

■■■■■ 總 說 ■■■■■

Thermoplastic Elastomers

趙義煥* · 張錫圭*

지난 20여년간 고무류를 비롯하여 금속, 플라스틱, 요업재료, 합금류등의 많은 새로운 재료들이 개발되어 왔다. 그 중에서도 고무류, 특히 최근에 등장하기 시작한 thermoplastic elastomer (TPE) 계통의 재료는 매우 급속히 발전해 가고 있다.

오래전부터 TPE에의 필요성은 존재해 왔으나 시장을 섭권하고 있는 수많은 기존 고무, 플라스틱제품들과 경쟁 할만한 것이 1950년대 중반까지는 없었다. 그러나 기존 고무와는 다르게 curing 조작이 필요없으면서도 고무와 같은 물리적 성질을 갖는 TPE는 차츰 중요한 물질이 되어 가고있다. 대부분의 제품들은 그 구조나 성질이 잘 알려져 있지 않으나 알려져있는 TPE 중 thermoplastic urethane을 제외한 몇몇 제품들에 대해서 본고에서 알아보고자 한다.

1. TPE란?

TPE는 elastoplastic이라고도 불리우는 비교적 새로운 종류의 재료이며 잘 알려진 elastomer에 대하여 중요한 여러가지 특이한 성질을 가지고 있다. 즉 기존 고무제품들이 그들의 기계적인 여러 성질을 curing 조작에 의해 얻는데 반해, 이들 TPE는 hard segment를 통해서 기계적인 성질들을 얻는다. 이 hard segment는 열에 의해 용융될 수 있는 물리적인 가교로서 열을 가하면 연화되어 유동성을 갖게 되며 냉각에 의해 다시 경화되어 형체를 유지할 수 있게 되는 등으로 열경화성 고무에서의 화학적인 가교결합에 유사한 역할을 한다. 이들 hard segment 중의 몇몇 대표적인 유형이 Table I에 주어져 있다.

Table I. Types of Hard Segments

Hard Segment Type	Chemical Structure	Commercial Products
Glass phase	Polystyrene	Kraton
Hydrogen-Bonded Phase	Polyurethane	Texin, Estane
Ion Cluster Phase	Carboxylate Salt	Surlyn
Crystalline Phase	Polyester	Hytrel

이들을 유형별로 다시 자세히 살펴보면 첫번째의 styrene-isoprene 또는 styrene-butadiene 형의 block copolymer 경우는 polystyrene 부분이 polybutadiene 또는 polyisoprene과 서로 섞이지 않게 되어 (incompatible) bulk 상태의 종합체가 두부분의 micro phase의 domain을 이루어 hard segment가 얹어진다. 두번째로는 종합체 사슬간에 수소결합이 형성되어 hard segment가 얹어지는 형태인데 그 보기로는 urethane 반응기들로 부터 수소결합이 일어나는 thermoplastic urethane을 들 수 있다. 다음으로는 surlyn ionomer 수지에서와 같이 이온성 사슬간의 결합으로 부터 물성이 강화되는 경우가 있으며, 마지막으로 결정부분 또는 domain이 두정형상태의 matrix 속에 미세하게 분산되어 있는 형태를 들수 있는데 copolyester가 이에 포함된다.

TPE들은 이와같이 curing을 하지 않고도 hard segment에 의해 물성을 얻는 외에 일반적으로 무게가 가벼우며, 탄성이 매우 좋고, 넓은 온도범위에 견디므로 사용가능온도범위가 넓다. 게다가 가공에 있어 보통의 열가소성플라스틱 가공에 사용되는 여러방법들이 거의 그대로 사용될 수 있으며, 가공중에 생기는 스크랩을 다시 쓸수 있어 경제적인 면에서도 아주 유리하다. 또 가공시간이 고무류에 비해 매우 짧으며, 이

*한국과학원 화학 및 화학공학과

동하기 쉬운 가소제의 사용도 필요없다.

이러한 여러 좋은 성질 덕분에 TPE는 자동차부품을 비롯하여 수송용 conveyor belt, 호오스, 튜우브, gasket, wire, cable jacketing, 운동용구, 신발류, 접착제등으로 다양하게 사용되고 있으며 현재 많은 새로운 용도가 개발되고 있다².

2. 종류와 성질³

Olefin 계, styrene 계, urethane 계등 크게 세 종류로 나눌 수 있으며, 이들 외에도 copolyether-ester 와 *trans*-1, 4-polyisoprene 도 중요하다. Styrene 과 olefin 의 block copolymer 처럼 절충해서 만들어진 새로운 종류의 물질들도 계속해서 등장하고 있다.

2.1. Styrene 계 TPE

가장 많이 연구된 copolymer system⁴이며 1963년에 Phillips사에 의해, "Soleprene", 1965년 Shell사에 의해 "Kraton"이란 이름으로 제품화 되었다.

이들은 ABA 형 triblock copolymer이며 양쪽 말단 A 부분에 glass전이온도가 높은 styrene, α -methyl styrene 등을, 중앙 B 부분에 polybutadiene, polyisoprene 같은 고무상의 물질을 사용하여, 말단 block 이 glass 전이온도 이하에서는 glassy domain 을 형성, 이 domain 이 crosslinking 역할을 하여 가황 또는 기타 화학적인 고교결합이 없이도 가황고무와 동일한 효과를 갖게 된다.^{4~6} 즉 A segment 가 고무상의 B segment 와 섞이지 않으므로 A segment domain 이 고무상의 B segment 에 미세하게 분산되어 Figure 1과 같은 상태의 두 microphase 로 존재하게 되서 domain 이 reinforcing agent 또는 고무의 crosslinking 과 같은 역할을 하게 되는데, domain의 크기는 300Å 정도이므로 빛의 산란이 없이 투명하게 된다. 온도가 A segment, 즉 polystyrene의 glass 전이온도 이상으로 올라가면 domain 이 연화되어 A block 이 어떤 특정한 domain 에 더이상 고정되지 않게 되므로 열가소성 플라스틱의 성질을 갖게된다. 실제로 140°~220°C 부근의 가공온도서는 압력에 의해 열마든

지 원하는 대로의 형을 얻어 낼 수가 있다.

ABA 형 triblock copolymer를 제조하는데는 일반적으로 living polymer system 의 음이온 중합을 사용하는데,

i) 단일작용기를 가진 개시제를 사용 A, B, A 모노머를 차례로 반응시키는 3 단계법,

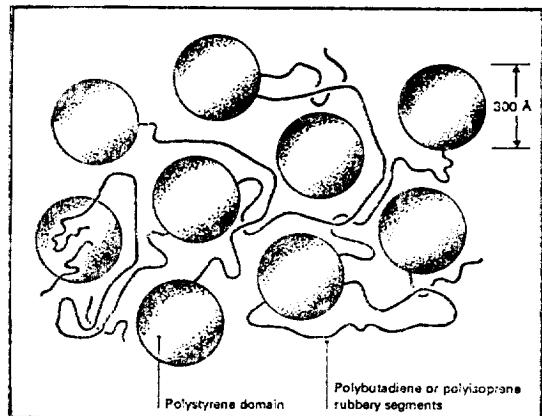


Figure 1. Model of SBS or SIS Block Copolymer

ii) Sodium naphthalene 같은 2 작용기를 가진 개시제를 사용 B 모노머를 반응시킨 후 A 모노머를 계속반응시키는 2 단계법,

iii) 단일작용기를 가진 개시제를 사용하여 AB diblock polymer 만든 후 ABA 형으로 coupling시키는 2 단계법,

iv) 단일작용기를 가진 개시제를 사용하여 처음에 A block 을 얻은 다음 B가 우선적으로 반응하는 A, B 모노머를 공중합시켜서 중앙 block 과 마지막 A block 사이에 A, B 단위체로 이루어진 "tapered" segment 를 갖는 ABA 를 얻는 2 단계법,

등이 있으나 맨 처음 방법이 가장 많이 사용되고 있다.

Styrene-isoprene-styrene copolymer의 경우를 살펴보면⁷, 처음에 styrene 모노머를 benzene 용매로 40°C 서 sec-butyl lithium 과 반응시켜 A segment 를 얻는데, 이때 평균중합도는 사용된 모노머의 농도를 개시제의 농도로 나누어서 간단히 얻어질 수 있으므로 원하는 길이의 A segment 를 얻기는 용이한 일이다. 그다음 계속하여 isoprene, styrene 모노머를 가하면 ABA 각 부

분의 길이가 잘 조절된 상태의 triblock copolymer 가 얻어진다. Polydiene block 의 입체구조 상태가 제품의 질에 미치는 영향이 무척 큰데, 적당한 diene 입체구조를 얻기 위해서는 탄화수소-용매중에서 alkyl lithium 을 개시제로 사용 잘 조절된 조건하에서 반응을 진행시킨다. 개시제로서의 organolithium 의 반응성과 용매의 효과⁴를 살펴보면, diene 에 대하여는

sec-BuLi > *i*-propyllithium > *t*-BuLi > *i*-BuLi > *n*-BuLi, ethyllithium, styrene 에 대하여는

sec-BuLi > *i*-propyllithium > *i*-BuLi > *n*-BuLi, ethyllithium > *t*-BuLi 의 순이며

용매효과는

toluene > benzene > *n*-hexane > cyclohexane 의 순으로 변화한다.

일반적으로 ABA 형 block copolymer 가 탄성을 갖기 위해서⁷는 A 부분은 평균분자량이 2,000 ~ 100,000 정도인 비탄성체이어야 하며 glass 전이온도가 25°C 이상, 중량이 전체 polymer 의 10~50%가 되어야 한다고 한다. 또 B 부분은 분자량이 25,000~1,000,000 정도로 glass 전이온도가 10°C 이하라야 하는데 특히 isoprene 경우는 *cis*-1,4 량이 적어도 80% 는 되어야 한다고 되어 있다.

스티렌류의 TPE 는 가격이 가장 저렴하며 경도가 35A 부터 95A 까지의 것들이 개발되어 있

다. Shell 사에 의해 개발된 "Kraton"은 3 계열이 있는데, 2,000, 3,000, 5,000 계열이며 이들의 전형적인 성질이 천연고무, SBR 과 비교되어 Table II에 주어져 있다⁸. Table II에서 볼 수 있는 바와 같이 기계적 성질은 이들 고무류와 비등할 정도로 훌륭하며 마찰특성역시 유연한 열가소성플라스틱보다 30~50% 가 좋다. 물, 알코올, 희석된 산, 염기에는 잘 견디지만, 강산, 에스테르, 케톤, 염소화합물등의 용매에는 녹거나 팽윤하여 사용할 수 없으며, 사용가능온도가 최고 66°C 이하로서 고무류나 다른 몇 TPE 에 비해 낮은 편이다.

용도는 2,000계열이 식품포장용, 일회용 의약품용으로, 3,000계열이 일반적인 용도의 고무제품, 튜우브, 사이트, 완구류생산용으로, 5,000계열이 신발류등의 성형에 의해 제작될 수 있는 제품용으로 사용된다. 이외에도 많은 용도의 접착제, polystyrene, polyolefin 등의 modifier, 자동차용부품, 등으로 사용될 수 있고, 성질이 크게 변하지 않으면서도 여러종류의 충진제를 많은 량까지 포함할 수 있어 수많은 용도가 Shell 사에 의해 언급되어 지고 있다. 현재의 판매가격은 \$0.70~1.45/kg 이라고 알려져 있다. (이하 가격은 75년 12월 현재를 말함)

1973년에 역시 Shell 사에 의해 개발된 "Kraton G"^{2,9}는 "Kraton"이 isoprene 을 사용하여 중앙block 에 이중결합을 남겨놓은 것을 수소환원하

Table II. Typical Properties of Kraton, Solprene and Conventional Rubbers.

	2104	2109	3200	"Kraton"		5119	5148	Natural Rubber	SBR Rubber	"Solprene"
				3204	3226					
Tensile Strength at break (psi)	2,000	950	1,700	1,350	700	600	1,700	3,000	2,100	800~2,100
Modulus at 300% ext (psi)	150	300	500	970	275	550	1,400	500	300	500~1,600
Elongation at break (%)	1,350	800	800	550	740	350	500	600	800	170~340
Set at break (%)	30	30	40	75	15	15	100	10	30	—
Elongation/Set	45	27	20	—	50	23	—	60	27	—
Hardness, Shore A	40	45	65	73	40	52	95	55	45	41~87
Falling Ball Rebound (%)	65	62	61	54	65	—	—	60	50	—
Specific Gravity (gm/cc)	0.94	0.94	1.02	1.01	1.00	1.13	1.02	—	—	—

여 ethylene-propylene rubber 형태의 block으로 만들어 얻어진다. 결과적으로 강도, 내약품성, 내후성, 내광성 등이 좋아졌으며, 특히 150°C 이상까지 견디는 등 내열성이 크게 개선되었다. 가공성은 polypropylene에 흡사하다고 알려져 있다. GX-7720 류와 GX-7820 류가 여러 가지 자동차부품으로 적합하며 가공이 끝난 후에는 착색도 가능하여 자동차외부용품으로 많이 사용된다. GX-7050 류는 제약품마개 등의 증기살균이 필요한 곳에 쓰일 수 있으며 3종류 모두 다 투명하고도 탄력이 있는 필름으로도 압출가공 될 수 있다. GX-7820과 GX-7050의 몇 가지 성질을 Table III에 도시하였다. 가격은 \$1.10~2.02/kg 정도이다.

최근에 "Elexar"¹⁰라는 이름 아래 또 다른 styrene 류의 block copolymer 가 개발되었는데 잘 알려진 사항은 없으나 주로 선이나 케이블용으로 사용되고 있다. 흑색과 밝은 백색의 두 종류가 있으며 보통의 전성안료를 사용 착색이 가능하다. 저온서의 성질이 좋으며, 특히 전기저항성이 좋다고 한다.

"Solprene"은 Phillips 사에 의해 개발된 제품인데 "Kraton"과 흡사한 성질을 갖고 있으며 가격도 비슷한 수준이다. 중요한 성질이 Table II에 "Kraton" 류와 같이 주어져 있다.

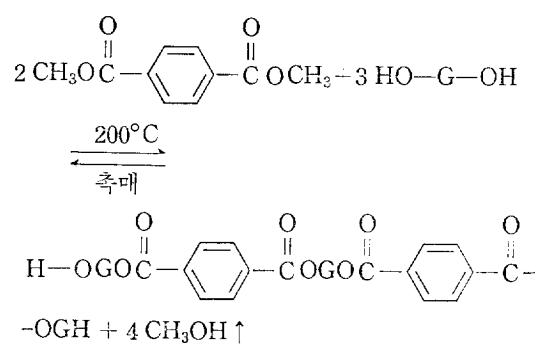
2.2. Copolyester 계 TPE

1972년 DuPont 사에 의해 "Hytrel"이란 상품명으로 시판되기 시작했으며, dimethyl terephthalate, polytetramethylene ether glycol (PTM G, Mw 600~2,000)과 1,4-butanediol의 혼합

에스테르교환반응에 의해 합성된다^{12,13}. 생성된 random copolyester는 연속적이며 상호침투된 상태의 무정형부분과 결정부분으로 이루어진 2상 domain 구조를 하고 있는데 무정형의 soft segment가 중합체에 탄성을 주며, 결정성의 hard segment가 공유결합성 가교결합이 없이도 polymer 사슬간에 결정화하여 열적으로 가역적인 연결점(tie-point)으로 작용하게 된다. soft와 hard segment의 상대적인 양을 적당히 조절함으로써 비교적 유연한 탄성중합체로부터 내충격성 플라스틱까지 다양하게 얻을 수 있는데 제 3의 에스테르를 첨가시켜서 강도, 내굴곡성, 내유성 등도 조절할 수 있다.

합성은 전형적인 2단계 용용축합중합법에 의하는데 아래와 같은 경로를 거친다¹².

1 단계(에스테르교환반응)



2단계(축합중합반응)

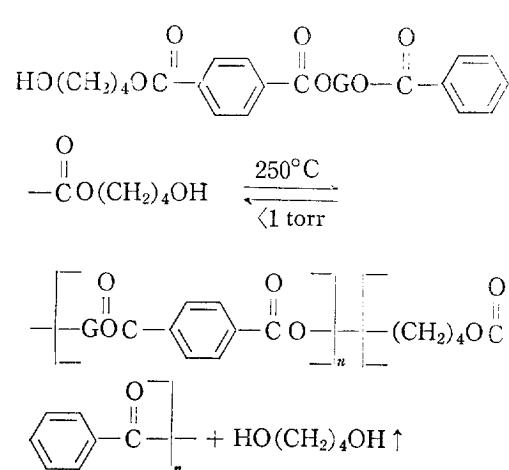
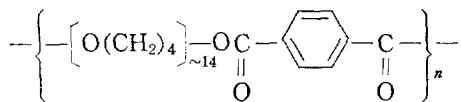


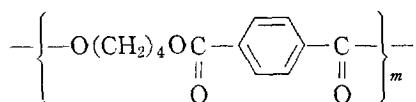
Table III. Typical Properties of Kraton G.

Property	GX-7820 (black)	GX-7050 (clear)
Hardness, Shore A	85	52
Specific gravity	1.16	0.907
Tensile strength at break, psi		
At 23°C	1,700~2,200	1,400~1,700
70°C	900	—
Flexural modulus, psi at 23°C	15,500	700

처음에 1기압, 200°C 상태서 titanate 등의 애스테르교환반응 촉매를 사용 dimethyl terephthalate의 짧은 사슬과 긴 사슬의 glycol 과의 애스테르교환반응에 의한 prepolymer를 얻는데, glycol로는 이외에도 polyethylene ether glycol, poly-1,2-propylene ether glycol 등이 사용될 수 있다. 다음 단계의 축중합반응은 꽤 높은 온도와 끈임이 필요한데 반응추진력은 역시 polymer melt로 부터 1,4-butanediol을 어떻게 효과적으로 제거하느냐에 달려있다. 화학양론상 tetramethylene terephthalate (4GT)의 비교적 긴 사슬의 형성이 유리하므로, 얻어지는 축합물은 결정성인 4GT로 이루어진 hard segment와 무정형의 고무상 polyalkylene ether terephthalate로 이루어진 soft segment가 다음과 같은 상태로 배열된 polymer가 된다.



PTMEGT (polytetramethylene-ether terephthalate)
soft segment (Mw 1132)



tetramethylene terephthalate
hard segment (Mw 220)

반응정도는 반응물을 교반하는데 필요한 동력을 축정하여 추적할 수 있는데 보통 90분 정도면 반응이 평형에 달하게 된다.

2상 상태의 구조는 DSC 측정에 의해 확인할 수 있으며 42%의 PTMEGT soft segment와 58%의 4GT hard segment로 이루어진 55Shore D copolyester의 경우는 -50°C 부근서의 무정형상에 해당하는 glass 전이온도와 200°C 정도서의 결정부분의 용융에 의한 뚜렷한 녹는점을 나타내고 있다. 이와같이 낮은 glass 전이온도와 높은 녹는점을 갖고 있으므로 사용가능온도범위가 예외적으로 넓게 된다. 4GT hard segment를 30%이하로 포함하는 copolyester는 비교적 낮은 강도를 가지는데 특히 고온에서는 이런 현상이

현저하다. 실제 PTMEGT soft segment의 homopolymer 자체는 유동성이 큰 부드러운 gum 상태로 존재한다.

현재 시판되고 있는 것으로는 4055 (92 Shore A), 5555(55 Shore D), 그리고 6355 (63 Shore D)의 세종류가 있는데 이들은 각각 Table IV 와 같은 성질을 갖고 있다⁸. Table에서 볼 수 있듯이 모두 다 solenoid brittle point 가 -94°C 이하이며 유연한 폴리머 일수록저온 유연성이 훌륭하여 내충격성이 좋아 저온용 제품으로 적합한 것을 알 수 있다.

"Hytrel"류는 고온서의 물성도 훌륭하여 175°에서 잠시 방치되었던 55 Shore D copolyester는 거의 2,000정도의 인장강도를 유지하며, 크리이프에 대한 온도의 효과도 아주 좋은 것으로 알려져 있다. 결국 사용온도범위가 -55°~150°C 가 될 수 있게 된다. 특히 55~60 %의 4GT hard segment를 포함하는 (55D에 해당)것이 가장 좋은 성능을 나타내는 것으로 되어 있다. 고온서의 물성이 좋기는 하나 안정화되지 않은 "Hytrel"은 고온상태서 산화분해되기가 쉬운데 이는 phenol 류나 방향족 amine 류의 적당한 산화방지제를 사용하여 막을 수 있는데, 특히 몇몇 안정제들에 의해서는 사용기간이 4~5배나 길어 진다.

고무나 플라스틱제품들에 대해서는(특히 고온상태서) 일반용매와 유류에 의한 영향이 치명적인데 "Hytrel"류는 대개의 용매, 유류에 대해 잘 견딘다. 즉 비교가 가능한 가소된 나일론 11이나 thermoplastic polyurethane 같은 물질은 주어진 조건 (ASTM No. 1 oil / 150°C)서 1주일내로 파괴되기 시작하는데 반해 "Hytrel"은 3주일가량 견디었다.

"Hytrel"류는 고무제품들이 많이 접하게 되는 조건들(즉 물, 증기, 곰팡이 등의 미생물, 오존, 빛 등에의 노출)에 잘 견디며 특히 잘 안정화된 "Hytrel"의 경우는 옥외에서 2년간이나 외기에 방치해 놓았는데도 원래의 인장강도의 70%를 유지하는등으로 내후성이 좋다. 내수성은 원래 훌륭하나 polycarbodiimide 안정제의 사용에 의해 크게 증가된다. 즉 55Shore D를 100°C에서

Table IV. Typical Mechanical Properties of Thermoplastic Copolyesters

	4055	Hytrell 5555	6355
Hardness, Shore	92A	55D	63D
Tensile Strength (psi)	5,900	6,400	5,800
Elongation at Break (%)	800	700	500
Tension Set at 100% Strain (%)	18	38	—
Flex Cut-Growth Resistance, * (Ross)	>3×10 ⁵	>3×10 ⁵	—
Tear Strength, split (lb/in.)	170	200	—
Tear Strength, (lb/in.) ASTM D624,			
Die C	700	900	850
Die B	631	935	1,055
Compression Set at 25% Defl, 158F (%)	60†	46†	—
Abrasion Resistance, § (mg/1,000cy)	100	64	160
Specific Gravity	1.17	1.20	1.20
Solenoid Brittle Point (F)	<-94	<-94	<-94
Resilience, Bashore (%)	62	53	—
Flexural Modulus (psi)	7,000	30,000	50,000
Stress at			
1% strain**	100	225	380
3%	320	630	950
5%	480	1,000	1,350
10%	650	1,450	1,965

*Cycles to 100% cut growth.

†Lower values are obtainable on annealed material.

§ASTM 1044, H-18 wheel, 1,000gm load.

**ASTM D638, head speed 1 ipm.

물에 담근 상태로 6개월간 방치해 둔 후에도 원래 신장률의 98 %를 인장강도의 64 %를 유지하였다.

용도를 보면 내한성과 유연성이 좋으므로 눈자동차의 케이드 등 저온용제품으로 활용하여, 내약품성이 좋아서 연료탱크등의 산업용 용기, 여러 종류의 자동차용 부품등으로 적합하다. 또 epoxy 수지나 polyvinyl chloride 등의 다른 polymer와 혼합하여서도 사용될 수 있다. 칩(chip)과 분말상태로 공급되며 가격은 thermoplastic urethane과 비슷하여 침형이 \$ 3.08~3.63 /kg 정도이며, 분말형은 이보다 \$ 0.55 /kg 가량 비싸다. 아주 최근에 72D 경도를 가진 새로운 종류가 개발되었다고 한다.

2.3. Olefin 계 TPE

Thermoplastic olefin elastomer (TPO)는 PV

C 같은 값이 산 물질과 urethane 같은 비싼 물질사이의 가격범위를 메워주고 있는데 생산회사로는 Uniroyal, B. F. Goodrich Chemical, DuPont, Exxon Chemical, Hercules 등이 있으며 제품의 경도는 54A~96A 정도인 것으로 알려져 있다.

일반 목적용 뿐아니라 몇몇 특수 목적용 제품도 개발되어 있는데 대부분이 질기고, 가공이 쉬우며, 염색성, 내열성, 내한성, 내충격성등이 좋다. 특수 목적용 제품으로는 난연류와 반도체류를 들 수 있는데 첨가제를 사용하여 UL94 시험에서 V-O rating을 얻을 수 있었으며, 특수한 전도성을 갖는 카아본블랙을 사용하여 반도체성을 지니는 제품을 얻을 수 있다. 여러종류의 성형방법에 의해 가공될 수 있으며 가격은 \$ 1.10~1.54 /kg 수준인데 대부분이 \$ 1.10 /kg 근

쳐라고 한다.

2.3.1. "TPR"^{8,14}

Uniroyal Chemical Co.에 의해 1971년 초에 개발되어 1972년 가을경에 시판된 polyolefin block copolymer elastomer인데 TPE의 여러 특성을 갖고 있으며 일반적인 성형방법에 의해 가공이 가능하다. TPR 1,000과 1,900이 수년전부터 시판되고 있으며 TPR 2,300, 2,000, 1,600이 근래 개발되어 있다. TPR 1,000과 1,900의 물성이 Table V에 주어져 있다. TPR 1,900은 1,000과 거의 비슷하나 성형제작보다는 압출제작에 적합하도록 개발된 점이 다르다. 비중은 0.88로 대개의 고무나 플라스틱제품보다 가벼우며 65~92Shore A의 경도를 갖는다. TPR 1,600은 Shore A 경도가 65로서 가장 고무상태에 가까우며 가장 낮은 compression set를 가진다. TPR 1,900은 거의 플라스틱에 가까우며 가장 큰 신장강도, 탄성율을 가진다. TPR 2,000과 2,300은 일반 용도 TPE이며 1,900과 1,600의 중간성질을 갖는다. 즉 고무와 플라스틱 성질을 적당히 갖고 있어 내마모성과 탄성이 좋다. 이들 모든 TPR 종류는 서로 어떠한 비율로도 섞이므로 배합에 의해 적당한 중간 경도나 물성을 가진 물질이 얻어질 수 있다.

이들의 일반적인 특성은 내구성, 내약품성, 염색성, 전기적성질이 좋으며 -50°C까지 유연한 상태를 유지하고 -70°C까지 파괴되지 않는 등 저온물성이 좋다. 대부분의 열가소성플라스틱에 반하여 150°C 정도의 고온에서도 물리적성질 특히 경도를 유지하며 사용가능온도는 -50°~150°C 사이가 된다.

이들의 성질을 자세히 살펴보면 열적인 성질 경우 온도가 증가함에 따라 정도등의 물리적성질이 감소하나 열가소성플라스틱이나 다른 TPE 보다 매우 높은 온도까지 잘 견딘다. 즉 모든 TPR류에 있어, 150°C서의 경도는 상온치의 80%를 유지하며, 150°C서 100% 신장시에 인장강도와 인장율이 상온치의 약 반을 유지하고 탄성회복성 역시 많은 정도가 유지된다. 저온의 경우도 TPR 1,900을 제외한 나머지는 -50°C까지 유연성을 잃지 않는다. 차색성은

Table V. Typical Properties of Thermoplastic Polyolefin Elastomers

	TPR Grade	
	1000	1900
Hardness, Shore A		
at 72 F	74	94
at 150 F	67	89
at 300 F	58	84
Specific Gravity	0.88	0.90
Tensile Strength (psi)	1,000~1,200	1,500~1,700
Elongation(%)	200~250	350~400
Flexural Modulus (psi)	1,800~2,500	12,000~14,000
Abrasion Resistance,		
Tabor H-18 (gm/1.000rev)	0.70	0.40
Tensile Str Retention(%)		
140 hr at 158 F	100	100
70hr at 258 F	110	105
Dielectric Constant		
at 60 Hz	2.65	
Dielectric Strength		
1/16 in. thk (V/mil)	400~800	
Dissipation Factor		
at 60Hz	0.0025	
Volume Resistivity (V/mil)	>10 ¹⁴	
Arc Resistance (sec)	>120	

현재 많이 사용되고 있는 polyolefin etch 방법을 사용 전처리된 경우에 페인트의 접착성이 좋으며 염색성 역시 소량의 염료와도 균일하게 잘 섞여 좋다고 한다. 내염성을 보면 모든 TPR류의 연소속도는 1 inch/min 정도로 자동차용품의 제한인 4 inch/min 보다 훨씬 적은 수치를 나타내어 자기소화성(self-extinguishing)까지는 없으나 충분한 정도로 내염성이 있으며 현재 자기소화성이 있는 TPR을 개발중이라 한다. 또 연소 중 매연 방출량도 기준보다 훨씬 적은데 ABS, PVC, SBR 등에 비교하여도 굉장히 적은량이 나온다. 내약품성을 보면 무기 산, 염기, 물등에 잘 견디며, 극성 유기 용매, 즉 케톤, 알코올, 알데히드, 에스테르, 카르복시산등의 산소를 포함한 탄화수소나, 아민, 아미드등의 질소를 포함한 탄화수소에도 잘 견딘다. 치방죽이나 방향족 탄화수소를 포함하는 대개의 비극성 유기용

매에는 잘 팽윤되는데 특히 경도가 낮은 TPR에 대해서는 팽윤정도가 더욱 현저해진다. 전기적 성질은 절연내력과 부피저항률이 큰데, 이로 미루어 절연성이 큰 것을 알 수 있다. 즉 동력선이나 통신용 케이블에서의 절연효과를 생각할 때 고무류나 비닐류보다 좋은데, 이는 비닐의 유전 상수가 6인데 비해 TPR은 2.65인 것을 보아도 알 수 있다. 현재 절연용으로 많이 사용되는 crosslinked polyethylene과 비교될 정도의 성질을 갖고 있다.

용도를 살펴보면 일반적으로 고무 또는 고무상의 플라스틱성질이 필요한 모든 부문에 사용될 수 있으며, 공정성이 좋고 경제성이 좋아서 neoprene, SBR, EPDM 등의 합성고무를 점차 대체해가고 있다. 즉 TPR의 압출성형시 성형 속도가 3배 빨라지고, 배합이나 가황이 필요없어서 가격이 20%나 싸져 전기절연 용품인 경우 1980년까지 기존 열경화성 합성고무 제품을 20~30% 가량 대체하게 되리라는 전망이다. 현재 가장 큰 용도는 전선이나 케이블의 피복용인데 생산된 제품들은 신축성이 좋고, 열에 의한 뒤틀림이 없으며 절연성, 저온과 고온에서의 유연성이 특히 좋다고 한다. 또 다른 중요한 용도는 운동구, 연장기구, 운전대, 자전거 핸들등의 손잡이용인데 많은 회사에 의해 여러 제품들이 개발되고 있다. 이외에도 완구용품 캐리더성형에 의한 가구용품, 자동차용품, 가정용품등의 많은 용도가 있으며 군수품, 테이프류로도 개발되고 있다. 가격은 \$1.5/kg 정도이며 흑색과 염색이 되지 않은 두 상태의 펠렛으로 공급되고 있다. 특별한 용도의 TPR 1622, 1922 등도 개발되어 있다.

2. 3. 2. "Somel"^{15,16,17}

DuPont 사에 의해 최근 (1975년)에 개발된 에틸렌과 프로필렌으로 이루어진 새로운 polyolefin 계 물질로서 301G, 401T, 402T의 세종류가 시판되고 있다. 이들의 물성이 Table VII에 주어져 있다. 301G는 비중이 1.02인 일반용수지이며 Table에서 볼 수 있듯이 230%의 신장율, 33,000 psi의 굴곡율, -60°C 이하의 파괴온도를 갖고 있다. 가격은 약 \$ 1.10 /kg이다. kg 당

4센트가 더 비싼 401T는 무척 질기고 비교적 큰인장강도를 갖고 있으며 비중은 역시 1.02이다. 세종 가장 비싼 402T는 비중이 0.89, 595%의 신장율을 가지고 있으며 가격은 \$ 1.36 /kg 정도로 착색도 가능하다. 세종류 다 사용온도범위가 -50°C부터 120°C 정도이며 인장강도와 내충격성이 좋다. 많은 종류의 기체, 용매등에 잘 견디나 염소화화합물과 유류, 방향족 탄화수소 등에는 팽윤이 일어나 파괴되기 때문에 접촉사용은 피하는 것이 좋다고 한다.

대부분의 경질 플라스틱의 대용품으로 사용될 수 있다. 301G, 401T는 흑색상태로 402T는 백색상태로 공급되는데 앞의 둘은 훌륭한 내광성과 내후성을 갖고 있다. "Somel" TPE는 즉시 가공될 수 있는 상태로 판매되고 있으며 스크래이 재분쇄되어 재생될 수 있으므로 손실이 거의 없고, 이렇게 재가공된 물질도 원래의 물질과 거의 동일한 성질을 갖는다.

2. 3. 3 "Telcar"^{3,10}

B. F. Goodrich Chemical 사에 의해 1974년 경에 개발되었으며 원래 자동차용품으로 개발되었으나 직물도료용, 미끄럼방지용 마루바닥 덮개 등의 가정용품으로 많이 쓰이고 있다. TR100과 TR400의 2종이 있는데 TR100은 비중이 0.89, 경도가 45 Shore D이고, TR400은 비중이 1.00, 경도가 90 ShoreA이며, 두종류다 내후성이 아주 좋아 사용가능온도 범위가 -20°C ~ 120°C 정도이다. 이들의 성질이 Table VII에 다른 올레핀계 TPE와 비교되어 주어져 있다.

2. 3. 4 "Pro-Fax"³

1974년 Hercules 사에 의해 개발된 제품으로 내충격성이 좋으며 영하의 기온에서도 유연성을 잃지 않고 웬만한 고온에서도 경도를 유지한다. 용도로는 완충기, 핸들을 비롯한 많은 자동차용부품을 들 수 있으며 물성은 Table VII에 주어져 있다. Exxon Chemicals에 의해 74년경 개발된 "TPV" 역시 자동차 외부용품으로 많이 사용되고 있는데 30~45D의 경도를, 비중은 0.9~1.05이며 -40°C 까지도 충격에 잘견딘다. 역시 Exxon Chemicals에 의해 최근에 개발된 "Vistaflex"³가 있는데 Table VII에 주어진 물성외에 인

Table VI. Typical properties of Somel thermoplastic elastomers

Property	ASTM method	301 G	401 T	402 T
Tensile properties ^a	D412			
Tensile strength				
1000psi (MPa)				
-20F (244K)		3.8(26.2)	6.32(43.5)	4.87(33.66)
73F (296K)		1.66(11.4)	3.16(21.8)	4.46(30.8)
158F (343K)		0.95(6.6)	1.09(7.5)	0.87(6.0)
Tensile at 100% elongation ^b ,				
1000psi (MPa)		1.55(10.7)	2.04(14.1)	1.99(13.7)
Elongation at break, %				
-20F (244K)		45	135	10
73F (296K)		230	390	595
Other mechanical properties				
Flexural modulus,				
1000psi (MPa)	D790 B			
-20F (244K)		118(813)	127(876)	175(1207)
73F (296K)		33(228)	43(296)	56(386)
158F (343K)		13(90)	13(90)	16(110)
Stiffness in flexure ^b ,				
1000psi (MPa)	D747	18(124)	27(186)	38(262)
Die C tear ^{a,b} , lb/in. (N/m)	D624	500(87, 500)	750(131, 250)	650(113, 750)
Izod impact (notched) ^c	D256	NB ^f	NB ^f	NB ^f
Physical properties				
Specific gravity	D792	1.02	1.02	0.89
Hardness, durometer D	D2240	40	50	50
Water absorption, % ^d	D570	0.07	0.04	0.03
Mold shrinkage ^e ,				
mil/in. (mm/in.)				
Flow direction		10(0.25)	8(0.2)	2(0.05)
Transverse to flow		5(0.13)	5(0.13)	2(0.05)
Thermal conductivity,				
Btu·ft/hr·sq ft·F (W/m·K)		2.2 (3.8)	2.2 (3.8)	1.7 (2.9)
Coefficient of linear				
thermal expansion, in./in. /F(m/m/K)	D696	5.5×10^{-5} (9.9×10^{-5})	7.2×10^{-5} (13×10^{-5})	5.5×10^{-5} (9.9×10^{-5})
Brittleness temperature, F(K)	D746	$<-76(<213)$	$<-76(<213)$	$<-76(<213)$
Flammability (class)	UL94	HB	HB	HB
Oxygen index, %	D2863	20.2	19.8	17.3

^a 2 in. (50mm)/min. ^b At 73 F (296 K). ^c At -40F (233 K) ^d In 24hr. ^e 0.125 in. (3.2mm) thickness.

^f No break.

장강도와 신장율이 크며 성형시 유동성이 좋다
는 것만이 알려져 있을 뿐이다.

2.4 그 외의 TPE

2.4.1 "ET"⁸

Table VII. Properties of Olefinic Thermoplastic Elastomers

Property	Olefins					
	TPR	Telcar	Somel	TPV	Vistaflex	Pro-Fax
Hardness, durometer	67A-92A	54A-95A (55D)	40D-50D	30D-45D	50A-90A	96A (48D)
Specific gravity	0.88	0.84-0.93	0.89-1.02	0.9-1.05	0.89-1.07	0.89
Ten str, 1000psi (MPa)	0.65-1.85 (4.5-12.8)	0.65-2.6 (4.5-17.9)	1.66-4.46 (11.4-30.8)	0.9-1.2 (6.2-8.3)	0.7-2.3 (4.8-15.9)	1.6 (11)
Elongation, %	150-230	70-1000	230-595	195-350	170-570	500
Modulus, 1000psi (MPa)						
At 100% elongation	0.5-1.85 (3.4-12.8)	0.2-1.8 (1.4-12.4)	—	0.65-0.9 (4.5-6.2)	—	1.4 (9.5)
At 300% elongation	—	0.2-0.7 (1.4-4.8)	—	—	—	—
Tear str, lb/in. (10 ³ N/m)	—	110-635 (19-111)	500-750 (87.5-131.3)	250-350 (43.8-61.3)	—	566 (99)
Bashore resilience, %	45-50	—	—	—	—	—
Flexural modulus, 1000psi (MPa)						
At -20F (244K)	—	3.7-162 (26-1117)	118-175 (813-1207)	60-96 (414-662)	—	150 (1041)
At 73F (296K)	1.5-2.0 (10-138)	2.4-53.6 (17-370)	33-56 (228-386)	15-28 (103-193)	3.4-23.8 (23-164)	50 (345)
At 160F (344K)	—	5.8-22.6 (40-156)	13-16 (90-110)	5-10 (34-69)	—	26 (179)
Impact str, ft-lb/in. (J/m)	—	—	NB	NB	—	NB
Compression set, %	45-70	59-92	—	—	—	78
Brittleness temp, F (K)	—	-72~-112 (215-193)	-76 (213)	—	—	—
Vicat softening temp, F (K)	—	86-196 (303-364)	—	—	—	—

*NB : No break at -30°C

1970년 Allied Chemical corp.에 의해 개발되었으며. HDPE이나 LDPE에 폐놀수지를 사용 butyl rubber를 그라프트시켜 얻는다. Polyethylene보다 더욱 질기고 탄력성이 좋은 butyl rubber에 의해 많은 성질이 보강되는데 잘 알려진 바와 같이 단순한 혼합보다는 그라프트시킨 것이 더 효과가 크다. ET의 성질이 HDPE, LDPE와 비교되어 Table VII에 주어져 있다. HDP E는 가장 충격강도가 낮으나 butyl rubber 가 50% 그라프트된 물질은 강도가 6배정도로 증

가된다. H1100은 특히 명확한 항복점이 없어서 고무류로서의 사용에 커다란 장점이 된다.

많은 용도가 개발되고 있으나, 유연성이 좋고 분해가 잘 안된다는 것을 고려할 때 호오스나 튜우브용으로 가장 적합한데 urethane이나 poly ester보다는 사용가능압력이 낮은 편이다. 충전제를 사용했을때 부피저항률이 100 ohm-cm이하가 되므로 정전기적성질이 중요한 곳에도 적절하게 사용될 수 있다. ET의 단점은 색을 띈다는 것인데, 고무의 양이 증가할수록 연한 갈색

Table VIII. Typical Properties of Butyl-Grafted Polyethylene Elastomers and HD and LD Polyethylenes

	H 3100	L 3100	Elastomer H 1100	L 1100	LD	Polyethylene HD
Density (gm/cc)	0.944	0.920	0.939	0.923	0.919	0.950
Hardness, Shore D	55	40	38	30	—	68
Ultimate Tensile Strength (psi)	3,500	2,400	2,400	2,000	2,700	2,215
Tensile Yield Strength (psi)	1,950	900	750	500	1,250	2,160
Ultimate Elongation (%)	500	440	450	500	560	450
Modulus (psi)	59,000	13,000	6,500	4,500	25,000	110,000
Tensile Set (%)						
after 100% stretch	62	15	28	6	46	86
after 200% stretch	125	72	56	31	—	175
Tensile Impact Strength (ft-lb/sq in)	440	400	500	460	390	80
Dielectric Strength (V/mil)	803	736	737	629	550	550
Dielectric Constant						
at 60Hz	2.32	2.26	2.34	2.31	2.30	2.35
at 10 ³ Hz	2.31	2.24	2.32	2.29	2.30	2.33
Dissipation Factor						
at 60	0.0025	0.0027	0.0054	0.0058	0.0002	0.00018
at 10 ³ Hz	0.0029	0.0032	0.0061	0.0069	0.0069	0.0015
Volume Resistivity (ohm-cm)	1.1×10 ¹⁶	1.2×10 ¹⁷	1.58×10 ¹⁷	5.3×10 ¹⁶	2×10 ¹⁶	6×10 ¹⁶

으로부터 점점 진한 색을 띠게 된다. 또 변형에 대한 회복이 빠르지 못하다는 것도 또 다른 결점이 된다. 가격은 \$ 1.65/kg (74년 12월 현재) 선이다.

2. 4. 2 "Trans-Pip"⁸

Canada의 Polymer-Corp. Ltd에 의해 1963년에 개발된 합성 *trans*-1,4 polyipsorene TPE로서 밸라타고무의 성질과 거의 흡사하다. 처음에는 골프공등에 사용되는 밸라타고무를 대체하기 위해 개발되었으나, 열가소성플라스틱이나 열경화성고무의 어느 용도로도 다 사용될 수 있다.

몇 가지 물리적 성질을 살펴보면 비중이 0.95, 인장강도가 4,700 psi, 굴곡률이 28,000 psi, 선장률이 500%며, Shore C 경도가 74이다.

용도로는 정형외과 분야가 특이한데 약간의 가열에 의해 연화되어 적당한 형을 만든 후 잠시 후면 고화되어서 훌륭한 부목이나 지지대역 할을 할 수 있다. 또 의수, 의족등의 연결부나 운동용 보호장치로 사용될 수 있는데 충진제와 배합하여 형을 만든 후 약 10분후에 고화될 수 있도록

할 수 있다. 열에 약하여 화염에 노출시키거나, 가열을 하면 쉽게 불타게 되므로 45°C 이상에서의 계속적인 사용은 피하는 것이 좋으며, 방향족용매와 염소화화합물에 잘 녹아난다. 순수한 "Trans-Pip" 수지는 \$ 7.00/kg에 달하나 광물섬유등에 의해 충진될 수 있으므로 가격을 적당히 낮출 수 있다.

이외에 polyvinyl chloride와 nitrile로 이루어진 "Uniroyal TPR 3700"이 Uniroyal 사에 의해 개발되어 있는데 이 물질은 올레핀에 결여되어 있는 내유성이 훌륭하며 가격은 \$ 1.70/kg 선이라고 한다.

3. 제작과 가공³

TPR는 사출성형, 압출성형을 비롯하여 볼로우성형, 진공성형, 밸포성형등의 거의 모든 열가소성플라스틱 가공법에 의해 제품화될 수 있다.

3. 1. 사출성형

TPO는 점도가 아주 높아서 다른 열가소성

플라스틱들만큼 유동성이 크지 못한데다가 온도에 대한 영향도 적어 온도를 증가시켜도 유동성은 크게 변화되지 않는다. 대부분의 기존 사출성형기에 의해 가공될 수 있다. 스크류는 L/D (length/diameter) 비가 16 : 1~24 : 1, 압축비가 2 : 1~3 : 1이 되는 것이 좋으며 노즐의 길이는 가능한 짧아야 하고 또 온도조절이 가능해야 한다. 성형조건에 있어 최적온도 profile은 전부에서 190 °C로부터 후부의 220 °C까지 변하여 가며. 대부분의 경우 금형온도는 25 °C에서 55 °C 정도이다. 높은 사출압력과 빠른 사출속도가 요구되며 사출주기는 다른 열가소성플라스틱에 비해 약간 빠른 정도이다. 금형설계시에는 키다란 수축을 고려하여야 하며 런너와 스프루우의 길이는 가능한 짧은 것이 좋다. 특히 core에 있어서는 성형품의 이탈을 손쉽게 하기 위해서 vapor-honed mold finish 가권해진다. Core 냉각은 필수적이며 모든 기계는 가공시 vent 되어야한다.

Styrene 류 TPE는 hot 런너, insulated 런너 또는 일반형의 런너를 가진 two-plate 또는 multiplate mold에 의해 가공될 수 있다. 사출압력은 넓은 범위로 변할 수 있는데 가장 좋은 결과는 cavity를 채우는데 필요한 최소한의 압력이 사용되었을때 얻어진다. 실린더 온도는 150°~220 °C 범위이며. 표면 마찰이 크고 재료가 고무상의 성질을 갖기 때문에 ejection과 스프루우 pulling에 있어 특별한 문제를 야기한다. 성형품의 이탈을 돋는에는 honed cavity surface 또는 teflon coating을 사용하는 것이 좋다.

Copolyester의 사출성형에 있어서는 성형품의 크기가 넓게 변할 수 있으며 사출기도 기계상의 아무런 변화없이 표준형의 열가소성수지용 사출성형기가 쓰일 수 있다. 특히 gradual transition이 되는 일반용 polyethylene-type 기계가 잘 작용한다. 이 재료는 용융안정도가 좋고 용융점도가 낮기 때문에 넓은 온도범위의 성형조건이 가능하다. 금형 냉각제의 온도는 5 °~60 °C로 변할 수 있으며. 평균 30~45초인 성형주기는 낮은 금형온도서는 줄여질 수 있다. 성형품의 수축정도는 가능한 낮은 금형온도를 유지함으로써

극소화 할 수 있다. 간단한 성형품을 위한 성형압력은 6,000~14,000 psi로 비교적 낮다.

3.2 압출성형등의 방법

올레핀류는 용융온도가 210 °~250 °C 사이이며 barrel 길이와 diameter 비가 16 : 1~24 : 1 사이인 압출기를 사용 가공될 수 있다. 압축비는 2.5~3.5 사이며 시이트, 뷰브, profile, cross head die를 사용하여 압출될 수 있으며 동일한 유동압력을 얻기 위하여 die는 유선형이라야 한다. 이렇게 함으로써 표면의 질이 좋은 훌륭한 제품을 얻을 수 있다. Copolyester는 대개의 기본적인 스크류에 의해 압출성형될 수 있는데 polyethylene 용이 좋다. L/D비는 18 : 1~30 : 1 사이로서 넓게 변할 수 있으며, 적어도 25%의 transition 부분이 필요하다. TPE가 가공성에 있어 매우 훌륭하므로 많은 다른 방법이 사용될 수 있는데 olefin 류는 진공밸포, 블로우 성형될 수 있으며. copolyester는 분말형 재료를 사용하여 회전성형도 절되는 데 더욱 미세한 분말을 사용하면 유동침지법 (fluidized bed coating)에 의해서 가공될 수 있다. 필름이나 시이트로 열성형, 진공성형 될 수 있으며 용융 casting, funnel coating도 가능하다. 참고로 Table IX에 “TPR”의 사출성형, 압출성형, 캘린더가공에서의 가공조건을 나타내었다¹⁴.

3.3 접합과 기계적 가공

TPO를 접합시키는데는 열봉합(sealing)이 좋다고 하며 epoxy, urethane, chloroprene 접착제를 사용하여 적당한 강도를 가진 접합이 이루어 질 수 있다. Copolyester 경우는 열접합이 좋은데, 접착제를 사용할 때는 용매에 대한 내성이 훌륭한 것을 고려하여 아주 강한 접착제를 써야 하는데 기폭제(primer)도 필요하다. 기계적인 가공에 있어 copolyester는 urethane과 비슷하여, 구멍뚫기, 갈기, 깍기 등의 선반가공이 가능한 데, 가공시에 비틀어짐으로 인한 오차를 줄이기 위해서는 가공물이 특히 잘 지지되어야 한다. 선명한 절단 면을 얻는 것과 부스러기(chip)의 처리가 매우 중요하다.

3.4 설계

사출성형의 설계에 있어서는 모든 TPE가 보

Table IX. Typical Processing Conditions for TPR Thermoplastic Elastomer

INJECTION MOLDING	
Barrel Temperatures	
Rear	190-210°C
Front	205-220°C
Nozzle	205-220°C
Mold Temperature	r. t. -95°C
Injection Pressure	10,000-19,000psi
Back Pressure	100-300psi
Injection Speed	Relatively Fast
EXTRUSION	
Profile-Throat	Cool
Real	190°C
Center	205°C
Head	215°C
Die	215-230°C
Stock Temperature	215-230°C
CALENDERING	
Rolls-Top	175°C
Center	155°C
Bottom	135°C
Stock Temperature	175°C

통의 열가소성재료들보다 큰 수축률을 갖는다는 것을 염두에 두어야 한다. TPO에 있어 최소성형품의 두께는 성형품의 모양에 의해 결정되며 소형품에 대해 0.76 mm, 적당히 큰 중형품에 대해 2.54 mm 정도가 된다. 성형품의 이탈을 쉽게 하기 위해서 약간 풍족한 draft와 tapers가 권해진다. Rib는 될수 있으면 사용하지 않는 것이 좋으나 꼭 사용해야 할 경우는 재료가 움직이는 방향쪽으로 설계되어야 한다. Sink 흔적을 줄이는 데는 단면을 가능한 얇게 유지하는 것이 좋다. Copolyester 류는 복잡한 성형품으로도 잘 제조될 수 있으며 성형수축률은 작아서 1~1.5 % 이내다. 보통은 사용되지 않지만 insert 도 사용될 수 있다.

4. 결론

이런 TPE의 급격한 발전으로 유기재료분야, 특히 고무분야에 있어서 TPE가 차지할 수 있는 위치는 확고한 것이며 앞으로 그 용도개발에 있어서 많은 가능성을 내포하고 있음을 말

해준다. 돌이켜 볼때 열가소성 주지의 좋은 가공성과 고무의 특수한 탄성체로서의 성질을 생각한다면 TPE의 이러한 발전은 뒤늦은 감이 있다. 각국의 화학회사들은 제각기 자기들에게 속해 있는 종합체와 중합체 기술을 활용하여 새로운 TPE를 개발하고 있는데 이런 점은 TPE가 그 화학구조상으로 볼 때 무한정한 가능성을 내포하고 있음을 말하는 것이다. 가격면에서 저렴하며 현재 소유하고 있는 가공설비에 의하여 가공될 수 있고 성질면에서도 손색이 없는 새로운 유기재료는 시장에서 호평을 받을 수 밖에 없는 것이다.

앞으로 TPE의 발전은 더욱 가속화 될 것이며 그의 황금시대가 멀지 않으리라고 생각된다. 어떤 특수용도에 특별히 적합한 specialty TPE의 발전이 그 개발의 주요 theme 이 될 것이며 좀 더 다양화된 용도에 맞추어 구조가 design 된 TPE가 시장에 등장할 것이다.

본고가 정리된 후에 보니, 조금 서기 상조인 것 같은 감이 들었으며 좀 더 상세한 정보를 제공하여 드릴 수 없는 것을 크게 유감으로 생각하는 바이다.

5. 참고문헌

1. Morton Brown and William K. Witsiepe, *Rubber Age*, March, 35 (1972).
2. Robert Martino, *Modern Plastics International*, Dec, 50 (1974).
3. Alexander M. Houston, *Materials Engineering*, Dec, 47 (1975).
4. Lewis J. Fetter, *J. Elastoplastics*, 4, 34 (1972).
5. 노익삼, 화학과 공업의 진보, 12, 314 (1972).
6. Shell chemicals, *Technical Bulletin RBX/73/5*.
7. D. C. Allport and W. H. Janes, Ed., "Block Copolymers", p. 81, Halsted Press, New York-Toronto, (1973).
8. Stanley C. Wells, *J. Elastoplastics*, 5, 102 (1973).

9. *Modern Plastics International*, Aug, 34 (1973).
10. *Modern Plastics International*, April, 34 (1975).
11. *Plastics Engineering*, April, 65 (1976).
12. G. K. Hoeschele, *Polymer Engineering and Science*, 14, 848 (1974).
13. Norbert A. J. Platzer, Ed, "Advances in Chemistry Series 129," American Chemical Society, Washington, D.C., 1973, p. 39~60.
14. Harris L. Morris, *J. Elastoplastics*, 6, 121 (1974).
15. L. P. Smith, *Rubber Age*, Jan, 62 (1976).
16. *Materials Engineering*, Aug, 19 (1975).
17. *Modern Plastics International*, Jun, 44 (1975).



초고분자량 PE

초고분자량을 가진 PE이 엉덩이의 관절대용으로 많이 사용되고 있다. 그러나 이 고분자물질이 예고 없이 잘 부서지기 때문에 이것으로 만든 인조기관이 성능을 잃을 때가 종종 있게된다. 일반적인 성능시험에서는 불량성이 나타나지 않지만 환자로 부터 뽑아내어 검사를 하든지, 또는 인체에서와 비슷한 윤활제를 사용하여 모의시험을 할 때만 그 기능이 떨어짐을 알게된다. Lowell 대학에서 발견한 것은 기관의 제작과정에서 또 살균을 하기 위하여 방사선을 쪼일 때 고분자물질이 상당히 변한다는 것이다. 이 변화는 분자의 가교결합과 결합의 절단 등을 뜻한다. 기관이 부서지는 것은 고분자물질 속에 포함되어 있는 저분자량의 양에 크게 영향을 받으며, 이 현상은 관절과 비슷한 환경을 만들었을 때 더욱 두드러진다.

(*Chemtech*, Oct. 1976, p. 635)

유기용제를 사용한 염색

공해법 규가 점점 까다로워짐에 따라 유기용제를 사용하는 도막법기술로 부터 수용성도막, 분말 도막 또는 100% 교체 도막기술로 바뀌어 가고 있는 실정이다. 그나마 Martin Processing Co.에서는 재래식의 수용성염색가공방법을 대치하기 위하여 유기용매를 사용하는 섬유의 염색가공방법을 고안해내었다. 이 방법의 원리는 밀폐된 시설을 사용하여 용매를 정제하고 재사용하며 증발이나 새어나가는 것을 억제해 놓은 것이다. 이 공정의 장점은 장비치의 감소, 수질오염의 방지, 섬유의 가공시간을 단축한다는 것이다.

(*Chemtech*, Oct. 1976, p. 606)