

urethane 彈性體가 注射中間物質로부터 製造될적에 黃化劑의 型은 黃化物의 性質에 매우 강한 영향을 준다.

isocyanate 黃化는 引張強度, 引裂強度가 크며 硬度도 높고, 彈性이 크며, 耐摩耗性이다.

isocyanate 黃化의 가장 큰 短點은 現在에 있어서 壽命이 짧은 것이라하겠다. 最終加工으로부터 1日乃至 2,3日 範圍이다.

그리고 이것은 2,4-tolylene diisocyanate 二量體(TDID)를 使用하여 만들어졌을 때이다.

이것은 높은 mp. 을 가지고 注射 고무에 單只 매우 조그만 溶解된다.

黃化溫度에서 이것은 빨리 溶解되고 또한 急速黃化를 시킨다.

低溫에서의 反應의 遲延은, 物理的現象에 歸因된다. 二量體가된 2,4' diphenylmethane diisocyanate(MDID)는 TDID 보다 黃化時間이 2 約倍이나 優秀한 黃化劑이다.

MDID는 mp. 가 높고 室溫에서는 거의 溶解되지 않으므로 製品의 貯藏安定性은 3~6 個月이다 現在로는 MDID를 使用한 製品은 市販되지 않고 있다. (그림 10 參照)

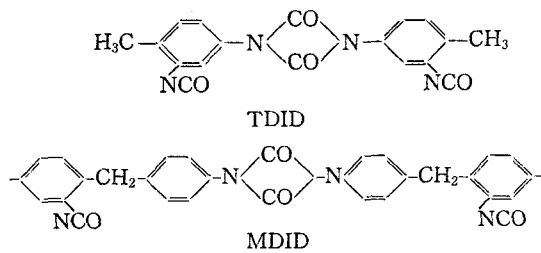


그림 10. TDID와 MDID

7. 補助藥品

2개의 化學藥品에 대하여 言及하고자한다. urethane 고무를 過酸物로서 黃化시킨것은 化合物의 좋은 安定

性과 比較的 낮은 硬度和 良好한 壓縮歪의 彈性體를 만들기 위함이다.

短點中的 하나는 過酸化合物이 分解될때 特有한 냄새가 난다는 것이다.

새로운 過酸化合物이 發見되어 妥當한 價格으로 市販되고 있으며 實제적으로 냄새가 없는 黃化劑로 使用되고 있다. (그림 11 參照)

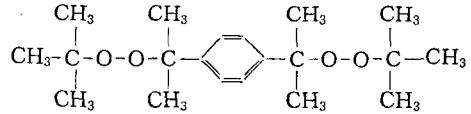


그림 11. 새로운 過酸化合物

polyurethane 用의 安定劑에 대하여 言及하고자한다. polyester의 hydrolytic splitting이 始作되는데에 Carboxyl 基가 형성되어 酸의 增加에 의하여 自動觸媒의 으로 分解를 始作하게 된다. Cabodiimide는 Carboxyl 基와 反應될수 있으며, polyester 彈性體의 加水分解에 對한 抵抗性을 상당히 增進시켜주는 것이다. (그림 12參照)

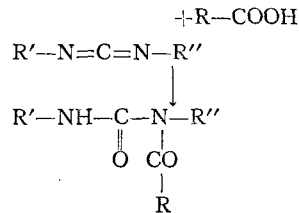


그림 12. Cabodiimide

polycarbodiimide를 使用하였을때 數個로 破壞된 分子鎖는 彈性體의 缺點을 矯正할수있는 安定劑의 한 分子에 의하여 固定시킬수 있다.

全世界의 科學者는 皮膚나 筋肉과 같이 應力이나 疲勞로부터 回復할수 있는 合成物質의 꿈을 간직하고 있는 것이다 簡便하면서도 多目的 安定劑를 먼저 使用하는 것이 lining polymer로 가는 捷徑일것이다. 追而, 本論文의 Original은 Dr. W. Kalleart: IRI. 26, February (1968)이다.

最近開發된 Polyurethane 彈性體의 應用에 對하여

李永佶* 李賢五**

1. 緒 言

고무製造工業의 특징중 하나는 고무, 고무化學藥品,

*延世大學校 大學院 **仁荷大學校 工科學

充填劑, 補強劑, 合成纖維, 加工助劑 및 기타 原料物 質의 多樣하게 利用하는 것이다.

그 中에서도 合成고무는 그의 組成과 性能이 多樣할 뿐만 아니라 使用되는 量도 많을 뿐 그의 重要性도 다

른 것에 비하여 越等한 것이다. 그러므로 合成고무의 使用量은 계속 增加되어 最近에는 새로운 고무의 美國의 사용량의 78% 를 合成고무가 차지하게 되었다.

polyurethane 彈性體는 SBR 과 같은 汎用合成고무에 比하면 역시 量으로는 적으나 몇가지 理由 때문에 相當히 興味가 있고 중요한 것이다 原料와 그것들을 化合시킬수 있는 方法에 대하여 있을수 있는 일이기 때문에 文字 그대로 數千의 고무신이 만들어지고 特殊用途에 試驗되고 있다 또한 urethane 고무의 長點으로는 SBR, NR 등과 같이 一般고무工場시설로도 내립일을 할 수 있으며 mold 를 使用하여 黃化가 可能하다는 것이다.

이상과 같이 成形될 수 있는 長點을 가지고 있는 反面 最近에는 여러가지 應用面이 밝혀짐에 따라 그의 製造技術도 多樣해졌다. 즉 液體成型式, 噴霧式, 溶液鑄造式, 發泡式 및 各種 基材의 coating 등이다.

그러던 urethane 고무의 歷史的背景을 알아 봄과 同時에 最近開發된 應用에 대하여 알아보기로 하자.

2. 歷史의 背景

1930 年 後半 Goodyear 에서는 고무와 Celluloid 를 接着시키는데 hexamethylene diisocyanate (HDI) 를 使用하였는데 이것이 diisocyanate 를 最初로 利用한 것이었다.

그 後 Lichty 와 Seeger 은 methylene-bis-(4-phenyl isocyanate) (MDI) 의 合成에 成功하였다. 이것은 接着劑, 特히 tyre 와 燃料用容器的 接着에 利用되었다.

1940 年 初期에 Goodyear 研究所에서는 MDI 를 “Norepol” (ethylene glycol 과 dilinoleic acid 로 만든 polyester) 의 硬化제로 使用하였다.

世界第2次 大戰中 du pont 에서는 polyester 와 polyisocyanate 의 축중합체에 대한 基本特許를 獲得하였다. Goodyear 와 特許權을 交換하여 이들 製品을 接着劑로 使用하였다.

1945 年 敗戰國인 獨逸에 科學者를 파견한 結果 空軍當局은 特히 polyurethane foam 의 必要性을 느끼고 硬質 isocyanate foam 을 製造하는 契約을 Goodyear 와 締結하였다. 이 契約은 radome 建設에 使用될 低密度의 物質을 製造하는 것을 目的으로 하였으나 TDI (Toluene diisocyanate) 로 發泡되는 polyester 를 發見하였을 뿐이었다.

1950 年 다른 會社에 依해 硬質 polyurethane foam 이 製造되었으니 지금은 數千個의 radome 이 建設되었다.

同時에 Goodyear 研究所에서는 獨逸에서 polyester 와

diisocyanate 및 glycol 로 만들어진 고무 소위 “Vulcollan” 에 對해 연구하였다. Vulcollan 은 처음에는 고무性質을 가지고 있으나 딱딱하게 되는 傾向이 있으며 一部分만 架橋結合이 되니 原料로서의 저장성이 나쁜 것이었다. polyester 의 反應數 (hydroxyl 基와 酸數의 合計) 를 適當한 範圍로 維持하고, 側鎖 延長反應에서 適當量의 diisocyanate 를 添加하여 末端에 OH 基를 가진 고무를 製造하는 方法을 선택하였다. 最終黃化는 diisocyanate 를 添加시켜서 行한다. 이렇게 하여 製造된 未黃化고무는 그의 壽命은 數週間に 달하였다. 各種의 polyester 및 diisocyanate 가 이 方法에 利用되며, 이들의 제품을 總稱하여 “Chemigum SL” 이라고 불리우고 있다.

1953 年 Goodyear 에서 最初로 polyester TDI 系를 利用한 prepolymer process 를 利用하여 urethane foam 을 製造하였다. polyester resin 은 Goodyear 에 依해 最初로 生産되었으나 요즘은 美國의 各 會社에서 이를 製造하고 있다. Urethane foam 을 最初로 利用한 곳은 1954 年에 New York 市의 地下鐵動車의 cushion 用이었다.

그후 大規模으로 平板型으로 foam 을 生産하였으나 즉시 mold 를 利用하여 cushion 이나 安全방석을 製造하게 되었다.

오늘날 방식용으로 使用되는 foam 은 樹脂部分으로는 polypropylene glycol (2,000 MW) 과 polypropylene triol (3,500 MW) 을, isocyanate 部分으로는 TDI 를 써서 製造하는 소위 “one-shot” 法으로 製造되고 있다. 물, triethylene diamine (DABCO), 주석 觸媒, 表面處理劑로는 silicone 등으로 構成된 活性系와 함께 위의 原料를 매우 빠르면서도 完全히 混合시키는 것이다.

Crashad 用 衝擊防止用 foam 은 普通 密度가 높은 (의자用 foam 은 1.5~3 lb/ft³ 인데 비하여 5lb/ft³ 이다.) 것이 使用되며, 低分子量인 polypropylene triol (1,500 MW) 와 tetrol 로는 pentacrythritol proplene oxide 유도체 (400 MW) 와 같은 것을 blend 시킨 것이다. 觸媒系는 根本적으로는 同一하다.

3. Polyurethane 化學의 概要

urethane 化學은 一般 고무化學者들에게는 너무나 잘 알려져 있으나 짧게 要約하여 다시 한번 검토하여 보기로 하자.

液體 polyurethane 은 3 가지의 基本成分으로 構成되어 있다.

첫째 성분 (A) 은 hydroxyl 末端群을 含有한 ester 나

ether 群의 低分子量 polyol 이다.

몰체成分 (B)은 diisocyanate 이다.

셋째成分 (C)은 側鎖延長劑와 架橋劑로 使用되는 glycol 이나 diamine 인데 (A)와 (B)를 混合한 뒤에 (C)와 反應시킨다. polyol 과 diisocyanate 가 反應되어 prepolymer 라고 불리우는 低分子量이며 粘着力이 큰 物質이 된다. 이 prepolymer 에 最後로 amine 이나 glycol 을 添加시키어 使用目的에 알맞는 性質을 가진 polyurethane 이 製造된다.

polyurethane 은 原料를 어떻게 선택하느냐에 따라 彈性體도 될 수 있고 合成樹脂도 될 수 있다. 즉 使用되는 原料에 따라 各各 그의 特有的 性質을 가진 物質을 얻을 수 있다. 이렇게 多様な 性質을 가진 物質을 製造할 수 있으므로 特別用途에 알맞는 彈性體의 製造가 可能하다. 또한 反應比와 反應樣式에 따라서도 物理的 性質이 變化된다.

내림이 가능한 polyurethane 고무를 製造하는에는 2 가지의 方法이 있다. 그중 하나는 同一 mole 의 diisocyanate 와 polyol 을 反應시키어 polyol 分子를 coupling 시켜 願하는 分子量을 갖는 高무를 製造하는 方法이며 또 다른 하나는 polyol 이 phosgene 과 反應하여 bis-chloroformate 를 형성하고, 이 bis-chloroformate 는 piperazine 과 反應하여 고무가 形成되는 方法이다.

이 製品은 一般고무工場에 있는 裝置로서 混合 및 成形할 수 있는 것이다.

이것은 過酸化劑이나 黃으로 黃化가 가능하며, 이렇게 黃화된 것은 높은 인장강도 및 좋은 耐油性과 引裂強度를 나타낸다. 黃化가 urethane 製造時 polyol 合成이나 成長反應에서 不飽化合物 (普通 glycol)을 使用하면 可能하다.

foam 은 polyol, diisocyanate, 물, 沸點이 낮은 弗化炭素, 觸媒, 促進劑 및 乳化劑등으로 製造되며 軟質型과 硬質型의 두가지 種類가 있다. 黃化시킬수 있는 液狀 urethane 은 特殊한 polyester 와 diisocyanate, 물과, DMF (dimethyl formamide) 혹은 DMSO (dimethyl sulphoxide)에 용해시킨 觸媒와 反應시켜 製造된다. 이것은 步道の coating, 高性能電磁 tape, Belt 의 末端 coating 등에 使用된다.

鑄造型과 熱可塑性型은 polyol 과 diisocyanate 로 먼저 prepolymer 를 형성시켜서 製造한다. 그 뒤 diamine 이나 diol 을 添加시켜 高무를 얻는다. 鑄造型 polyurethane 의 特性은 引張強度가 크며, 耐摩耐性이 좋고, 引裂強度와 高荷重軸受能力이 크다는 것등이다. 熱可塑性型은 injection molding 이 可能하며 硬度가 매우 높은 것이 그의 特性이다.

噴霧式고무는 根本的으로 噴霧하기에 적합한 鑄造型이다. 特性은 耐溶劑性이 良好하며 耐摩耗性도 優秀하다는 것 등이다.

4. 車輛의 內部部分에 利用되는 Polyurethane

乘用車의 安定性的의 漸次 問題되어 가는 요즘 crashpad 와 乘用車의 內部施設은 보다 더 좋은 衝擊防止物質이 必要하게 되었다.

ABS 樹脂나 PVC 樹脂로 耐衝擊性 polyurethane foam 의 포면을 쌓아서 만들어진 crashpad 나 乘用車의 內部部分品이 市販되고 있다.

polyurethane 은 그의 강인성, 耐摩耗性, 表面摩耗, 抵抗性, 透明度, 化學藥品抵抗性등이 良好하므로 乘用車 內部部分에 使用하기에는 最適이다. 또 다른 長點으로는 揮發性可塑劑가 없기때문에 fogging 現象이 일어나지 않으며 넓은 溫度範圍內에서 物理的 性能이 維持되는 點과 感觸이 좋으며 接着力이 크다는 것이다. 또한 色の 選擇이 쉬우며 마침工程, 表面處理 形態등을 自由로 製造할 수 있다. 그러므로 polyurethane 은 機能的인 면뿐만 아니라 그의 藝術的인 면도 쉽게 解決될 수 있는 長點을 가지고 있다.

車輛의 內部部分品으로 使用하는에는 두가지 加工 方法이 있다. 그 중 하나는 미리 coating 을 mold 內에 形成시킨 다음 이 coating 된 表層內에서 foam 이 發泡되도록 하는 方法이며, 다른 方法은 mold 의 條件을 조절하고 特殊한 成形法을 使用하여 foam 그 自體가 skinsurface 를 形成할 수 있도록 發泡시키는 方法이다.

후자의 方法을 self-skinning 法 혹은 skin-foaming 法 이라고 稱한다. 이 方法은 매우 간단하며 生産性은 매우 높으나 生産品의 型狀을 그대로 再現시킬 수 있게 mold 를 正確히 製造하여야 할 필요가 있다. 또한 表面의 두께가 mold 의 溫度에 따라 좌우되므로 mold 의 溫度를 細密히 調節하여야 한다. foam 의 發泡는 될 수 있는 限 빨리 發泡시키고 黃化도 빨리 行하여져야 한다. 典型的인 發泡는 充分히 發泡시키고 1分以內에 gel 化된다. 黃化後에는 5分以內에 mold 로 부터 제거할수 있다.

skin-forming 方法에 있어서 가장 크게 問題가 되는 것은 日光에 露出되었을때 變色되는 것이다. 이러한 變色을 防止하기 위하여 考察된 것이 색마침 coating 이다.

첫째方法 즉 미리 coating 을 形成시킨 다음 그 coating 된 表層內에서 foam 을 發泡시키는 方法은 충격防止用 乘用車 內部를 製造하는에는 比較的 간단한 方

法이다. 이 方法 역시 最終 製品이 나타낼 表面形狀을 再現시킬 수 있는 mold 가 必要하다. urethane coating 은 mold 內에 噴霧시키어 얻어지며 그의 두께는 必要에 따라 調節된다. 發泡는 數分內에 이루어지며 그 후 coating 된 것을 대개 oven 속에서 充分히 乾燥시킨다. 그 후 urethane foam 을 미리 表面層으로 coating 된 mold 內에서 普通方法으로 發泡시킨다. foam 이 充分히 硬化된 후에 urethane 表面層과 強力히 接着된 製品을 얻는다.

이러한 方法으로 製造된 製品은 여러가지의 特殊한 長點을 가지고 있다.

첫째, 液狀 coating 法을 使用하던 다른 方法보다도 mold 의 形態를 더 잘 再現시킨다. urethane coating 은 強靱하며 耐摩耗性이 좋으므로, 表面層의 두께를 좀 더 얇게 하더라도 物性을 희생시키지 않고도 原價切下를 도모할 수 있다. 最終製品의 크기의 大, 小에 관계 없이 모두 製造할 수 있으며 表面層을 만드는 方法에 따라 多様な 表面效果를 보일 수 있으며 다른 方法에서는 얻을 수 없는 表面形態를 얻을 수 있다.

polyurethane 은 乘用車의 內部部分에만 利用될 뿐만 아니라 다른 衝擊防止用部分에도 使用될 展望이 크다. urethane 의 性質을 적당히 利用하면, 문의 鏡板, 방석의 內部物質, 또는 椅子등에 利用할 수 있을 것이다.

그 예로 座席에 關하여 行한 몇개의 基礎比較實驗에 依하던 urethane 을 使用하는 것이 PVC 를 使用하였을 때보다 一般의 性質이 同等하거나 優秀하다는 것이 나타나고 있다. 特히 摩耗抵抗性, 屈曲特性, 또는 水蒸氣通過速度등은 매우 優秀하다.

또 하나의 흥미거리는 polyurethane 으로 製造된 自動車의 bumper 이다. 自動車工業에 있어서 安定性問題가 날로 높아지고 있는 요즈음 自動車의 bumper 에 依한 衝擊防止效果(특히 自動車가 低速度로 달릴때)는 더욱 더 큰 기대를 모으고 있다. 新型 乘用車들은 40 lb/ft³의 密度를 가진 urethane foam 으로 만들어진 bumper 를 갖추고 있다.

5. Solid tyre

polyurethane 고무의 研究가 廣範圍하게 進行됨에 따라 Goodyear 는 1950 年代에 産業用 Solid tyre 를 生産하기 始作하였다.

加工方法은 液體 foam 에 混合된 成分을 添加시켜서 mold 로 tyre 를 적어내는 것이다. 黃化는 物理的性質이 얻어질때까지 熱을 利用하여 行한다.

그의 基本物性은 표 1 과 같다.

表 1. 基本物性 (固體 tyre)

引張強度 (psi)	6,700
伸長率 (%)	600
硬 度 shore A	85
Crescent 인열강도 (psi)	530
Gehman Torsion (T ₁₀), °C	-27
Bureau of Standards Abrasion	210
壓縮歪 (B) (%)	10
Compression Deflection, inch/600 psi at 77°F	10.1
Smear point °F	405

Solid tyre 의 一般的인 使用은 産業用 揚上用荷物自動車用이다. Solid tyre 를 使用하면 普通 tyre 의 最高級品質보다 2 배의 積載量을 실을 수 있으며 또한 同一한 荷重이라는 條件下에서는 적어도 10 배나 壽命이 길다는 것이 發表되었다.

現在 큰 製鋼會社에서 이러한 荷物自動車를 鋼塊를 積載하는데 使用하고 여기에 使用되는 tyre 는 外徑이 22 inch 이며, 內徑은 6 inch 이고, 폭이 16 inch 이다. 一般고무 tyre 를 使用하면 平均壽命이 15 日이며, 100 個의 交替 tyre 가 必要하나 urethane tyre 는 6 個月간의 交替가 必要없다. 그러므로 鋼鐵會社에서는 完全히 urethane tyre 로 轉換시켰다.

6. 日光에 安定한 Polyurethane

透明 또는 白色顏料를 使用한 polyurethane film 과 coating 은 日光에 露出되던 즉시 變色된다. 透明 film 은 보통 담황색으로 變色되며, 白色 film 은 灰褐色으로 變色된다. 變色の 重要原因은 polymer 製造時에 使用된 isocyanate 와 amine 의 芳香族構造에 歸因되며 이러한 芳香族構造는 酸化되면 有色物質로 變하기 때문이다.

黃色으로 變色되는 問題를 解決하기 위하여 많은 研究가 進行되었다. 즉 芳香族 diisocyanate 의 變色을 防止하기 위하여 非芳香族形態로 바꾸었다. Bayer 는 數年前 非芳香族 diisocyanate 를 使用하여 不變色 polyurethane 을 製造하는데 成功하였다. 그러나 使用되는 物質이 有毒하며 또한 反應性이 매우 낮고 黃化溫度가 높기 때문에 그리 發展되지는 못하였다.

이 分野에 對한 研究가 進行되고 있으며 透明하거나 또는 흰색顏料가 使用되는 고무의 耐候性의 研究도 行하여지고 있다.

Weathermeter 에 나타나는 試料의 變化를 肉眼으로 觀察하던 芳香族 diisocyanate 로 製造된 polyurethane 의 變化를 알 수 있으며 組成成分의 構造를 根本的으

로 변화시킨 다른 polymer의 변색성이 얼마나改善되었나도 알 수 있다. 非變色 polyurethane의 用途는 지금 追求中에 있는데 乘用車의 白色 tyre, air mat shelter, 各種型의 hose, 皮革 또는 纖維 coating, crashpad 나 角製단추와 같은 곳에서의 使用이 기대된다.

7. 耐化學藥品性 Urethane 고무

고무 lining은 tank car, 貯藏 tank, pipe 등에 耐化學藥品性피막을 입히는데 使用되고 있다.

polyurethane은 그의 分子構造때문에 熱水나 水蒸氣, 酸 또는 鹽基와 같은 것에 대해서는 좋은 抵抗性을 갖는다는 것은 期待될 수 가 없었다. 그러나 그러한 抵抗性을 가지고 있는 特殊한 polyurethane이 開發되었다.

이 새로운 polyurethane은 理論적으로는 160°F에서 85% 磷酸에 4個月간, 또는 240°F의 水蒸氣에 대해서는 40日間, 160°F에서 5% 黃酸에 대해서는 2個月間 露出시키어도 變化가 일어나지 않는다. 그러나 보통의 polyurethane은 예를 들면 磷酸에 露出시키면 1日동안 이라는 짧은 時間內에 分解된다.

이 特殊한 polymer의 酸抵抗性으로 肥料用磷酸輸送에 使用되는 tank car의 lining으로 使用될 것이 期待된다. 前에는 비록 高價이었지만 고무 sheet를 tank car의 lining에 使用하였다. Spray 式이 開發되어 jining의 價格이 낮아졌지만 그래도 製造過程에 소요되는 費用은 不經濟的이었다. tank 公部를 polyurethane으로 Spray 한 뒤 tank를 tank car 車體에서 分離시키 巨大한 黃化器에 넣어서 黃化시키고 다시 車體와 連結시키는 方法을 使用하였기 때문이다.

그러나 最近에는 tank car의 lining을 위하여 새로운 polyurethane이 開發되었다. 5個의 tank car를 lining하는데 한 車당 1日이 걸리려 100 gal의 噴霧 cement가 必要하다. 그리고 400 곳에 걸쳐 구멍이나 두께가 조사된다.

tank car의 lining은 새로운 polyurethane의 하나의 應用例일 뿐이다. portland cement 工場에서는 lining을 매우 有效하게 利用하고 있는데, cement 工場에서 나오는 排出 gas는 金屬板을 腐蝕시키는 酸을 包含하여 生産價格에 影響을 미치므로 polyurethane을 利用하여 이 缺點을 解消시켰다.

8. 燃料用 容器

Goodyear 研究所에서는 航空機用으로 아주가벼운 燃料用容器를 開發하였다.

前에는 고무를 입힌 纖維維素를 燃料用容器와 같은 모양으로 만든 틀에 부착시키고 2개의 層을 부치어서 만들고 틀을 캐트러 燃料用容器入口로 除去시키는 方法이 있다. 이러한 제조방법은 高價의 原料와 많은 勞動力이 必要했다.

燃料用容器的 內部를 Coating 하는 데에는 液體 polyurethane을 使用하여 板紙를 틀로 使用하여 그위에 고무를 입히는 새로운 方法이 開發되었다.

그뒤 板紙는 물로 녹여서 흐물흐물하게 하여 除去시킨다.

液體를 貯藏하는 원통형 tank는 똑같은 工程에 의하여 만들어진다.

이러한것들은 210,000 gallon까지의 燃料나 其他 液體日用品을 貯藏할수 있다.

더러가지 size의 이와같은 tank가 만들어지며 軍用이나 一般用으로 市販되고 있다.

9. Polyurethane과 PVC와의 Blend

Casfilm은 PVC와 溶解된 熱可現性塑性 Polyurethane (TPU)을 Blend 시키어 製造한다. 熱可塑性 polyurethane 製品은 polyester 또는 polyether과 isocyanate 向의 一次 urethane 反應의 結果이며 反應物의 比率이나, 反應條件等を 調節하던 溶液 polymer도 얻어진다. Cast film은 溶解된 TPU와 PVC와의 Blend 結果로 제조된것이며 物性도 많이 向上된다. 成分比는 TPU/PVC=50:50 Blend가 가장 좋다.

인장強度, 100% Modulus와 伸長率은 中間值이나 摩耗性은 polyurethane 單獨 因때와 거의 비슷하다.

TPU/PVC Blend의 軟化點은 PVC 含有量의 增加에 따라 比例되며, 인장強度는 混入比率의 영향없이 polyurethane이나 PVC 單獨보다도 平장이 높다.

熱可塑性 polyurethane의 溶解型을 單獨으로 使用하거나 或은 PVC와 Blend 시키었을 때나 應用範圍가 굉장히 크다. 즉 雨衣, 가벼운防水褌, 장식용鏡板, 皮革, Coating, 擬革등이다.

TPU/PVC의 Blend物은 높게 可塑化된 Vinyl에는 優秀한 接着力을 나타내고 있으므로 Vinyl物의 接着劑로서의 展望도 좋다.

10. 溶解 및 架橋된 Polyurethane

一定한 架橋結合을 가지고 있으며 高分子量의 Goodyear 製品인 polyurethane(Vithane 100)은 Dimethyl Formamide (DMF), dimethyl suephide (DMSO)와 같은 溶劑에 可溶이나 脂肪族, 芳香族 ester, keton과 같

은 溶媒에는 不溶이다.

溶液에서 얻어진 film은 變化시키지 않아도 引張強度가 크고 伸長率도 크다.

安定성이 큰 적합한 溶液은 加工助劑없이도 쉽게 製造될 수 있다.

또는 어떤 경우에는 methyl ethyl ketone 이 溶劑의 原價節減을 위하여 使用되기도 한다. roller, 手術用간, 스펀지, 噴霧式이나 浸漬式과 같은 普通의 Coating 技術에 利用된다.

그리고 溶劑는 空氣中에서나 oven 中에서 乾燥시킨다.

DMF 溶液으로부터 製造된 film의 一般的인 性質은 표 2와 같다.

표 2. 一般的인 性質

引張強度 (psi)	3,000~5,000
伸長率 (%)	890~950
Modulus (300%) (psi)	950
Modulus (500%) (psi)	1,400
硬 度 (shore A)	81
比 重	1.22
Dielectric strenhth (2mil film) volts/mil	1,000
摩耗抵抗 (Tabor gram loss/1,000 revolutions CS-17 wheels 250 gram weights)	0.007

이 種類를 使用한 Coating 物은 摩耗性과 衝擊性에 대한 抵抗性이 크며 耐油性도 良好하며 gas 透過性은 적으나 柔軟性은 크다. 그리하여 tent 用으로, 消防 hose 用으로, 工業用 Belt 裝置, 氣球과 같은 pneumatic structure의 輕量織布로서 利用된다.

Vithane 100은 引張強度와 伸長率이 良好할 뿐 만 아니라 film의 特性을 그대로 유지하면서도 多量の 顔料의 添加가 可能한 것이다.

„plivovic K80” (中間分子量的 PVC 樹脂)와의 Blend도 좋은 結果를 나타낸다 Blend 物의 物性은 표 3과 같다.

표 3. Blend 物의 物性

Vithane 100	100	100	100	100
Plivic K 80	0	25	50	100
引張強度 (psi)	6,100	7,430	7,030	5,700
伸長率 %	790	640	490	350
Modulus (300%) (psi)	1,040	1,670	2,830	4,650
Modulus (500%) (psi)	1,800	4,300	—	—
硬 度 (shore A)	74	83	90	92

Polyurethane은 航空機의 停止用 裝置의 Belt, tyre의

成形機의 gear, 通風 gear, 고무 Roll, 振動器桶, 纖維 유리의 接着劑등에 使用된다는 것이 發見되었다.

11. 醫學的인 研究

Urethane의 用途성을 잘 이용한 것은 아직은 비록 적은 分野이지만 앞으로 기대가 큰 醫學에 있어서이 人體內部器官에 關한 研究인 것이다. 이 計劃에 있어서 浸漬法과 鑄造法과 噴霧式技術을 利用하여 人工심장, 瓣膜, 血管 또는 심장등의 여러가지 代替器官을 만드는 液體고무를 使用하였다.

大部分의 人體器官은 urethane 보다는 고무로 만들어져 왔으나 urethane으로 부터 寫眞凸版을 그대로 만들수 있기때문에 人體內部器官의 代替라는 연구가 急速히 進歩되었다. 이 分野에 있어서의 研究는 현재 世界各國에서 行하여지고 있으며 장래 인간에게 많은 功헌을 할 것이다. 纖維나 合成樹脂, 金屬등으로 만들어진 인공기관은 天然器官의 機能을 거의 完全히 實行할수 있으므로 人工器官을 計劃하고 있다.

人間이 태어날때부터 心臟은 鼓動을 始作하여 죽을 때까지 계속된다는 事實에 비추어 볼때 우리는 永久的인 器官으로 心臟, 血管, 心臟瓣膜등을 고무로서 代替시킨수있다는 事實로 미루어 생각할때 고무工業과 醫學의 關係를 쉽게 알수있다. 人工心臟의 開發은 Cleveland Clinic (Cleveland, Ohio)의 Dr. W. J. Kolff 님이 研究하고 있다. 實驗動物로는 개나, 송아지를 使用하니 그들은 天然心臟과 外形이나 機能面에서 거의 類似한 人工心臟을 1950年代에 만들었다. 空氣로 움직이는 心臟은 柔軟한 內部膜과 딱딱하며 收縮이 적은 外部膜으로 構成되어 있다.

Cleveland clinic에서 開發된 最初의 心臟은 全部 urethane으로 만들어졌다.

그러나 最近의 人工心臟은 內部部分은 天然고무로 그리고 外部部分은 urethane으로 만들어진다.

天然 3尖頭牙膜을 고무 3尖頭瓣膜으로 代替시키는 作業이 進行中에 있으나 그의 두께는 0.006±0.0005 inch을 維持하여야만 하는데 Polyurethane은 인열강도가 크고 신장율이 커서 적합하지가 않다. 그러나 人工心臟瓣膜은 引裂強度는 커도 伸長率이 작아야만 하므로 앞으로 引裂強度는 커도 伸長率은 작은 鑄造할수 있는 Polyurethane의 開發이 先決問題이다.

數年間 널리 使用되었던 織造纖維로 만든 血管은 纖維構造內에 새로운 細胞組織이 이루어져서 血管의 크기가 줄어들고 硬사리 硬化되는 이유로 이제는 거의 利用되지 않는다. 또한 織造된 纖維로 만든 血管은 그의 크기에 限定性때문에 큰 血管用으로만 利用되었다.

그러나 고무로 만든血管은 그의 크기 즉 血管의 內徑이 $\frac{1}{8}$ inch 以下로도 할수있는 長點과 고무特有的 柔軟性으로 歡迎을 받고 있다. 單只 세로운 細胞가 생기는 곳인 內部分에는 適合하지 못한것 같다. Silicone rubber (珪素고무)를 使用하면 縫合時에 引裂抵抗이 弱제가 되어 silicone rubber는 적합하지가 않다.

이 分野는 Goodyear와 Akroncity 病院이 天然고무 latex와 polyurethane 고무를 利用하여 人工血管의 研究를하고 있다.

유리나 金屬心棒을 利用하여 일정한 두께를 가진 tube를 만드는데에 특별히 考案된 latex나 urethane을 使用하는 것은 縫合性能과 血液이 他物質과 接觸되었을때 일어나는 응고현상을 해결하면 가능해 질 것이다. 특히 응고현상을 해결하는 것이 人工器管의 製造에서의 가장 重要한 問題인 것이다.

12. 多孔性 物質

Polyurethane의 優秀한 耐摩耗性으로 因해, 合成皮革(總稱으로는 多孔性物質)의 마칠 Coating으로는 polyurethane이 最適이다.

이 問題를 완전히 探究하는데 많은 時間이 必要할 것이다 그리고 세계적으로 이 方面의 研究가 進展중이다.

現在 美國에서 市販되고 있는 合成皮革의 構造는 4層으로 構成되어 있다. 즉 第一 層층은 polyurethane과 織造되지 않은 纖維와 binder된 형태이며 그의 두께는 14~40 mm 이며 그 2層층은 두께가 4~7 mm 인 纖維이며 그 3層층은 多孔性層으로 두께는 10~14 mm 이며 제일위의 耐摩耗性層의 두께는 1/10 mm 이다.

多孔性의 2層層은 polyester이나 polyether 型으로된 여러가지의 成分으로 되어 있는 Polyurethane으로 되어 있다.

모든경우에 있어서 多孔性이 아닌表面도 $\frac{1}{10}$ mm 두께로 되어있고 역시 polyurethane을 使用하고 있다.

몇會社가 이미 市場化시킨것이나 다른 會社들이 市場에 내놓을것을 考慮하고 있다. 이미 紹介된것은 Cofam (Dupont), Aztran (B.F. Goodyear), Ortix (ICI Fibres Ltd)와 Clarino (Kurashi Rayon)등 이다.

13. Polyurethane의 混合機

Polyurethane을 製造하는데에는 양동이나 paddle로부터 pump라는 機械를써서 混合物을 만드는데까지 發展시켰다.

그리고 그들이 빨리混合되고 또한 mould에서 排出시키는 場所인 방중에 必要한 原料를 상당히 精密한 計量器를 써서 投入한다 치차型혼은 piston 型으로된 Positive displacement pump가 使用된다 이 pump는 空氣, 水力, 電動機로서 運轉되며 그들이 出力은 pump의 速度, 行程 혹은 size의 變化에 의하여 넓은 範圍에서 變化시킬수있다 一般의으로 混合操作은 軸車나 혹은 少量의 圓錐型방에서 (약 50 cc) 滑車로서 끄러올린다.

방에서 間歇의으로 排出시키기위한 順調로운 操作條件을 維持시키기 위하여 溶劑로서 채운다 1953年 Goodyear는 Urethane foam 混合機械를 만들어 使用하였고 그다음 2年동안에 제빨리 改良하였다.

1956년에는 連絡作業用 urethane slab를 生産하는 裝置를 獨逸의 Karl Henneche로부터 사들였다.

이 機械는 IDI나 液體活性劑를 混合을 쉽게하는데에는 相當한 高壓下에서 混合槽에 射出시킬수 있는 Bosh 高壓 piston pump가 裝備되었다 일시는 液體 polyester이라는 合成樹脂가 Viking 型 piston pump로서 計量되었다. 1957年 後半期에 A.H. Hermann은 mould foam 작업에 알맞는 機械를 만들었다. 오늘날 製造되는 機械는 前보다 용량이 더 크며 복잡해졌다.

美國에 있어서 오늘날 商業의으로 polyurethane 機械를 製造하는 會社는 Admiral을 비롯하여 Martin-Sweets, Automatic Processing Control (APC)와 Grayco 등이다.

14. 要 約

이제까지 polyurethane 彈性體에 대한 새로운 研究分野와 急速히 變化되어 가고 있는 polyurethane 製品의 應用面에 대해 알아보았다.

例의 大部分은 美國의 Goodyear tyre & Rubber Co 研究所에서의 研究 및 開發된 것을 基本으로 하였다. 自動車의 內部分, 특히 Crashpad 및 기타 內部分, 고무製自動車 bumper의 可能性, solid tyre, 燃料用器 정지용 belt 裝置, 接着劑, 고무 Roll, 通風用齒車, 振動桶과 興味진진한 應用面에 關한 다른分野에 關한 應用을 檢討하였다.

化學藥品의 抵抗性혹은 非抵抗性을 가진 새로운응용의 開發이 urethane 應用的 새로운 길을 넓게 열어 놓았다. 合成皮革과 皮革의 Coating 物은 完全이 polyurethane 技術에 基礎를 두게되었다 特有한 混合機械의 開發은 價格 및 質에 커다란 影響을 미치게 될것이다 polyurethane 研究의 興味있는 分野는 人工器官에 關한