

## 일본의 고무관련 연구 동향

편집위원회

**초임계유체 고분자가공의 물리적 특성  
(Physical Properties for Supercritical  
Fluid-Aided Polymer Processing)**

초임계유체와 고분자 시스템에서의 용해도, 확산도 및 점도 등에 관해 조사하였다. 이산화탄소와 같은 초임계유체가 고압에서 고분자에 용해되어 있고 용해된 초임계유체는 고분자에 가소성을 부여한다. 용해된 초임계유체가 고분자의 점도를 감소시키고 확산도를 증가시키는 이유는 초임계유체의 가소화 영향 때문인 것으로 나타났다. 본 논문에서는 초임계유체로서 이산화탄소와 질소를 사용하였으며 그들의 영향에 관해 설명하였다.

**초임계 이산화탄소를 포함한 고분자의  
개질 및 가공 (The Modification and  
Processing of Polymers with Super-  
critical Carbon Dioxide)**

초임계 이산화탄소는 환경친화 재료이면서 고분자 개질 및 가공에 상당한 영향을 줄 수 있는 재료이다. 고분자에 초임계 이산화탄소를 첨가하면 유리전이온도, 용융점도 및 계면장력 등을 감소시킨다. 본 논문의 목적은 새로운 공정 개발, 고부가가치 신제품 개발 및 환경보호 등에 기여하고자 하는 것이다. 본 논문에서는 초임계 이산화탄소를 사용한 성형공정 및 반응공정 등을 조사하였다. 결과에 따르면 이러한 공정의 주된 인자는 고분자 내에서의 이산화탄

소의 용해도와 확산도였다.

**초임계 이산화탄소에 의한 고분자 모폴  
로지 조절 (Morphology Control of Poly-  
mers by Supercritical Carbon Dioxide)**

초임계 이산화탄소 존재하에서 고분자를 열처리함에 의해 다양한 크기와 형태를 가지는 고분자의 모폴로지 특성을 발견하였다. 폴리프로필렌의 경우 용융상태에서 부분적인 사슬 배향으로 인해 규칙적으로 배열된 두꺼운 라멜라 구조가 얻어졌다. 반면에 폴리카보네이트의 액-액 상분리와 스피노달 분해를 통한 초임계 이산화탄소에 의해 상호 연결된 다공성 구조가 얻어졌다. 또한 초임계 이산화탄소 존재하에서 폴리프로필렌/점토 나노복합체, 폴리에틸렌, 아라미드 및 폴리이미드 젤을 열처리함으로써 다양한 층상 구조와 네트워크 구조를 가지는 nanoporous 구조도 얻어졌다.

**초임계유체를 사용한 플라스틱 재활용  
(Plastic Recycling Using Supercritical  
Fluids)**

초임계유체를 이용한 플라스틱 재활용 기술이 조사되었다. 초임계 물( $T_c=374^\circ\text{C}$ ,  $P_c=22.1\text{MPa}$ )과 초임계 메탄올( $T_c=239^\circ\text{C}$ ,  $P_c=8.09\text{MPa}$ )이 화학적으로 안정하고, 저렴하며 환경친화적이기 때문에 주로 사용되었다. 본 논문에서는 플라스틱 재활용의 몇가지 가능한 분야들을 소

개하였다. 초임계 메탄올을 사용하는 경우는 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 폴리에틸렌 나프탈레이트로부터 단량체를 회수하는 분야와 가교된 폴리에틸렌의 다리결합을 끊어서 재활용하는 분야이다. 또한 초임계 물을 사용하는 경우는 폴리amide와 폴리에틸렌으로 구성된 라미네이트 필름으로부터 단량체와 플라스틱의 분리 및 회수 분야, 고체 잔류물을 남기지 않는 열경화성 플라스틱의 분해 분야, CFRP와 GFRP에서 플라스틱 분해와 섬유 회수 분야, 브롬을 포함하고 있는 내열성 고분자의 분해 및 탈브롬화 분야, 플라스틱의 가스화 및 수소 생산 분야 등을 들 수 있다.

### 초임계 알코올을 사용한 가교된 고분자의 가교 절단 (Scission of Cross-linking Element of Cross-linked Polymer Using Supercritical Alcohol)

가교된 고분자의 재활용은 매우 어려운 과제이다. 용액과 열을 사용하여 가교된 고분자의 유동성을 증진시켜 가교된 고분자를 분해하는 다양한 연구들이 수행되어 왔지만 Si-XLPE (silane crosslinked polyethylene)의 경우는 거의 분해가 되지 않기에 재활용에 큰 어려움이 있었다. 그러나 본 연구에서는 초임계 알코올이 Si-XLPE의 분해에 효과적임을 발견하였다. 초임계 알코올에 의한 Si-XLPE를 재성형하기 위한 효율적 공정이 이 기술을 상업화하기 위해 필요하다. 이것이 초임계유체를 적용하는데 일 반적인 걸림돌이 된다. 본 연구에서는 초임계유체를 위한 압출기를 사용한 연속공정을 제시하였다. 이축압출기가 초임계알코올의 연속 반응기로써 사용될 수 있었다. 이 기술을 통해 생산된 제품은 600V 가교 폴리에틸렌 케이블의 절연 표준을 만족하였다.

### 초임계 물에서 합성고무의 반응 (Reactions of Synthetic Rubbers in Supercritical Water)

초임계 물 반응 기술의 개발은 청정화학 측면에서 매우 중요한 기술이다. 폐고무 및 다른 유기물질들을 태워서 분해시키는 대신 고무에 포함된 C-C와 C-H와 같은 화학결합을 분해 시키지 않고 유지할 수 있는 열수작용(hydrothermal) 반응이 조사되었다. 이와 같은 열수작용 합성이 21세기 에너지 위기를 대처하기 위해 가능한 한 많이 광합성 반응을 대체할 수 있기를 희망한다. 초임계 물을 사용하여 SBR과 EPDM 등을 재활용하는 연구들이 수행되어 왔다. 폐고무들은 이와같은 기술에 의해 유용한 유기화합물로 전환되어질 수 있다. 에틸렌 프로필렌 고무는 파라핀 오일로 열분해되는 반면에 스티렌-부타디엔 고무는 벤젠과 벤젠 유도체들로 전환된다.

### 실리카함유 고무복합체에서의 충전제 겔과 고무 겔 (Filler Gel and Rubber Gel in Silica-Filled Rubber Systems)

실리카 충전고무에서의 결합고무양을 열중량 분석기, 투과전자현미경 및 pulsed NMR을 이용하여 정량적으로 분석하였다. 용액상에서 혼합된 복합체에서의 결합고무는 실리카 집합체에 결합된 고무상의 양과 동등한 충전제 겔로 이루어져 있으며, 그 양은 복합체에서의 실리카 입자의 집합체의 평균크기와 잘 연관되어진다. 하지만, 기계적으로 혼합된 복합체의 경우에는 충전제 집합체의 평균크기는 용액상에서 혼합된 복합체에서의 충전제 집합체 평균크기의  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  수준이었다. 이로부터, 기계적으로 혼합된 복합체에서 결합고무양의 대부분은 화학적으로 가교된 고무의 양에 해당되는 고무겔인 것을 알 수 있었다. 충전제 겔과 고무겔의 분절유동성의 차이는 pulsed NMR을 이용하여 조

사하였으며, 충전제 질의 경우에 비해 고무 질의 경우가 분절의 유동성이 더 큼을 확인할 수 있었다.

### 미가황고무배합물의 택(tack)과 탄성접촉의 상관관계 (The Relation Between Tack of Uncured Rubber Compound and Elastic Contact)

접촉력, 접촉시간 및 고무표면의 거칠기에 따른 tack의 변화를 브롬화부틸고무 배합물을 이용하여 연구하였다. 연구결과로부터 미가황고무배합물의 tack은 결합형성 및 박리과정에 의해 결정됨을 알 수 있다. 관찰된 tack 값은 Hertz의 탄성접촉이론에 의해 설명된다. Tack은  $[W/G(t)]^{2/3}$ . 여기서  $W$ 는 접촉력,  $G(t)$ 는 접촉시간에 따른 전단탄성율의 변화를 나타냄. 에 비례함으로써 이론과 일치함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 결합형성과정에서의 진접촉면적(true contact area)이 tack값을 결정하는 주요인자이며, 접촉시간에 따른 tack의 변화는 접촉면이 불거나오는 과정에서의 크립에 기인하는 것을 알 수 있었다. 진접촉면적을 결정함에 있어 이론치를 사용하여 표면거칠기 효과가 조사되었다. 접촉면과 함께 tack에 영향을 미치는 또 다른 요인으로써는 표면의 불거나움이 있는 것으로 보이며, 이는 기계적 박리과정에서 수반되는 점탄성적 에너지분산에 기인하는 것으로 생각되어 졌다.

### 바이오전기화학 센서 (Bioelectrochemical Sensors)

바이오 관련 반응은 화학적합성 뿐 아니라 특정물질들을 분석하고 결정하는데 폭넓게 응용될 수 있다. 다양한 바이오센서가 효소, 항체 및 결합단백질 등과 같은 바이오물질들 이용하여 개발되어져 왔다. 바이오센서 시스템에서는 바이오물질과의 특정분자인식에 수반되는 화학적, 물리적변화를 특정정보로 변환시키는 것이

필수적이다. 생화학적 반응과 전기화학반응으로 이루어진 바이오전기화학반응 시스템은 생화학 적분자인식을 전기적신호로 알려줄 수 있는 유망한 시스템이다. 본 고에서는 바이오물질의 분자인식, 바이오센서 특히 바이오전기화학센서로의 응용과 이들을 이용한 전류계 검출의 예를 조사하였다.

### 중합에 사용되는 유기전이금속 촉매의 최근 발전동향 2.디엔고무제조를 위한 d-블록 전이금속촉매 (Recent Developments of Organotransition-metal Catalysts for Polymerization: d-Block Transition Metal Catalysts for Diene Elastomers)

디엔고무 - 특히, 높은 시스함량의 폴리브타디엔(BR)과 높은 시스함량의 폴리이소프렌(IR) 등- 와 같은 합성 고무들은 폭넓게 이용되고 있다. 산업적으로 Ni, Co, Nd 금속을 사용한 지글러-나타 촉매시스템이 높은 1,4-시스함량(94-98%)의 BR을 제조하는데 사용되어져 왔으나, 이러한 시스템을 이용하여 제조된 고분자는 분자량과 분자량분포를 잘 제어할 수 없다(MWD=3-4). 균일계촉매를 이용하는 경우에 분자량제어가 더 용이하므로 최근 CpTiCl<sub>3</sub>/MAO와 같은 d 블록 전이금속 메탈로렌/MAO 촉매 시스템이 개발되어졌다. 이러한 단일활성점을 갖는 촉매 시스템에서는 1,3-브타디엔이 시스형태로만의 리빙중합이 가능하여 졌다. 본 고에서는 CpTiCl<sub>3</sub>/MAO 촉매시스템의 개질을 포함한 최근의 개발동향을 간략히 소개한다. 유기금속촉매의 종류에 따른 브타디엔의 1,4-중합에 대한 메커니즘도 함께 설명한다.

### 고무의 카본블랙보강: 고무의 신장유도 결정화와 자기보강-이러한 현상에 대한 명확한 설명은?

(Carbon Black Reinforcement of Rub-

## bers: Strain-Induced Crystallization and Self-Reinforcement of NR: What has been made clear concerning the phenomenon?)

천연고무는 카본블랙을 첨가하지 않아도 매우 높은 인장물성-특히 인장강도-을 가지며, 이는 신장유도결정화에 기인하는 것으로 이해되어져 왔다. 하지만, 높은 신장하에서 갑작스런 응력의 증가현상- 즉, 천연고무에서의 업턴(upturn)현상-에 대해서 많은 논란이 있어왔다. 즉, 어떤 이는 결정으로 인한 고무의 보강으로 설명하였으며(상세한 설명이 없이), 다른 이들은 신장유도결정화를 무시하고 non Gaussian 응력-변형 관계로 이러한 현상을 설명하고자 하였다. 본 논문에서 저자들은 신장유도결정화와 천연고무의 가교구조에 초점을 맞추고 천연고무의 신장유도결정화와 자기보강성질간의 상관관계를 규명하고자 하였다.

## 폐천연고무 분해미생물의 고정화 (Construction of the System Decomposed Natural Rubber Waste by Microorganism)

천연고무폐액의 분해는 두 가지 미생물-즉, 젖산을 생산하는 박테리아와 이끼-과 그 미생물을 고정화시키는 4가지 방법-수지에의 흡착, 가교, 마이크로캡슐화와 유리비드에의 흡착-을 이용하여 연구되어져 왔다. 마아크로캡슐레진에 고정화된 박테리아가 젖산의 생산에 효과적이었으며 결과적으로 고무폐액을 더 효과적으로 분해시킬 수 있었다. 이렇게 고정화된 박테리아는 중간크기의 반응기를 사용하여 고무를 분해시킬 때 더 효과적이었다.

## 용해성을 갖는 카본나노튜브의 제조와 나노복합체로의 응용 (Preparation of Soluble Carbon Nanotubes and Their Applications to the Construction)

카본나노튜브(CNT)는 우수한 전기적, 기계적, 열적 특성 및 특정기능성으로 인해 나노사이언스와 나노기술에 중요한 첨단재료로써 사용되어지고 있다. CNT는 에너지, 전자재료, IT 및 나노재료설계 등에 높은 응용가능성을 갖고 있다. 하지만, CNT는 용제에 용해되지 않기 때문에 이러한 물질을 화학적, 생화학적, 생물학적(의료용)으로의 응용이 제한되고 있다. 수용액 및 유기용제에 용해성을 갖는 CNT는 이러한 응용분야에의 적용가능성을 높일 수 있다. 본 총설은 i)개요, ii) CNT의 구조, iii)CNT의 합성과 정제, iv) 계면활성제, 고분자, 다중고리방향족 화합물 및 DNA의 물리적흡착에 의한 CNT의 용해, v) 반도체성질을 갖는 CNT와 금속성 CNT의 분리, vi) 고분자나노복합체 필름과 섬유에 대해 설명하였다.

## 고무의 카본블랙보강: 고무의 신장유도결정화와 자기보강- NR의 자기보강모델과 개념 (Carbon Black Reinforcement of Rubbers: Strain-Induced Crystallization and Self-Reinforcement of NR: A New Model and Concept for the Self-Reinforcement of NR)

본 저자는 우선 가교된 고무는 비균질구조, - 즉, 가교된 불연속상과 가교되지 않은 연속상으로 이루어져 있다는 가정과 신장유도결정화는 전체 시스템에서 25 vol %에 해당되는 가교되지 않은 연속상에서 일어난다는 두 가지 가정을 제시한다. 높은 신장이 가해진 미가교 연속상에서는 분자의 흐름이 일어나고 주변의 딱딱한 가교된 상에 의해 압축이 가해짐으로써 사슬의 배향이 일어나게 된다. 신장율이 더 증

가할 수록 결정화는 가교되지 않은 고무상 전체에 걸쳐 일어나게 되며 이와같은 미가교된 고무상은 초기의 소프트한 미가교고무로부터 작은 결정들과 배향된 분자사슬로 이루어진 딱딱하고 강한 슈퍼네트워크로 재편된다. 이러한 네트워크는 시스템에 가해지는 큰 하중을 견디게 되며 따라서 하중의 업턴(upturn)이 일어나게 된다. 이러한 고무의 파단강도(진강도, true stress)는 폴리프로필렌섬유의 강도와 거의 같은 수준인 1.6 GPa 정도의 값을 나타낸다.

### 중합에 사용되는 유기전이금속 촉매의 최근 발전동향 3. 디엔고무제조를 위한 란타나이드착물촉매 (Recent Developments of Organotransition-metal Catalysts for Polymerization: Lanthanide Complex Catalysts for Diene Elastomers)

최근 Nd계 촉매 시스템이 브타디엔의 중합을 위해 개발되어 이미 공업적으로 널리 사용되어지고 있다. 하지만, 이러한 촉매시스템들은 지글러-나타게 다중활성점 촉매이기 때문에 제조된 폴리브타디엔(BR)의 1,4-시스 선택성과 분자량분포를 잘 제어할 수 없다. 반면에 란타나이드-메탈로센/공촉매 시스템과 같은 단일활성점촉매 시스템은 궁극적으로 특정 1,4-시스 중합(>99.99%)과 시스형태로만의 리빙중합이 가능하여(매우 좁은 분자량분포가 가능함) 차세대 촉매시스템으로써 주목을 받고 있다. 본 논문은 다양하게 설계된 란타나이드-메탈로센 촉매를 이용한 신규고무의 제조방법을 포함한 최근 동향을 소개한다.

### 고무의 카본블랙 보강 (고무 탄성체에 대한 약점과 보강의 기원) Carbon Black Reinforcement of Rubbers (The Origin of Weakness and Reinforcement of Elastomers)

저자는 실제 고무 가황체에 대한 대표적인 모델은 균일한 가교상과 비가교상의 이중 망상 구조로 이루어져 있으며, 전자는 부피 분율로 75~80%, 후자는 20~25%로 제안하고 있다.

일반적으로 균일한 가교상은 계내에서 불연속적인 구조로, 연속적인 비가교상에 의해서 감싸져 있다. 만약 상기의 개념을 토대하면, 우리는 균일 변형, 응력-신을 관계, 점탄성 그리고 고무 파괴에 관해서, 실제 고무 가황체에 대해 동종 가교상으로 가정된 고무 탄성 이론(가우스, 비가우스)에 대한 적용을 재론할 수 있다. 최종 보고서에서 우리는 고무의 약점과 강도에 대한 기원을 요약했을 뿐만아니라 이를 고무에서부터 열가소성, 열경화성 탄성체 그리고 폴리우레탄 분야까지 확대하였다.

### 무기충전제의 배합으로 탄성체 고성능화 전개 1. 고무가황체 성질에 대한 무기충전제의 효과 (Development of High Performance Elastomers with Inorganic Filler 1. Effects of Inorganic Fillers on the Properties of Vulcanizates)

실리카와 같은 무기충전제는 카본블랙보다 가황체에 대한 물성 보강 효과가 낮기 때문에 고무공업에서 충전보조제로 사용되었다. 최근에 고성능, 고기능성화 가황체에 대한 개발로 인해 무기충전제에 대한 필요성이 재인식되고 있다. 본 보고서는 무기충전제와 이를 충전한 가황체에 대한 물성 그리고 무기충전제의 투입에 따른 발전 가능성에 관해 언급하고 있다.

### 용액계에서 디엔(diene) 고분자의 광노화에 대한 증감제의 영향 (Effect of Sensitizer on Diene Polymers in Photodegradation of the Solution System)

용액계에서 디엔 고분자의 광노화는 증감제인 카바졸을 투입함으로써 가속화됨을 확인하

었다. 카바졸을 용액에 투입했을 때, 클로로포름 용매하의 고분자 용액점도는 자외선 조사에 의해서 현저히 저하되었다. 용액점도의 저하, 조사된 고분자에 대한 FT-IR과 Proton NMR 스펙트럼은 디엔 고분자의 분해가 자동산화 메카니즘에 의해서 전개됨을 지적한다. 디엔 고분자의 분해에 있어 카바졸의 가속화 효과는 카바졸과 용매사이의 CT complex가 해리하면서 생성된 카바질 양이온 라디칼에 의해서 기인됨을 추론할 수 있다.

### 초분자적 수소결합 네트워크를 이용한 열가역 가교 고무의 개발 (Development of Thermoreversible Crosslinking Rubber using Supramolecular Hydrogen Bonding Networks)

열가역 수소결합 가교형 아이소프렌 고무 (THC-IR)는 3-아미노-1,2,4-트리아졸(ATA)을 고상으로 투입한 다음 maleic anhydride로 아이소프렌 고무(IR)를 개질하여 합성되어진다. 합성된 고무의 기계적인 성질은 일반적인 열가소성 탄성체(예, SEBS)보다 가황 처리한 고무에 더 유사하다. 파단시의 인장강도와 신율은 가황 고무에 비해서 낮지만, 모듈러스는 가황 고무에 상응한다. THC-IR은 기계적인 물성에 큰 변화 없이 10번이상 재성형이 가능하다. DSC의 결과로 보면 우수한 기계적 성질과 재활용성은 강한 수소결합에 기인한다. TRC-IR는 DSC 결과상에서 약 185°C 부근에서 흡열 전이 피크가 나타나며, 이는 수소결합이 해리됨을 보인다. 더욱이 SAXS는 가교점이 초분자적 수소결합으로 약 5nm의 집합 구조임을 분명히 밝히고 있다. 이론적인 모델은 강한 가교 부분이 일곱점의 수소결합으로 이루어져 있음을 제안하고 있다. 열가역 가교 시스템은 EPM이나 AEM에도 적용할 수 있다. 이와같은 고무들도 또한 우수한 기계적 성질을 나타낼 뿐만 아니라 양호한 재활용 성능을 보인다.

### 디메틸 에테르와 이를 위한 실링재(Dimethylether(DME) and its Seal Materials)

디메틸 에테르(DME)는 현재 에어줄에 사용되고 있으며, 이에 관련된 많은 과제가 시작되는 2006년 전후에는 연료로써 이용이 예상된다. DME는 분자 구조내에 산소 원자를 포함하고 있을 뿐만아니라 황 화합물을 함유하고 있지 않으므로, 무연 연료로써 우수한 성능을 발휘할 수 있다. 경제적인 측면에서는 액화 석유가스(LPG)를 대체하여 사용할 수 있을 것으로 여겨진다. 왜냐하면 DME의 물리적 성질이 LPG와 매우 유사하기 때문이다. 한편, LPG와 DME는 화학적 구조와 성질면에서 상이하므로, 실링재로써 사용하는 경우 일반적인 고무와 플라스틱 소재가 적용 가능한지를 반드시 확인해야 한다. 여러 가지 형태의 선별실험으로부터 테프론(PTFE), 압축 시트 개스켓 그리고 FFKM 재료는 LPG와 DME 모두에 적용 가능한 것으로 나타났다. 그러나 IIP, IR, HNBR 그리고 다른 탄성체는 사용하기 전에 LPG와 DME에 대한 적용 여부를 평가해야 한다.

### 고분자 블렌드의 기초와 응용 1. 상용성과 응용 (Polymer Blends : Principles and Applications)

#### Part 1. Polymer-Polymer Miscibility and Applications of Miscible Blends)

비유사성 고분자의 상용성에 대한 열역학적인 논의로부터 다음과 같은 결론을 유추 : (i) 상용성에 있어 혼합에 대한 combinatorial entropy의 기여는 무시할 정도로 적다. (ii) 랜덤 공중합체의 상용성은 대개 수소결합 형태와 같은 분자간 특별한 상호 작용이나 분자내 반발 상호 작용에 의해서 이루어진다. 조성 함수로 자유 에너지 곡선을 분석함으로써, 상전이도(Phase diagram)는 바이노달(binodal)과 스피노달(spinodal) 곡선으로 표현할 수 있다. 고분자-고

분자간의 상용성에 대한 기준은 열역학적인 논의 범주내에서 추론할 수 있다. 고분자-고분자간의 상용성에 대한 응용 예 : (i) 용융 가공성에 대한 향상 (PPE/PS), (ii) 오존에 대한 내성 향상 (NBR/PVC), (iii) 광학적 비등방성 향상 (복굴절이 없는 플라스틱 제조), (iv) 내열성 향상 (PEEK/PEI), 그리고 (v) 재료의 유연성 향상 (PVC/EVA).

### 폴리부타디엔과 폴리이소프렌의 최근 기술 동향 (Recent trends of Polybutadiene and Polyisoprene)

고 시스-폴리부타디엔(BR)과 고 시스-폴리이소프렌(IR)은 타이어를 위한 재료 산업 분야에서 널리 사용되고 있다. Ziegler형 촉매계로부터 제조된 고 시스-BRs은 높은 수준의 시스 배열을 가지는데 효과적이다. 그러나, 얻어진 BRs의 분자량분포(Mw/Mn)는 매우 넓다. 좁은 Mw/Mn과 고 시스 배열을 가지는 BR은 더 좋은 내마모성, 더 높은 탄성과 더 낮은 열 발생 등의 목적을 위해 바람직하다. 반면, Li, Ti 그리고 Nd을 베이스로 한 촉매들로 합성된 IR의 1,4-시스 선택성은 NR보다 여전히 낮다. 그리고 그들의 물성, 즉 그린(green)강도, 인장강도 또는 인열강도가 NR에 비해 만족스럽지 못하다. 최근 여러 가지 종류의 촉매계들이 부타디엔과 이소프렌의 중합에 있어서 시스-1,4 특성과 분자량 분포를 동시에 조절할 수 있는 것으로 조사되었다.

### 스티렌-부타디엔 고무의 최근 기술 동향 (Recent Technological Trends of Styrene-butadiene Rubber)

현재까지, 여러 가지 종류의 스티렌-부타디엔 고무들이 각종 산업의 재료들로 사용되어져 왔다. 이러한 SBRs은 유화중합(라디칼 중합)이나 용액중합(음이온 중합)에 의해 제조되어진다. 음이온 중합기술은 SBR의 구조를 쉽게 설계할

수 있는 특성을 가지고 있다. S-SBR의 가장 괄목할 만한 기술은 SBR의 말단에 용이하게 관능기를 붙일 수 있다는 점이다. 이러한 기술을 이용하여 여러가지 개량된 SBRs이 개발되어 시장에 선보였다. 실리카가 충전된 고무 화합물들은 카본블랙이 충전된 고무 화합물들과 비교하면 낮은 이력손실(hysteresis loss)을 보여준다. 실리카는 우수한 wet grip과 낮은 rolling resistance를 가진 고성능타이어를 위한 탁월한 충전제로써 인식되어있다. 그것은 타이어 트레드(tread)를 위한 강화 충전제로써 전세계적으로 사용되고 있다. 최근 개량된 S-SBRs은 타이어 트레드 재료에 실리카 조성을 적용하기 위하여 활발하게 개발되었다. 관능기의 도입기술은 강화 충전제(실리카, 카본블랙 등)가 포함된 조성 물질들의 특성을 발현하기 위한 기술으로써 주목을 끌고 있다. 또한 새로이 개선된 S-SBR이 장차 개발될 것이다.

### 니트릴 고무의 최근 동향 (The Latest Trend of Nitrile Rubber)

아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR)와 수소화된 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(HNBR)가 자동차 부품에 있어서 특히 내유성 탄성체로서 널리 사용되어져 왔다. 그러나, NBR에 대한 내구성의 증가, 환경적인 손실의 경감, 그리고 정보기술에 관한 기여 등의 필요성들은 여전히 계속되고 있다. 이러한 사실은 NBR의 개량이 지속되어야할 필수적인 이유이다. 이러한 목적을 위하여 새로운 NBR이 최근 개발되었다. 예를 들면, 전자제품을 위한 NBR이 금속 이온을 감소시킴에 의해 개발되었고, 빠른 경화형 NBR은 고무 부품의 생산성을 증가시키기 위해서 개발되었다. 제3의 단량체와 공중합하는 기술, 고분자 구조를 조절하는 기술, 다른 고분자와의 혼합 등의 새로운 기술이 NBR에 적용되고 있다. HNBR은 NBR과 비교해 볼 때 내열성과 내저온성이 우수하다. 내열성과 내저온성 등의 향상은 항상 요구되어진다. 이러한 요구에

대응하기 위하여 높은 수소화를 가진 새로운 저온 유연성을 가진 HNBR이 분자구조의 정밀한 조절과 수소화 기술에 의해 개발되었다. 이러한 새로운 HNBRs은 넓은 범위의 작업 온도가 요구되는 응용분야에 적당하다.

### EPDM을 사용한 자동차 고무 부품의 기술 동향 (The Technical Trend of Automotive Rubber Parts with EPDM)

에틸렌-프로필렌 3원 고분자(EPDM)로 만들어진 자동차 고무 부품의 기술동향은 자동차 시장의 기술적 배경의 관점으로부터 논의되고 있다. 이것은 인간의 생활양식의 변화, 환경보존에 대한 관심, 안전 운전의 결과에 의해 급속히 변화되어왔다. 자동차의 이러한 추세는 고무 부품의 성능 변화를 요구한다. 안락함을 위한 부품들이 그것의 무게 감소, 더 나은 성능을 기대하게 될 것이고, 운전 메커니즘을 위한 부품들이 경량화와 함께 더 높은 내열성을 나타내도록 기대될 것이다. 또한 용이한 가공능력은 EPDM이 어떠한 혼합기계에 의해서도, 어떠한 사람이 작업하더라도, 어느 곳에서도 좋은 경화 고무제품을 얻을 수 있도록 요구되어질 것이다.

### 불소고무의 새로운 개발과 새로운 기술 (New Technologies and New Developments of Fluoroelastomers)

최근, 불소고무에 대한 새로운 개념과 기술이 재조명되고 있다. 새로운 불소고무를 사용함으로써 생산되는 제품의 물성이 보고되고 있다. 완전히 새로운 중합기술이 개발되어왔다. 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로 프로필렌으로 구성된 새로운 불소고무는 새로운 기술을 사용함으로써 상업화되었다. 그들 중 하나는 더 좋은 사출성형 능력과 우수한 밀폐 능력을 보여주며, 다른 하나는 고온에서 극히 우수한 밀봉 능력을 나타낸다. 이러한 것은 자동차 엔진

의 산소 센서 셸(seals)과 같은 가혹한 상황에서의 적용을 위해 적합하다. 낮은 온도에서 유연한 불소고무에 관하여서는, 네 가지 고분자들이 연료 저항성이나 투과성 측면에서 소개되고 있는데, 이러한 고무들은 강화되는 환경적 요구 조건을 위해서 유용하다. “초저점도(Ultra low viscosity : ULV) 불소고무”는 불소고무에 대한 새로운 개념이다. 두 가지 새로운 ULV불소고무가 개발되었는데, 비스페놀 경화형과 퍼옥사이드 경화형이다. 퍼옥사이드로 경화할 수 있는 ULV 불소고무는 후경화 없이 사출성형 능력같은 높은 생산성과 우수한 물성을 보여준다. 사출성형을 위해 적당한 불소고무의 새로운 혼합기술이 조사되고 있다. 그것은 더 양호한 흐름성과 이형성을 보여준다.

### 실리콘 고무의 최근 동향 (Recent Trends of Silicone Rubber)

실리콘 고무는 실리카로 보강된 가교된 실리콘 고분자로부터 만들어진 독특한 합성고무이다. 그것은 우수한 열적 안정성, 내후성, 전기적 성질, 내구성, 난연성 등 많은 유기 고무를 능가하는 물성으로 인해 다양한 응용분야에 사용되어져 왔다. 최근 몇 년동안, 다음과 같은 기술들이 개발되었다.

- 1) 캡슐화된 Pt촉매를 사용하는 부가 경화에 의한 속성 경화형
- 2) 카본블랙을 사용하는 전기 전도성과 반도체성 고무
- 3) 알루미늄 충전제를 사용한 열전도성 고무
- 4) 특별한 접착 촉진제를 사용하는 접착제 및 선택성 접착 고무
- 5) 유기 발포제를 사용하지 않는 부가 경화에 의한 고무 발포체
- 6) 반응성 실리콘 핫-멜트(hot-melt)

### 아크릴 고무의 최근 개발 동향 (Recent Improvements of Acrylic Rubbers)

아크릴 고무는 양호한 내열성과 내유성 때문



에 자동차 산업에서 잘 알려져 있다. 새로운 추세로서 특별한 경화 사이트 시스템(site system), 예를 들면, 카르복실 경화 사이트를 가지는 아크릴 고무의 특허 및 그 경화 시스템들이 꾸준히 실용화되고 있다. 그러한 예들의 방법에 의해 새로운 경화 시스템과 아크릴릭 에스테르, 비닐 아세테이트, 에틸렌으로부터 공중합된 아크릴 고무의 내구성 등이 보고되고 있다.

### 에피클로로히드린 고무의 최근 동향 (The Recent Trend of Epichlorohydrin Rubbers)

에피클로로히드린 고무는 우수한 내열성, 내한성, 내유성과 내오존성을 가지고 있다. 이 고무는 이런 성질에 의해 산업용 및 자동차용으로 사용되고 있다. 자동차 분야에 있어서, 몇가지 요구되는 점이 있는데, 예를 들면, 내구성의 향상, 기능성, 재료의 제한적 사용 등이다. 이러한 요구사항은 엔진실의 온도 증가, 자동차의 열 발생 표준과 재생 등의 문제로부터 파생된다. 반면, 에피클로로히드린 고무는 독특한 반전도성(semi-conductivity)을 가지고 있다. 이 고무는 프린터나 복사기에 사용된다.

### 이소부틸렌을 기초로 하는 고무의 발달 - 부틸고무와 그 밖의 고무 (Development of Isobutylene Based Rubbers - Butyl Rubbers and Others)

이소부틸렌을 원료로 한 고무들은 공기와 여러 가지 기체에 대한 비투과성과 같은 독특한 물성을 가지고 있다. 이소부틸렌을 베이스로 하는 고무의 주된 제품은 부틸고무인데 약 60년 전에 상업화되었고, 주로 타이어 내부 튜브용으로 사용되어왔다. 할로부틸고무가 발명되었고 천연고무와 공동으로 경화(co-cure)될 수 있었다. 할로부틸고무는 주로 타이어 내피 부분에 사용된다. 여러 가지 응용에 있어서 부틸고무에 대한 시장과 고객의 요구를 충족하기 위하여,

star-branched 부틸고무가 고분자량 부분으로써 별형상(star shape)의 분자들을 포함하는 쌍봉(bimodal)분자량 분포를 가지는 부틸고무의 가공성을 향상시키기 위하여 주로 개발되었다. 포화 브롬화된 isobutylene-co-p-methylstyrene 고무 또한 상업화되었다. 주쇄와 가교화학에 의해 내오존성과 내열성이 향상된 star-branched 부틸고무와 브롬화된 isobutylene-co-p-methylstyrene 고무들은 둘다 부틸 고무의 특성을 유지하고 있다.

### 클로로프렌 고무의 발전 동향 (Update on Progress in Chloroprene Rubber(CR))

Carothers박사에 의해 발명된 후 70년이나 되는 클로로프렌 고무(CR)는 잘 균형잡힌 물성 때문에 처음 시장 점유율의 실질적인 포션(portion)을 여전히 유지하고 있다. 수요가 감소하는 주요원인은 자동차나 접착제부분에서 일반적으로 발견되는 다른 고무에 의한 공격적인 대체가 일어나기 때문이다. 이러한 상황을 해결하기 위하여 고분자의 개발이 건조고무분야에서 고분자의 보다 나은 저장 안정성과 접착 응용분야에서의 양호한 고온 결합력을 가진 보다 장기적인 열린 시간에 집중되고 있다. 그 밖에도 라텍스 분야는 수용성 접착제와 합침 제품(특히 일회용 의료장갑) 및 아스팔트 개질에 관련되어 개발되고 있다. 본 고무의 발달은 수소화된 폴리클로로프렌(HCR)에 대한 연구가 관찰되고 있고 효과적인 알루미늄 전극 콘덴서를 제조하기 위한 재료로서 CR라텍스를 사용하려는 시도가 있다. 그러한 연구는 여전히 실험실적 단계이나 언젠가 터널의 다른 한쪽 끝에서 CR의 장래에 대한 빛을 보게될 것이다.

### 폴리우레탄 고무의 최근 동향 (Recent Trends of Polyurethane Elastomers)

폴리우레탄 고무는 탁월한 기계적 강도와 내마모성 때문에 공업적 재료로서 널리 사용되고 있다. 폴리우레탄은 세 가지 주원료로 구성되어

있는데 : 이소시아네이트, 쇠연장제(chain extender)와 폴리올이다. 세 가지 원료의 다양한 결합을 이룰 수 있다. 결국 폴리우레탄 고무는 이러한 구성분의 종류에 따라 여러가지 특성을 나타낸다. 폴리우레탄 고무는 일반적으로 UV광에 노출되면 탈색된다. 최근 몇 년동안, 폴리우레탄의 탈색은 알리파틱(aliphatic) 이소시아네이트의 사용에 의해 개선되었다. 일반적으로 폴리에테르를 베이스로 한 폴리우레탄 고무는 열노화 저항성이 약하고, 폴리에스테르를 베이스로 한 폴리우레탄은 내가수분해성이 낮음을 보여준다. 소프트-세그먼트(soft-segments)로써 폴리카르보

네이트폴리올의 사용은 열노화와 내가수분해성 양쪽에 대해 우수한 물성을 보인다. 게다가, 특별한 폴리우레탄은 수분흡수, 생분해성과 형상 기억과 같은 여러 가지 특성을 보여주었다. 새로운 특성을 가지는 폴리우레탄은 여러가지 조성기술에 의해 발달될 것이다.

일본고무협회의 허락을 득하여 일본고무협회지에 수록된 논문의 초록 부분을 번역하여 수록하였습니다.