

# 고 무 탄 성 體 의 開 發

金 駿 洙※

## I. 序 言

人類에 依하여 고무 彈性體가 發見되기는 只今으로 부터 近5世紀 前으로 볼수 있으나 이것이 原始的이나마 工業化 하기는 約150餘年 前의 일로서 오늘에 이르는 동안 놀라운 發展을 거듭 하였고 특히 20世紀 宇宙時代의 高分子物質로서 重要한 한 部分을 차지하게 되었을 뿐 아니라 産業部門을 爲始하여 日常生活의 必需品에 이르기 까지 人類生活에 至大한 貢獻을 하게 되었고 나아가서는 獨立된 하나의 工業材料로서 臺頭하게 되었든 것이다. 한편 文明의 尺度라고 하는 自動車工業에 있어서는 그 機動에 있어 必要不可缺의 要素일뿐 아니라 安全保護를 위해서도 繼續的인 研究가 進行되고 있는 것이다.

대개 어떠한 産業이나 마찬가지로 이기는 했지만 특히 고무工業에 있어서도 第1.2次 世界大戰을 계기로 合成고무의 開發에 長足の 發展을 보게 되었고 앞으로의 研究方向도 人類의 福祉向上을 위해서는 勿論 一部 軍事的인 目的을 充足시키는데도 疎忽치 않을 것이다. 다만 우리나라는 아직도 原料面에 있어서는 未開拓地 일뿐 아니라 加工工業에 있어서도 그 後進性을 脫皮하지 못하고 있는 實情이지만 앞으로 發展할수 있는 餘地는 얼마든지 주어져 있다고 볼 수 있으므로 世界의 發展相을 注視하여 先進 諸國에서는 果然 어떤 部門에 重點的인 研究를 하는가를 살피는데 게을리 하여서는 안될 實情이다.

그러면 고무 彈性體란 果然 어떠한 經路로서 오늘에 이르렀으며 특히 20世紀 中半紀에 들어 어떠한 새로운 合成고무들이 開發되고 있는가를 簡單히 記述하고자 한다.

## II. 天然고무의 發見

天然고무 彈性體는 먼 옛날 15世紀의 人類에 依하여

※ 陸軍技術研究所 고무研究室

發見되어 오늘에 이르는 동안 形言할 수 없는 여러가지 發展過程을 밟았으나 여기에서는 紙面關係로 그 代表的인 것 만을 간추려 보기로 한다.

1493~6年 사이에 Columbus의 第2次 航海에서 歐州人은 처음으로 고무를 發見하게 되었고, 그後 1768年 Macquer는 고무를 ether에 녹여 漚에 依하여 고무管을 만들고, 1770年 Priestley는 고무로 鉛筆 글씨가 지워지는 것을 發見, 이때 부터 英語로 rubber(문지르는 것)라고 하게 되었고 차츰 人類生活에 寄與하게 되었던 것이다. 1803年 Paris 近郊 Denis에 고무 band를 製造하는 工場이 생기고 1820年, Hancock에 依해서 London에 고무工場이 設立되고 이듬해인 1821년에는 말(馬)의 힘을 利用하여 素練機를 만들어 180~200 Lb의 고무를 處理할 수 있게 되므로서 原始的이나마 工業化가 始作된 셈이며 그後 해를 거듭하는 동안 硫黃과 熱에 依한 加黃技術을 爲始하여 諸般 加工工程이 發達하게 되었으며 防水布, 靴類, ebonite, sponge, 電線被覆等이 漸進的으로 開發되었고, 1867年 Thomson이 solid tire의 特許를 얻는 것을 起點으로 1900년에는 現在의 cord tire가 처음으로 自動車에 使用되기 始作하는 등 20世紀에 접어들면서 急進的인 發展을 보게 된 것이다.

한편 天然고무의 栽培가 企業的으로 成功한 것은 Brazil產의 Hevea Brasiliensis로서 1876年 英國의 Markham이 Ceylon, Singapore, Java 등에 심은것이 亞細亞에 온 Hevea의 最初이고 5年後에 種子가 되어 차츰 繁殖하게 되었다. 現在東南亞에 만도 約 1,100 acre (1 acre: 1224 坪)의 栽培面積을 가지고 있으며 4 acre當 한 사람의 勞務者가 必要하다고 한다면 1천만 의 人口가 天然고무栽培事業에 依存하고 있는 實情으로 約半世紀 동안에 長足の 産業으로 發展하게 되었고 1930年代에만 해도 1 Hectare (1萬平方米)當, 年 500~600kg 밖에 生産치 못하던것이 차츰 選種改良하므로서 現在는 2,000kg란 顯著한 增加를 보였고 더치않아 3,000kg으로 增加될 것이 豫想되고 있다. 此外 여러곳

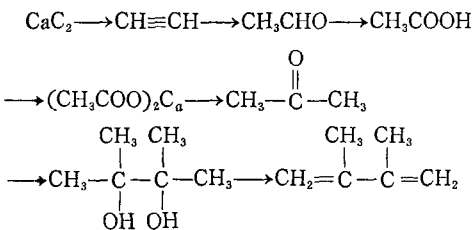
에서 栽培를 試圖했으나 特記할만 한것은 第1次大戰으로 輸入이 不可能하게 되자 1923年 Fire Stone 이 Liberia 에, 1927年엔 Ford 가 Brazil 에, 그리고 1928年에는 Goodyear 가 Phillipine 에 農園栽培를 했으나 Fire Stone 만이 現在까지 繁榮하고 있을뿐 Dothidella 란 곰팡이 때문에 모두 失敗하고 말았다.

이 밖에 地球上에 散在되어 있는 野生고무를 보면 Africa 에 Funtmia Elastica, Manihot Glaziovii, Ficus Elastica 및 蔓性植物類의 Landolphia Thollonii, Landolphia Heudilotii, Landolphia Owariensis, Landolphia Kirkii, Landolphia Gentillii, Clitandra Elastica 등을 들수있고 南美 Amazon 流域의 Para 고무, 蘇聯의 Saghyz 類, Texas 의 Guayule 등이 있으나 栽培에는 適合치 않은 品種들이다.

### III. 合成고무의 出現

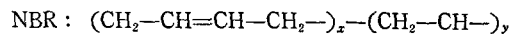
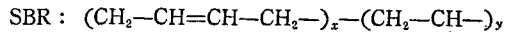
#### 1. 合成고무의 發展

合成고무는 1860年代 부터 極히 部分的인 研究가 이루어 졌으나 別다른 進展을 보지 못하다가 1914年 第1次大戰의 勃發로 因하여 獨逸이 海上 封鎖를 當하게 되어 天然고무의 交易이 杜絶되자 dimethyl butadiene 을 工業化하여 Bayer 에서 methyl 고무를 合成하기에 이르렀고 硬質製品用의 methyl 고무 H 와, 軟質製品用의 methyl 고무 W 를 生産하기 始作하므로써 合成고무 出現의 發端이 되었고 대개 다음과 같은 過程으로 合成된다.

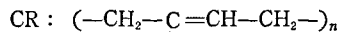


그러나 第1次大戰이 終戰되자 天然고무의 生産過剩으로 合成고무의 生産은 暫時 中斷되는 實情이었으나 高分子化學의 進歩와 더불어 合成고무工業도 本軌道에 오르게 된셈이다.

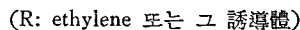
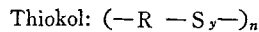
獨逸에서는 1927年 부터 다시 合成고무의 本格的인 研究가 始作되어 1933年에 I.G 社의 Tschunker 와 Bock 이 butadiene 과 styrene 의 共重合體에 對한 特許를 얻고, Tschunker 와 Konrad 가 發明한 butadiene 과 acrylonitrile 의 共重合體에 對한 特許를 얻어, 1934年에 各己 Buna S (styrene-butadiene rubber), Buna N (acrylonitrile rubber)의 商品名으로 生産되기 始作한 것으로써 그 化學構造를 보면 대개 다음과 같다.



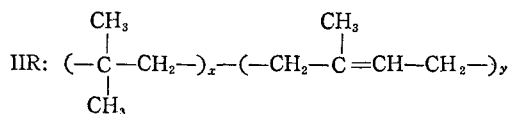
한편 美國에서는 1925年 부터 始作하여 Notre Dame 大學教授 Niewland 와 Dupont 合作으로 1931年 mono vinyl acetylene 에 鹽酸을 付加하여 chloroprene 을 얻는 것에 成功, 特許를 얻고 1932年 Duprene 으로 命名하여 250ton 을 生産하였으나 後 Neoprene 으로 改稱하여 오늘날에는 世界에서 10萬 ton 以上을 生産하고 있는 것으로서 그 化學構造는 다음과 같고 다른 고무種類에 比하여 特히 接着力과 耐候性이 越等한 것이 代表的인 特性이라 할 수 있다.



또한 多硫化物系 合成고무인 Thiokol 의 出現으로서 이는 Fisher 와 Moskowitz 는 1917年 부터 二鹽化 ethylene 과 硫化카리를 反應시켜 고무狀 物質을 合成하는 研究를 繼續했으나 甚한 惡臭과 合成고무로서는 適合치 않다는 判斷으로 研究를 斷念하였다. 後 1924年 Patrick 이 다시 研究를 始作, 二鹽化 ethylene 과 二硫化·또는 多硫化소다를 利用 比較的 良好한 고무狀 物質을 얻는데 成功, 1930年에 Thiokol 이란 이름으로 4,000 Lds 를 生産하였고 1932年에 特許權을 獲得하였으나 그 生産量은 別로 增大되지 않았으며 最近에는 常溫硬化性 epoxy 樹脂와 併用하여 航空機 燃料 tank 의 內部塗裝 또는 rocket 燃料用 粘結劑等 特殊用途에의 需要가 急速히 增加하고 있는 實情으로서 그 化學構造는 다음과 같다.

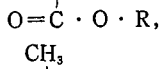


後 1937年 美國 Standard Oil 의 Thomas 와 Sparks 는 isobutene 과 少量의 isoprene 또는 butadiene 의 共重合體로서 butyl 고무의 重合에 成功, 1940年 6月에 生産에 들어갔으나 이 重合反應은 無水鹽化알루미늄이 觸媒로서 甚한 發熱反應을 일으키기 때문에  $-100^\circ\text{C}$  에서 重合해야 하는 缺點이 있어 이를 施正 1943年에야 量産하기 始作하였으며 이 重合體는 特히 耐老化性이 優秀하고 Gas 透過率이 적은 것이 代表的인 特性으로서 그 化學構造는 다음과 같다.



그 외에도 歐美 各國에서는

Acryl 고무 :  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$



Silicon 고무 :  $(-\text{O}-\text{Si}-)_n$



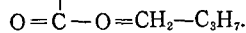
Hypalon:  $\{[(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3]-\text{CH}-\}_{1,1}$



弗素고무 :

① Viton A;  $(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_n$

② 弗素고무 1F4;  $(\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$



③ Kel F;  $(-\text{C}(\text{F})(\text{Cl})-\text{C}(\text{F})-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_y$

등을 爲始하여 polyester 고무, polyethylacrylate 고무, polyisobutylene 고무等 個個의 特性을 가진 많은 種類의 合成고무들이 있으며 앞으로 이들의 漸進的인 開發이 要求되는 바이다.

## 2. 第2次大戰으로 인한 量産化

1922年 美國의 Standard Oil 과 獨逸의 I.G.社는 技術提携를 하고 1930年에는 兩社 共同으로 Joint American Study Co.를 設立하여 石油을 原料로 하는 化學製品, 主로 合成고무의 工業化 研究를 始作했던 것이며 實로 美國의 石油化學이 이때 부터 發足하였다고 볼수 있는 것이다. 그동안 美國의 Standard Oil 은 研究를 차츰 進行시키는 한便 I.G社의 Buna S, Buna N을 少量씩이나마 輸入하여 各會社에서 加工技術等を 發展시키고 있든次 1939年 Europe에서 第2次大戰이 일어나 獨逸에서의 輸入이 不可能해지자 Standard Oil 은 Buna N 製造工場을 建設하고 또 合成고무 製造特許를 Fire Stone 과 U.S Rubber 에 分權하여 生産準備를 시켰다.

한便 美國政府는 1940年에 年間 10萬 ton의 合成고무 生産計劃을 檢討, 詳細한 調査를 하였고 1941年에는 工場建設을 서두르고 있든次 1941年 12月에 太平洋戰爭이 일어나 이듬해 봄에 Singapore이 陷落되므로서 美國의 合成고무 需要는 急增하게 되었고 美國政府의 生産計劃도 40萬 ton으로 그것이 또 80萬 ton으로 急變하게 되었고 1941年에 不過 8천여 ton 生産되던 것이 4年後인 1945年에는 그 100倍인 82萬 ton을 生産하게 되었으며 역시 고무工業에 있어서도 一般産業의 그것과 마찬가지로 美國이 世界 最大의 規模를 誇示하게 되었던 것이다.

表 1. 1945年 美國의 合成고무生産量.

GR-S (SBR)	72萬 ton
GR-M (Neoprene)	4.5萬 ton
GR-I (Butyl Rubber)	4.7萬 ton
GR-A (Nitrile Rubber)	0.8萬 ton

戰後 美國政府는 1955年 戰時統制下에서 工場을 全部 民間에 拂下하므로서 各社의 獨自的인 改良, 研究를 繼續하여 低溫重合고무(cold rubber)를 工業化하고 品質, 加工性, 均質性等を 改良하여 合成고무工業은 結局 化學工業中的 重要한 部門으로서 大成을 보게 된 것이다. 이러한 美國의 技術은 世界 各國에 傳播되어 Europe, 日本等地에 大規模의 合成고무工場을 建設하기에 이르렀고 獨逸에서는 I.G社가 解體된後 合成고무 部門은 Hüls社에서 天然 gas를 利用하여 少量씩 生産하여 오다가 1955年 Hüls Buna 會社를 設立하고 石油 gas로 바꾸어 合成고무의 量産을 보게 되었든 것이다.

다음에는 參考로 各種 共히 世界의 合成고무 生産能力, 原料고무의 가장 大量 消費者인 世界의 自動車 保有臺數, 各國의 1人當 고무 消費量, 그리고 主要 消費國의 天然고무對 合成고무의 使用 比率等を 보면 表

表 2. 世界의 各種合成고무 生産能力(1966)

Unit: 10,000ton/year

國 名	生産能力
U. S. A.	223
Canada	22
Mexico	3.2
Brazil	6.8
Argentina	4.5
England	15.3
Belgium	2.7
Netherland	9.8
North Iceland	2.5
France	16.8
West Germany	25.5
Spain	1.4
Italy	17.5
South Africa	2.5
India	4
Japan	18
Australia	3.5
自由世界 計	379
共 産 圈	147
世 界 總 計	526

資料 : Rubber & Plastics Age.

2에서 表 5와 같다.

表 3. 世界自動車保有數(1965)

區 分	保 有 臺 數	備 考 (100萬臺 以上 保有國)
Asia	8,832,600	Japan 5,782,100臺 Korea 36,400 "
America	99,164,800	U. S. A. 86,311,000 " Canada 6,453,000 " Brazil 1,784,200 " Argentina 1,382,600 " Mexico 1,082,500 "
Africa	3,413,300	South Africa 1,402,200 "
Oceania	4,575,100	Australia 3,670,000 "
West Europe	46,382,900	France 10,719,000 " England 10,444,400 " West Germany 9,646,100 " Italy 5,327,900 " Sweden 1,826,000 " Belgium 1,498,000 " Netherland 1,250,000 "
共 產 圈	5,904,300	Soviet Russia 4,391,000 "
自 由 世 界 計 : 162,368,700臺		
世 界 總 計 : 168,273,000臺		

資料 : Automobile International

表 4. 1人當 新 고무 消費量

Unit: kg/year

國 名	1960年	1962年	1964年
U. S. A.	8.76	9.36	10.21
Canada	5.16	5.89	7.00
Australia	6.17	5.58	6.72
England	5.72	5.52	6.38
West Germany	4.77	5.17	5.88
France	4.87	5.05	5.50
Japan	2.47	3.15	3.78
Italy	2.69	3.05	3.52
Netherland	2.84	2.91	3.35
Brazil	0.86	0.93	0.94
India	0.86	0.93	0.94

資料 : 日本 고무協會

#### IV. 새로운 合成 고무의 開發

以上에서 記述한바와 같이 各種 合成 고무들이 여러 가지 놀라운 發展을 거듭하여 왔고 또 널리 使用되어

表 5. 主要國 合成 고무 消費比率

(%)

國 名	1961年	1963年	1965年
U. S. A.	72.1	74.1	74.4
Canada	66.4	69.9	68.8
France	42.9	49.6	55.6
West Germany	47.0	48.8	55.2
England	42.2	45.3	49.3
Japan	32.3	39.5	46.9
世 界 平 均	47.3	51.3	55.4

資料 : 日本 고무協會

오기도 하였으나 아직 需要者의 要求를 充足시키지는 못하였을뿐 아니라 性質 및 用途面에서 多目的으로 使用 可能한 合成 고무의 出現이 切實히 要求되고 있는 實情이다. 먼저 tire類와 같이 過半의 고무가 消費되는 製品에 있어서는 物理的性能이 優秀하고, 安定성이 크며 壽命이 길고, 값이 低廉한 등의 要素를 具備하고 있는 種類의 開發이 要求된다. 이것을 現在까지는 SBR

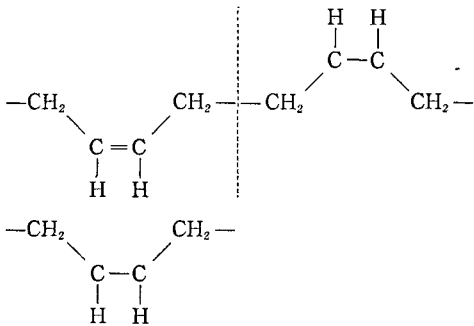
로서 充當하여 왔던 實情이었으나 多幸히 여러가지 새로운 合成고무들이 開發되어왔고 또 앞으로도 繼續 研究開發 되어야 할 實情으로서 結局 多目的의 安價인 合成고무가 要求되고 있는 것이다. 따라서 個個의 特性을 가진 特殊 用途의 合成고무가 앞으로도 漸進的인 開發로서 需要者의 要求를 充足시킬수 있기를 바라는 바이다.

한편 世界的으로 主로 SBR 이 工業化되어 가는것과 함께 高分子 化學은 近年에 長足の 發展을 하여왔고 그 中에서도 立體規則性重合(stereo regulated polymerization)에 關한 研究의 進展은 놀랄만한 것으로서 Zigler의 有機金屬觸媒의 發見, Natta의 그 改良 및 얻어진 高分子物質에 對한 結晶化學의 解析等으로 새로운 分野가 開拓된 것이다. 이들의 發見은 合成고무에도 큰 影響을 주게 되어 1659年 Fire Stone에서 Coral ruber, Goodrich에서 Ameripol SN이라는 이름으로 polyisoprene 고무가 發表되고, 同年 Phillips, Montecatini 등에서 cis polybutadiene 고무가 發表되므로서 SBR 以外의 새로운 合成고무가 有望하게 되었던 것이다.

앞으로 이것들의 量產 또는 利用度等은 많은 迂餘曲折을 겪어야 되겠지만 于先 우리나라에도 이미 上陸 4, 5年前 부터 加工利用研究가 活潑히 進行되고 있는 實情이므로 이들 새로운 合成고무의 性質 및 用途等에 對하여 略述코자 한다.

### 1. Cis 1.4 polybutadiene 고무

보통 BR 이라고 하는 것으로서 butadiene monomer로부터 Ziegler의 有機金屬觸媒를 利用하여 希望하는 여러가지 BR을 重合하는 것으로서 대개



와 같은 cis 構造를 갖고 있다.

美國을 爲始한 世界 各國의 BR의 生産能力을 보면 다음 表 6 과 같고 只今 現在로는 새로운 合成고무 中에서 生産能力이나 需要에 있어 가장 큰 比重을 차지하고 있는 것이며, 이들의 主要 maker를 보면, 美國의 Goodrich, Good year, Fire Stone, Phillips, America Rubber, 獨逸의 Hüls, 佛國의 Ste des Elastomer, 日本의 日本 Geon 日本合成 및 旭化成 等を 들수있다.

表 6. 世界各國의 BR 生産能力(1966)  
Unit: 1,000tan/year

國 名	生 産 能 力
U. S. A.	183
Mexico	28
Argentina	10
England	10
France	57
West Germany	40
Spain	14
Italy	40
India	10
Japan	45
Canada	20
自 由 世 界 計 : 457	
共 産 國 30	
世 界 總 計 : 487	

資料 : Rubber & Plastics Age.

### 1) 一般性質

市販 各種 BR은 各各 重合法이 다르고 若干씩의 特性이 다른 40餘種이 있으므로 그 性質도 多少 差異는 있으나 大體로 天然고무나 SBR에 比較하여 長短點을 간추려 보면 다음과 같다.

#### 長 點

- ① 耐摩耗性이 크다.
- ② 反發彈性이 크다.
- ③ 動的發熱이 적다.
- ④ 低溫特性이 좋다.
- ⑤ Oil이나 充填劑에 對한 親和性이 크므로 生産費를 節減할수 있다.

#### 短 點

- ① 加工性이 過히 좋지 못하므로 天然고무나 SBR과 blending 하는 것이 便利하다.
- ② Rolling 溫度 範圍를 定해야 한다.
- ③ Tire tread 등에서 chipping, cutting에 對한 抵抗이 낮다.
- ④ 用途에 따라 반듯이 短點은 아니나 tensile strength나 elongation이 낮다.

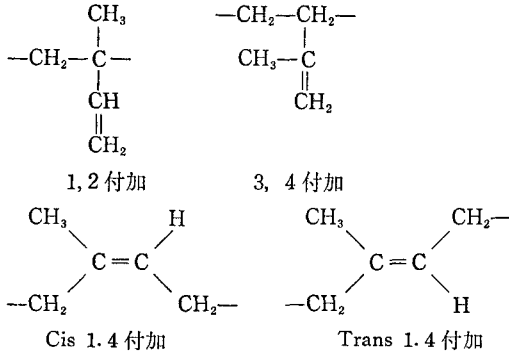
### 2) 加工 및 用途

元來 BR은 加工性이 좋지 않은 缺點이 있어 그 改良에 對해서 많은 努力이 경주되고 있거니와 現在와 같이 天然고무나 SBR과 blending 해서 使用하는 경우에는 配合, 加黃劑, 加黃促進劑, 老化防止劑等 藥品과

加工, 加黃性도 비슷하여 tire, tube 製品을 爲始하여 calender, extruding, injection 製品等 多目的 利用이 可能하며 現在는 tire 製品에 約 50%, 그外 製品에 約 50% 程度가 消費되고 있는 實情이다.

2. Cis 1.4 polyisoprene 고무

一名 合成天然고무 라고도 하는 것으로서 天然고무 構成體인 isoprene 으로부터 Ziegler의 金屬有機觸媒를 使用하며 IR을 重合하는 것이며 isoprene 에는 2個의 二重結合이 있어 重合條件에 依하여 1, 2, 3, 4, cis-1, 4, 및 trans 1, 4 등 4 種의 付加重合形式이 可能하다.



IR 은 Shell Chemical의 Califlex IR, Goodyear의 Natsyn 등의 商品名으로 市販되고 있으며 構造나 物性等이 天然고무와 거의 비슷하다. 한편 Shell Chemical 에서는 naphthene系 oil extend로서 Califlex 500을 生産하여 cost down을 企圖하였고 Goodyear 에서는 super natsyn을 生産하여 5個 以上の 基礎特性을 天然고무보다 좋게 하는데 이르러 兩者 對照의인 競爭을 하고 있는 實情이다. 生産能力은 다음 表 7과 같으며 表에서 보는 바와 같이 自由世界보다 共產圈에서의 生産能力이 越等이 큰 傾向을 보이고 있다.

表 7. IR 生産能力(1966)  
Unit: 1,000ton/year

國 名	生産 能力
U. S. A	74
Netherland	25
自由世界計 :	99
共 産 圈	200
世界總計	299

資料 : Rubber & Plastics Age.

1). 一般性質

Polyisoprene 고무는 天然고무 使用分野에서는 全般的으로 使用可能하나 細部的으로 아직 解決해야 할 技術的인 問題가 남아 있는 것으로서 大體的인 長短點을

보면 다음과 같다.

長 點

- ① 反發彈性和 內部發熱 抵抗性이 天然고무 보다 좋다.
- ② 高純度로서 灰分이 적다.
- ③ 品質이 一定하고 흐름(型流)이 좋다.
- ④ Scorch의 危險性이 적다.
- ⑤ 吸收性이 적으므로 電氣의 性質이 優秀하다
- ⑥ 淡色 製品에 適合하다.

短 點

- ① 粘着性이 不足하다.
- ② 混和性이 NR 만 못하다.
- ③ 耐摩耗性和 引裂抵抗性이 낮다.
- ④ 耐 chipping, cutting 性이 낮다.

2) 加工 및 用途

加工 및 加黃方式은 NR와 거의 비슷하나 加黃劑나 促進劑 分散에는 加工上 注意해야 할 必要가 있다. 促進劑는 sulfenamide系나 低融點의 것이 比較的 分散이 잘 되며 sulfur의 量은 NR配合보다 若干 적게 使用하고 促進劑는 20~30% 程度 많이 使用하는 것이 좋은 加黃物을 얻을 수 있다. 混練은 密閉混合의 경우 以外에는 rolling, extruding, calendering 등의 溫度는 NR 경우 보다 若干 낮은 것이 좋다.

現在 polyisoprene 에 對한 用途의 比率은 대개

- tire : 60%
- 靴 類 : 15%
- 工業用品 : 10%
- 其 他 : 15% 程度로 使用되고 있다.

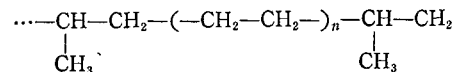
3. Ethylene propylene 고무

Ethylene propylene copolymers (EPM or EPR)

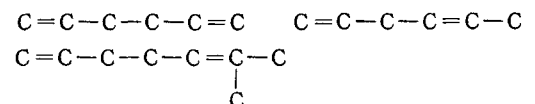
Ethylene propylene diene terpolymers

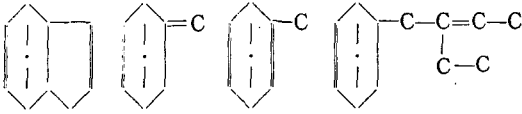
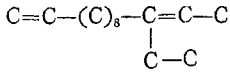
(EPDM or EPT)

EPR 은 ethylene 과 propylene 을 Ziegler의 觸媒로 加壓下에서 共重合 한것이고 EPT 는 EPR의 고리에 第3成分으로서 diene 과같은 不飽和物을 側鎖에 導入시켜 重合한것으로서, EPR의 分子構造는 대개



와 같은 形으로 生覺되고 EPT의 第3成分에 對해서는 各社 特許로 되어있으나 代表的인 것은 直鎖狀의 diene, norbornene, 이나 norbornadiene의 環狀化合物 등으로 例를 들면 다음과 같은 化合物들이다.





EPR, EPT 共히 安價이면서도 入手하기 쉬운 monomer 를 使用하므로서 低廉한 生産費로 닐수 있다는데서 脚光을 받게 된 것이다.

現在 主要 製造會社와 그 商品名을 보면 다음 表 8 과 같고 그 外에도 美國을 爲始해서 여러工場들이 生産計劃 乃至는 生産하고 있는 實情이다.

表 8. EPR 및 EPT 의 製品

製造會社	EPR	EPT
U. S. Rubber	Royalene 100	Royalene 300, 301, 400
Enjay	Esso 404	Esso 3509, 405
Dupont		Nordel 1070, 1040
Montecatini:	Dutral N, P, 33, 100	
三井石油化學		EPT 1045

美國 : Goodrich, Hercules, Columbia carbon, Sun oil Phillips, Firestone, Copolymer corp, Goodyear  
 伊太利 : Monteshell.  
 獨逸 : Hoechst, hüls.  
 日本 : 三井, 三菱, 東洋 Rayon, 住友, 旭化成, 昭和電工等.

### 1) 物理的 性質

EPT 는 加黃速度가 느리므로 強促進劑 또는 高溫 curing 을 할 必要가 있다.

한편 硫黃粉 아니라 quinoide, 樹脂, peroxide, 放射線 curing 등도 效果가 있다. 또한 filler 에 對한 補強 效果가 크므로 filler 의 種類와 量을 잘 調節하면 高充 填配合이 可能하다.

#### 長 點

- ① 耐 ozone 性, 耐老化性, 耐寒性等이 顯著하게 優秀하다.
- ② 低比重이다.
- ③ 값이 低廉하다.
- ④ 耐熱性이 顯著하다.
- ⑤ 耐候性이 優秀하다.
- ⑥ 反發彈性이 他合成고무에 比하여 크다.
- ⑦ 電氣的 絕緣性이 크다.
- ⑧ 耐高壓 蒸氣性이다.
- ⑨ 引裂強度와 永久伸張率은 비슷하다.

#### 短 點

- ① 加黃性과 引張強度가 若干 떨어진다.
- ② 內部發熱性이 若干 높다
- ③ EPR 은 peroxide curing 을 해야한다.
- ④ 粘着性이 不足하다.

### 2) 加工 및 用途

加黃溫도와 時間에 따라서 物性이 많이 달라지므로 要求에 따라 技術的인 配合과 加工이 必要하며 대개 160°C 에서 30min 程度의 curing 이 適合하다.

用途에 있어서는 몇가지의 特性이 있어서 그에 따른 用途가 開拓되고 있으나 EPT 의 市場性이 期待되는 最大의 要素는 그 經濟性에 있고 한편 最大 消費部門인 tire 에 어느 程度 使用되느냐가 重要한 關鍵이라 하겠다. tire 에의 利用에 있어서는 거의 試驗段階에 있으나 1970 年代에 가서는 相當한 量이 tire 市場으로 進出될 可能性이 크다. 그 外 自動車部品, hose, belt, roll, 等の 利用에 關한 試驗段階로서 이亦 相當한 量의 進出이 展望되고 있다.

### 4. Stereo SBR

Ziegler 의 有機金屬觸媒를 使用하여 溶液重合法에 依하여 開發한 SBR 로서 Phillips Petroleum Co. 에서 初期에는 block 重合體로 Solprene 1205 를 生産했으며 그 後 改良하여 random 構造로 發展시켜 Solprene 1204 로, Fire Stone 에서는 Duradene 이란 商品名으로 生産하기에 이르렀고 價格은 SBR 1500 系列과 비슷하다. 한편 Europe 과 日本等地에서도 年產 2 萬~3 萬톤 規模의 生産工場이 推進되고 있는 實情이다.

### 1) 物理的 性質

Stereo SBR 과 普通 SBR 의 基本的性質의 差異는 micro 構造, 分子量分布, 長鎖分岐, monomer 配列等に 依해서 생기는 것으로서 이들 要因의 control 을 溶液重合이 乳重合에 比하여 어느 程度 容易하게 할 수 있는 것이 特徵이다.

- ① SBR 에 比하여 彈性이 補強되었다.
- ② 內部熱抵抗性이 改善되었다.
- ③ 引裂抵抗性이 커졌다.
- ④ Cut growth 의 改善
- ⑤ 濕時 skid 抵抗性의 改善
- ⑥ 耐摩耗性의 補強

### 2) 加工 및 用途

加工性은 比較的 좋은 편이며 加黃速度가 빠르고 SBR 에 比하여 적은 促進劑로도 같은 程度의 hardness 와 modulus 를 얻을 수 있다.

Tire 의 tread 및 side wall 등 多角度로 利用 可能하며 現在도 그 利用試驗이 繼續 進行中에 있다. 한편 自動車部品, 靴類, 電氣絕緣材 等으로도 試驗이 活潑

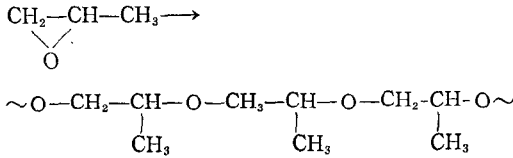
히 進行되고 있는 實情이다.

### 5. Polypropylene oxide 고무

現在 開發段階에 있는 새로운 合成고무들 中에서 가장 빨리 發展할 要素의 하나이다. General Tire 와 Goodyear 에서 pilotplant 로 生産하고 있으며 그外에 Union Carbide, Dow Chemical, Dunlop 等이 研究開發 段階에 있다고 傳해지고 있다.

polypropylene oxide 고무의 構造上의 特徵은 從來의 炭化水素系 elastomer 와 달라 主鎖에 -C-O-C의 結合을 갖고 있는 것이다. 이 結合은 自由回轉하기 쉬우므로 柔軟한 polymer 가 되어 低溫性이나 動的特性이 優秀하고 또 酸素原子를 가지고 있어 耐油性도 良好하다.

그 이름에서 보는바와 같이 基本的으로는 polypropylene oxide 의 polymer 로서 다음과 같은 構造를 갖는다.



이를 重合하기 위한 觸媒에 對해서는 世界的으로 發表된 것이 헤아릴수 없으며 日本에서만도 80 餘件의 特許가 公告되어 있는 實情이고 그 代表的인 種類를 보면 alkoxide 와 有機金屬化合物 有機金屬(2成分系)一共觸媒系, 有機亞鉛化合物系, 有機 aluminum 化合物系, 鐵化合物系, alkali 土類金屬化合物 들을 들수 있다.

#### 1) 物理的 性質

General Tire 의 Dynagen XP-139 가 供試된 唯一의 試料로서 filler 의 種類와 量의 調節에 따라 相當히 높은 引張強度를 낼수 있다.

- ① 가장 뛰어난 低溫特性,
- ② 動的彈性が 優秀하다.
- ③ 反發彈성과 內部發熱抵抗性이 SBR 보다 良好
- ④ 耐熱性이 NR 나 SBR 보다 良好.
- ⑤ 耐 ozone 性과 耐候性은 極히 優秀하다.
- ⑥ 耐油性이 優秀하다.

#### 2) 加工 및 用途

加工性이나 其他 諸般性能이 Neoprene 과 Nitrile 고무의 性能을 兼備한 것으로서 다만 價格形成이 果然 이 두가지 보다 安價로 切下할수 있는나가 大量生産의 關鍵으로 되어있는 實情이다.

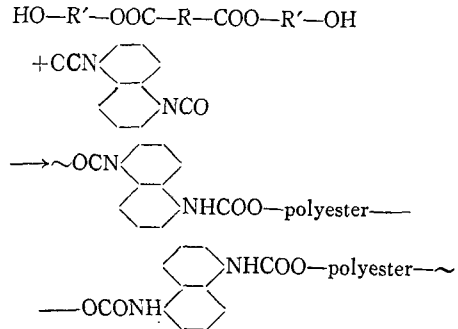
Motor mount 나 其他 自動車部品等의 特殊用途에의 試驗段階로서 앞으로의 諸般 加工技術이 促望되는 製

品이다.

### 6. Polyurethane 고무

Polyester 或은 polyether 과 isocyanate 의 反應에 依하여 얻어 지는 고무狀 彈性體를 總稱해서 polyurethane 고무라고 하는 것으로서 從來의 合成고무와는 原料, 製造法이 아주 다르고 그 性質도 고무와 硬質 plastics 의 中間領域을 占하는 새로운 材料로서 고무라고 부르는 것이 妥當하다는 專門家들의 見解이다.

Isocyanate 基-NCO 는 carboxyl 基-COOH, hydroxyl 基-OH, amide 基-NH<sub>2</sub> 의 어느것과도 反應이 잘 되므로 基體가 되는 分子量 1,000~5,000 程度의 polymer 內에 配置하는 이들 carboxyl 基, hydroxyl 基, amide 基等の 位置에 따라서 elastomer 의 性狀이 左右된다. polyethyleneglycol 과 adipine 酸을 高溫加熱해서 먼저 分子量 3,000~5,000 程度의 polyester 로 하고 여기에 diisocyanate 를 反應시켜 polyurethane 고무가 되는 反應은 다음과 같다.



한편 polyurethane 의 研究는 1940 年頃 獨逸의 Bayer 에서 始作되어 工業的인 勝算이 보인것은 1950 年頃으로서 foam, 塗料, 接着材等으로 그 需要가 膨大되었다. 그러나 elastomer 로서는 그로 부터 約 10 年後인 1960 年頃에야 비로소 開發되어 注型 type, millable type, 熱可塑性 type 의 三種으로 大別 生産에 이르게 되었다. 現在

注型: ~Adiprene, Multrathen, Vulkollan,  
Millable: ~Adiprene, Urepane, Elastothane, Vulcaprene,  
熱可塑性: ~Texin, Paraprene, Estane  
等 40 餘 品種으로 Dupont, U. S Rubber, General Tire Goodrich, Goodyear, Bayer, ICI 等 歐美 各國에서 生産 市販되고 있는 實情이다.

#### 1) 物理的 性質

##### 一般的인 長點

- ① 高伸張時 引張強度가 크다.
- ② 負荷能力이 크다.
- ③ 強摩耗性이 極히 크다.
- ④ 引裂強度가 極히 크다.



⑤ 燃料油나 機械油에 對한 抵抗性이 크다.

外的條件에 對한 抵抗性

- ① 廣範圍한 硬度를 얻을수 있다.
- ② 耐 ozone 性이 좋다.
- ③ 反發彈性이 極히 크다.
- ④ 放射線 效果가 强하다.
- ⑤ gas 抵抗透過性이 크다.
- ⑥ 摩擦係數가 낮다.

短 點

① 70°C 以上에서 水分이 있으면 惡影響을 받기 쉽다.

② 150°C 以上에서 oil 에 弱화되기 쉽다.

③ 酸, alkali, 溶劑類에 惡影響을 받는다.

④ 乾燥時에 一般으로 高溫 老化性이 있다.

2) 加工 및 用途

注型 : 一硬化劑를 添加해서 加熱 硬化後 離型 熟成 한다.

Millable : 一從來의 고무와 같은 方式으로 加工한다.

熱可塑性 : plastics 成形加工法에 使用하는 type 으로 押出하여 射出成形한다. 用途로는 tire, 機械部品, 靴類製品, wire, cable, 表面加工品, 接着劑, 塗料等 多目的으로 利用 可能하나 若干 高價인 便이다.

V. 結 言

以上에서 記述한 바와 같이 고무彈性體의 發展에 關한 簡單한 紹介와 아울러 比較的 最近에 開發된 새로운 合成고무에 對하여 略述하였으나 너무 短篇의이고 未備한 點이 많으므로 諒解있기를 바란다. 한便 이 外에도 새로이 開發된 合成고무도 많고 또 現在도 繼續 開發 途上에 있으나 一히 列舉치 못하였으므로 다음에 機會 있는데로 追稿하기로 하고 끝으로 多少나마여 諸君의 도움이 될수 있다면 感謝하게 여기는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) M. A. Smook et al: Ind, Eng, Chem., 45, 2731 (1953).
- 2) H. E. Haxo: Rubber Age, 94, 255 (1963).
- 3) L. O. Amberg et al: Ind, Eng, Chem., 53, 368 (1961).
- 4) 鳥居等 : 日本ゴム協會誌, 36, 955 (1963).
- 5) J. R. Wolfe et al: Rubber World., 149, 62 (1963).
- 6) G. Sartori et al: Rubber Chem. & Tech., 38, 620 (1965).
- 7) J. H. Staib et al: Rubber World., 147, 70 (1960).
- 8) D. Satas: Rubber Age, 93, 758 (1963).
- 9) J. H. Saunders: Rubber Chem. & Tech., 32, 337 (1959).
- 10) G. S. Whitby: Synthetic Rubber (1957).
- 11) E. F. Cluff et al: Rubber Chem. & Tech., 34, 639 (1961).
- 12) F. W. Stavely et al: Ind. Eng. Chem., 48, 778 (1956).
- 13) 神原周 : 日本ゴム協會誌, 30, 337 (1957).
- 14) 建林賢司著 : 合成ゴム
- 15) 古谷正之著 : 合成ゴム 핸드ブック
- 16) 日本ゴム協會編 : ゴム工業便覽
- 17) H. E. Railsback; Phillips Petroleum Co. Report.
- 18) 古川等 : 日本工業化學雜誌, 62, 1269 (1959).
- 19) 國澤等 : 日本ゴム協會誌, 33, 5 (1960).
- 20) F. J. Ritter: Rubber Chem. & Tech., 33, 1 (1960).
- 21) 森 : 日本ゴム協會誌., 31, 206 (1958).
- 22) S. Adamek et al: Rubber Age, 95, 581 (1965).

<Topics No. 1>

微粉 Silica 와 그 製造方法

(Finely divided silica product and its method of preparation)

gel 狀의 silica 을 含有하지 않은 超微粉 silica 의 제조方法으로서 보통의 silica 粉과는 非常히 차이가 많은 特性을 가지고 있는 것으로 규산소다의 용액에 凝集劑와 不容化劑를 加한다.

即 25% 규산염용액 100ml 에 28% ammonia 용액과

NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> 용액 (NH<sub>3</sub> 0.0475g/ml, CO<sub>2</sub> 0.972g/ml)을 혼합한 것을 응집제로 加하여 응집시키고 탄산암모니아용액으로 완전 응집시킨다. 최종적인 액조성은 SiO<sub>2</sub> 100 部에 對하여 암모니아 106 部, Na<sub>2</sub>O 100 部에 對하여 CO<sub>2</sub> 148 部, SiO<sub>2</sub> 4.6%, CO<sub>2</sub> 2.1%상당의 액이 된다.

平均粒子徑은 39m $\mu$ , 작열감량은 4% 정도 gel 분은 0.1% 以下로 고무용 보갑충진제로 사용된다.

C. A 63, 15607 (1965)