. N., Lillya, C. P. : *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, **31**, 123 (1986)
261. Yu, X-H., Okkema, A. Z., Cooper, S. L. : AD Rep., 44P (1989)
262. Washita, H., Kuga, K., Nishimura, H. : 旭硝子 研究報告, **38**(2), 279 (1988)
263. Rutkowska, M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1469 (1986)
264. Sendi Jarevic, A., Sendi Jarevic, V., Frisch, K. C., Korugalazarevic, B., Torlic, E. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 3603 (1990)
265. Dalmolen, L. G. P. : *Kaut. Gummi Kunstst.*, **42** (3), 205 (1989)
266. Shit, S. C., Mahato, B. M., Maiti, M. M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 55 (1986)
- Walch, E., Gaymans, R. J. : IRC 90 Paris, 88 (1990)
267. Chen, A. T., Nelb, R. G., Onder, K. : *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 615 (1986)
268. 山下晋三, 藤村秀樹, 稲木基孝 : 日ゴム協1990年年次大會講演要旨集, p. 25 (1990)
269. De Candia, F., Maglio, G., Palumbo, R. : *Colloid Polym. Sci.*, **267**(1), 9(1989)
270. Otsuki, T., Kakimoto, M., Imai, Y. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**(5), 611 (1991)
271. 岡正彦 : 化學裝置, **29**(2), 59 (1987)
272. 川島親史, 古賀保文 : プラスチックス, **39**(3), 98 (1988)
273. Inaki, M., Ikeda, Y., Yamasita, S. : *Polymer Preprints, Japan*, **38**(4), 971 (1989)
274. Niki, A., Doyama, K., Yamaguchi, M. : *ibid.*, **38** (7), 2364 (1989)

<177 page에서 계속 이어짐>

- G. Allen, and S. Edward, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **351**, 295 (1976).
38. T. Kusano, S. Tamura, and K. Murakami, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **46**, 251 (1970).
39. Y. H. Zang, R. Muller, and D. Froelick, *Polymer*, **30**, 2060 (1989).
40. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
41. K. Dusek, Polymer Networks, Springer-Verlag, New York, 1982.
42. P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
43. J. P. Munch, S. Candau, J. Herz, and G. Hild, *J. Phys.(Les Ulis, Fr.)*, **38**, 974 (1977).
44. H. Oikawa and K. Murakami, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 579 (1987).
45. U. S. Aithal, T. M. Aminabhavi, R. H. Balundgi, and S. S. Shukla, *J. Macromol. Sci.- Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C30**(1), 43 (1990).
46. U. S. Aithal, T. M. Aminabhavi, and S. S. Shukla, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **28**(5&6), 567 (1989).
47. T. M. Aminabhavi, U. S. Aithal and S. S. Shukla, *J. Macromol. Sci.- Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C28**(3&4), 421 (1988).
48. L. N. Britton, R. B. Ashman, T. M. Aminabhavi, and P. E. Cassidy, *J. Chem. Educ.*, **65**, 368 (1988).
49. L. N. Britton, R. B. Ashman, T. M. Aminabhavi, and P. E. Cassidy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 227 (1989).
50. A. S. Ainalthal and T. M. Aminabhavi, *J. Chem. Educ.*, **67**, 82 (1990).