

1969年 POLYMER

BLEND의 行路

〈技術資料〉

차례

● 緒 言

1. Polymer의 混合
2. Polymer의 相溶性
3. Polymer의 混合과 物理的性質
4. Polymer의 黃化速度 均衡論
5. 混合 Polymer의 應用例
6. 結 論

李 賢 五

〈仁荷工大 고무研究室〉

緒 言

오늘날 高分子科學은 自然界에서 營爲되고 있는 해야될 수 없는 天然高分子 物質을 거의 다 合成하여 天然物보다 여러 가지 方面으로 優秀한 物質을 얻기는 하였으나 理想에 가까운 物質을 얻기에는 아직도 먼 거리에 있는 것으로, 換言하면 物體가 있는 곳에는 그림자가 따른다는 式, 或은 長點이 있는 反面에는 短點이 반드시 따르게 마련이다.

즉 이 問題를 解決하기 爲하여 高分子科學이 지닌 使命이 重且大함을 強調하지 않을 수 없을 것이다.

그리하여 이 高分子科學의 發達에 의하여 꼬리를 물고 새로운 高分子物質이 合成되어 여러 方面에 巨한 用途에 使用되고 있는 것이다. 그래도 또한 그 用途에 대하여 좀더 좋은 性質의 Polymer가 希望되고 廣範圍한 用途에 대하여 單獨의 Monomer를 重合시켜서 얻은 Polymer는 반드시 滿足한 것이 얻어지지 않는 경우가 있다. 그렇기 때문에 共重合體나 Graft Polymer, Block Polymer 따위의 그 以上の Monomer를 組合시킨 Polymer가 考察되어 實用에 供給되게 되었다. 이것은 마치 金屬의 合金과 같이 2種 以上の Polymer을 混合하여 單獨으로 使用하므로 보다 좋은 性質의 高分子材料를 만들려는 생각에서 混合한 것이 Resin Alloy 이라고 부르고 있다.

一般的으로 굳고 抗張력이 큰 樹脂도 耐衝擊性이나 可撓性이 없기 때문에 振動이나 衝擊을 받는 部分에는

使用되지 못하기 때문에 이 것에 混和性이 있는 고무狀 物質을 加하여주면 衝擊에 견디어내는 物質을 얻게 된다. 또한 反對로 고무의 硬度, 抗張力, 耐摩耗性을 增加시키기 爲하여 少量의 樹脂를 加해 주어 製品의 性質을 向上시키는 方法도 考察되어 있다. 이와 같은 경우 Blend의 方法이 簡單하며 便利한 것이다. 또한 때로는 Blend 함으로서 樹脂의 加工性을 좋게 하는 일도 있다. 例로서 굳고 脆弱한 樹脂에 20Part 程度에 高무를 加해주면 高溫에 있어서 引裂強度가 크게되며 그 위에 加工溫度가 低下되면 Tubing이나 Calendering을 쉽게 할 수 있다. 특히 이와 같은 加工溫度를 低下시키는 것은 Polymer의 熱分解를 防止 할 수 있으며 製品製造에 重要な 것이다. 이 Idea는 接着劑나 塗料方面에서 2種 以上の Polymer를 混合하여 使用하고 있으나 高分子 材料 一般에 利用하는 생각도 나타나게 되었다.

現在에는 주로 Phenol Resin, 尿素樹脂 各種의 Vinyl 樹脂의 耐衝擊性을 良好케 하기 위하여 高무를 加해 준 다거나 또한 高무를 補強하기 爲하여 樹脂를 加해 주는 것이 行해지고 있을 뿐이다. 또한 고무工業에 있어서 2種 以上の 高무를 混合하여 耐油性 또는 耐候性의 모든 性質의 改善 또는 經濟的인 理由로부터 天然고무와 SBR, BR, CIR 따위의 여러 가지 合成고무의 混合이 行해지고 있는 것이다.

그러나 고무工業에 있어서 Blend의 技術的經驗은 오래고 그에 關한 技術蓄積은 豊富한 것이다. 이에 反하여 Plastic의 分野에서도 耐衝擊性의 向上과 其他 目的으로 所謂 Polymer Blend가 대단히 盛行되어 가고 있

어 이에 관한 現象論的 或은 熱力學的인 研究가 熱心히 展開되어 이미 그의 論議는 定形化 된 感이 있다. 이에 反하여 Elastomer Blend의 基礎的인 研究는 그의 技術的인 歷史가 甚대도 不拘하고 一面的으로 定性的이며 또한 單發的이며 그의 情報는 貧弱하다고 아니 할 수 없다. Elastomer Blend의 基礎的인 研究가 늦어진 理由는 Plastic의 경우에 比하여 黃化方式, 補強劑, 軟化劑 따위의 配合要因의 影響이 크기 때문이라고 생각 된다.

그 中에서도 黃化라는 Process는 Elastomer Blend를 熱可塑性에 있어서, Polymer Blend와 區別되는 最大 點이라고 생각된다.

그러나 Elastomer Blend가 얼마나 複雜한 要因을 가지고 있는 對象이라도 多種多樣的 合成고무의 進出이 華麗해진 오늘 날 Elastomer Blend에 관한 基礎研究의 充實化가 漸漸 더 要望되는 바이다. 따라서 Polymer Blend에 關하여 過去의 諸說을 Review한 뒤 Polymer Blend에 對한 今後의 進路의 方向을 探究코 저하는 바 입니다.

1. POLYMER의 混合

2種의 Polymer를 混合시킨다. 하드레도 오늘에는 組成이 다른 Polymer에 대하여서 만 생각하였을 뿐이었으나 最近 組成이 같은 것에 있어서도 立體構造가 다른 Polymer (Isotactic Polymer, Syndiotactic Polymer)가 合成되게 되어 이것 들을 混合하는 問題가 提起되고 있는 實情이라 하겠다.

同一組成의 Polymer는 相溶性이 있어 混合하기 쉬우나 組成이 다르던 混合되기 어려운 것으로 생각된다. <表 1>은 組成構造上으로 부터의 Polymer의 分類表를 들은것이다.

<表 1>

I) 單一組成 Polymer

i) 次元的

a) 鎖狀 Polymer

— AAAAAAAAA —

(纖維素, 天然고무, Poly Styrene, Poly Acryl nitrile, PVC, 6Nylon, Poly Ether)

b) 分枝 Polymer

(澱粉, 高壓 Poly Ethylene)

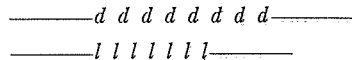
c) 架橋 Polymer

(石炭酸樹脂, 尿素樹脂, Glyphthalic Resin, 加黃고무)

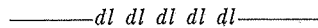
ii) 立體構造的

A) 立體特異性 Polymer

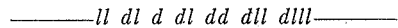
a) Isotactic Polymer



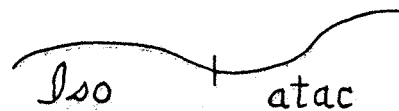
b) Syndiotactic Polymer



c) Atactic Polymer



d) 立體構造의 Graft 또는 Block Polymer



d—	l—
Iso	Atac
Iso	Syn
Syn	Atac

B) Cis trans Polymer

a) Cis Polymer (天然고무,)

b) Trans Polymer (Guttapercha,)

c) Cis-trans polymer (合成고무, 天然고무의 異性化시킨 것)

d) Cis-trans Polymer (Block 또는 Graft Polymer)

II) 共重合 Polymer

a) 不規則共重合 Polymer



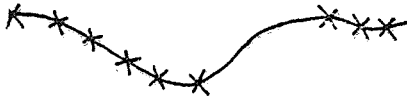
(Nitril 고무, SBR鹽化 Vinyl, 食酢酸 ViNyl의 共重合體 3種共重合體)

b) 規則共重合 Polymer



(Ethylene 無水 Maleic Acid 共重合體 (66Nylon Terylene, Polyester 따위는 (I)에 들어가는 경우가 많다)

c) Block 共重合體



d) Graft 共重合體



e) 2種 Polymer의 架橋 (Poly Ester Resin)

2種의 Polymer를 混合시킨다 하더라도 그의 方法도 많고 또한 混合된 Polymer가 서로 反應하는 事實도 생각되므로 單只 Polymer을 Blend 시킨다 하더라도 그의 機構는 大端히 複雜한 것이다.

2種 以上の Polymer을 混合시키기 때문에 相互 Polymer가 서로 잘 混合되는 것을 希望치 않을 수가 없다. <表 2>에 櫻田氏³⁾에 의하여 行하여진 Polymer의 共溶性의 표를 參考로 表示하였다.

〈표 2〉 高分子의 共溶性

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Potystyreen	1	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	I	I	
Poly methacrylic acid methyl	2	I		I	I	I	I	I	S	I	S	I	I	I	I	I	I	S
" Ethyl	3	I	I		S	I	I	I	I	I	S	I	I		S	I		S
" Normal propyl	4	I	I	S		S	S			I	S	I	I		S	I		S
" n-Butyl	5	I	I	I	S		S		I	I	S	I	I		S	I		S
" Isobutyl	6	I	I	I	S	S			I	I	S	I	I		S	I		I
poly Acrylic acid methy	7	I	I						S	I	S	I	I					I
Poly食酸酸 Vinyl	8	I	S	I	I	I	I	S		I	S	I	I	I			I	I
食酸酸 Cellulose	9	I	I	I	I	I	I	I	I		S	I	I					
窒酸 Cellulose	10	I	S	S	S	S	S	S	S	S					I			
Ethyl Cleulose	11	I	I	I	I	I	I	I	I	I			I					
Benzyl Cellulose	12	I	I	I	I	I	I	I	I	I		I						
P. V. C.	13	I						I	I									
Coumaron Resin	14	S	I	S	S	S	S				I							
Poly Isobutylene	15	I	I	I	I	I	I		I									I
天 然 고무	16	I	I					I	I							I		
鹽 化 고무	17	S	S	S	S	I												

[但] S : 共溶性 I : 非共溶性

여러가지 Polymre가 있으나 서로 서로가 잘 混合되는 것은 그리 많지 않으나 窒酸纖維素, Coumaron Resin, 鹽化고무는 相當히 優秀한 共溶性을 가지고 있으나 大部分의 Polymer는 2相으로 分離되는 것이다. 그러나 이러한 結果는 Polymer의 重合度 따위에 의하여 左右되기 때문에 <表-2>는 大體의 標準에 지나

지 못하는 것이나 또한 Polymer의 共溶性에 대하여는 Strain⁴⁾의 研究가 있다.

그러나 實際로 Polymer를 Blend시킬적에 Polymer 相互가 完 溶解되지 않더라도 어느程度 親和力이 있으면 機械的으로 混合되는 事實을 認定 할 수 있는 것이다. 또한 Polymer를 Roll 따위로서 機械的으로 Blend

시킬적에 機械力에 의하여 Polymer의 切斷이 일어나 Radical이 生成하여 再結合으로서 Block Polymer가 된다든지⁵ 6-Nylon 이나, 66-Nylon을 熔融시키어 混合시키면 兩者와의 사이에서 Ester 交換反應이 일어나서 共重合되게 되는 일도 있다.

결합상으로는 Polymer Blend시켜도 混合物이 처음에 使用된 Polymer의 單純한 混合이 아닌 경우도 종종 있는 것이다.

또한 Polymer의 重合工程에서 다른 Polymer를 添加하는 경우도 생각 할 수 있고 이러한 때에는 當然히 Graft Polymer가 얻어지는 것이다.

그렇기 때문에 Polymer를 Blend시켜도 Polymer 가 서로 溶解되고 均一히 溶解 될 경우와 單只 적은 粒子로서 混合되어 있을 경우와 Polymer 相互가 어느 程度 反應되는 경우를 생각 할 수 있다.

이러한 것은 Polymer의 性質, 混合의 方法에 의해서도 달라지는 것이다.

다음에 Blend의 方法을 列記하여 두고자 한다.

- 1) Bambury Mixer Roll 따위에 의한 석내림 또한 空氣中과 窒素中의 석내림으로 다른 것이 된다. 空氣中에서 석내림하면 Block polymer가 生成된다.
- 2) 押出機따위에 의하여 混合 또는 融合시킨다.
- 3) 粉末狀의 2種의 Polymer를 混合시킨다.
- 4) 粉末狀의 Polymer를 塊狀 Polymer에 석내림한다.
- 5) 粉末狀의 Polymer와 液狀 Polymer를 석내림한다.
- 6) 塊狀 Polymer와 液狀 Polymer를 석내림한다.
- 7) Latex狀으로서 2種의 Polymer를 混合시키고 凝固시킨다.
- 8) 溶劑를 使用하여 混合시킨다.
- 9) 加熱하여 Polymer를 混融시킨다.
- 10) 重合 또는 樹脂化의 工程下에서 다른 Polymer를 混和시키는 것 따위이다.

때로는 Block, Graft polymer가 生成된다. 實際에서는 個個의 材料의 性質, 設備, 用途, 加工方法, 經濟性 따위에 의하여 그의 方法이 選擇되기 때문이나 많은 경우에는 簡單한 1)의 方法이 活用되고 있는 實情이라 하겠다.

2. POLYMER의 相溶性

<表 2>에 나타낸 바와 같이 眞實로 2種의 Polymer가 서로서로 溶解되는 경우는 極히 적은 것이다.

그러나 Polymer 사이에 混合에 있어서는 分子量이 大端히 크기 때문에 2種의 粘度가 大端히 크고 Polymer

分子의 Macro Brown運動이 되기 어렵고 擴散速度가 大端히 느리기 때문에 결합上으로 二者 Polymer가 溶解 分散되어 있는 것 같이 보이는 것이 많다. 이러한 경우 共通溶劑를 加해주면 二相으로 分離되는 일이 있다.

이 것은 高分子 相互間의 極히 적은 溶解性이기 때문이라고 생각된다.

그런故로 實際 2가지의 Polymer를 Igr式 混合하여 200ml의 溶劑에 溶解시키고 그의 相分離의 狀態를 實驗한 結果를 보면 <表 3>과 같다

<表 3>

Na-But+SBR 30	Bengene	×
NaBut+SBR 30	Gasoline	×
Na-But+Pst ¹⁾	Benzene	×
NaBut+Pst ²⁾	"	×
Na-But+Ethyl Benzene		○
NR+SBR Ethyl benzene		×
NR+NR But	"	○
Bz Cell+Pst ¹⁾ Cyclohexan		×
Bz Cell+Pst ¹⁾ -Chloroform		×
N Cell+Ac Cell(56%) Aceton		○
N Cell+PVAC ¹⁾ Aceton		○
Ac Cell(56%)+Ac Cell(48%) Aceton		×
Ac Cell(56%)+PVAC ¹⁾ Aceton		×
PMA+PBMA Aceton		×
PMA+PMMA Aceton		×
PMMA+PBMA Aceton		×
PMMA+PVAC ²⁾ Aceton		×
PMMA+AC Cell(56%) Aceton		×
PVAC ¹⁾ +PBA Aceton		×
AC Cell(48%)+PVAC ²⁾ Aceton		×
PBA+PBMA Aceton		×

追而 : ○...均一系, ×...二相으로 分離 된다.

또한 잘 이야기 거리가 되는 Solubility Parameter (S. P.)에 대하여 생각 해 보기로 하면 우리들은 經驗上(類似한 性質의 化合物은 溶解되기 쉽다)는 事實을 알고 있다.

예로서 炭化水素는 다른炭化水素及 그의 가까운 Halogen 化炭化水素와는 自由로히 混合되고 溶解되나 물에는 不溶이다. 또한 물은 Alcohol, Phenol 有機酸 따위의 水酸基나, Carbonyl基를 가지는 化合物을 溶解시키기 쉽고 特히 炭素數가 적고 水酸基가 많을 수록 잘 溶解되는 것이다.

이와 같은 分子間의 溶解性은 分子內의 活性基에 의하여 크게 Effect가 밀리게 되는 것이다. 또한 分子의

凝集 Energy가 類似 할적에는 잘 溶解된다고 한다. 이제 2種의 分子를 混合 할 적의 混用의 自由 Energy는 다음과 같이 쓴다.

$$\Delta F + \Delta H_u - T\Delta S = K_T [n_2/nv_1 + n_1/nv_2 + \mu ns_2]$$

여기에서 n_1, n_2 는 成分1 및 2의 mol 分率 v_1, v_2 는 같이 容積分率이며 μ 는 兩成分의 相互作用 恒數이다.

이 式에서 $K_T \mu n_1 v_2$ 와 ΔH 가 第一 重要한 것이다.

$\Delta H \geq 0$ (吸熱)

$\Delta H = \sqrt{(E_1/V_1 - E_2/V_2)}$ 의 形態로 쓸 수 있다. 여기서 E는 分子蒸發 Energy, V는 分子容이다.

$\sqrt{E/V}$ 는 Solubility Parameter (S. P.)라고 부른다.

換言하면 ΔH 가 적을 수록 溶解되기 쉬운 것으로 나타난다.

Solubility Parameter를 求하는 方法에는 다음과 같은 方法이 있다.

a) 蒸發 Energy

既述한 바와 같이 S.P.는 E/V (凝集 Energy의 密度 Cohesive Energy Density 略하여 CED)의 平方根이며 相互分子 間에 作用되는 引力으로서 나타내고 있다. CED는 1cc의 것을 蒸發시키는 데 必要한 Energy이다.

$$(S.P.)^2 = C.E.D_1 = \frac{4E}{V} = \frac{\Delta H - RT}{V} = \frac{d}{M} (\Delta H - RT)$$

但 ΔE : 蒸發 Energy-Cal/mol, V : 分子容 cc/mole
 ΔH : 蒸發潛熱, d : 密度 g/cc, M : gram 分子量 g/mole ΔH 는 化學便覽 따위의 恒數表에 나와 있으므로 上式을 使用하여 計算 할 수 있다.

普通 ΔH 로서는 25°C의 값을 使用한다.

Hildebrand는 ΔE 25°C와 沸點(T_b : 絕對溫度)과의 사이에 다음과 같은 關係가 있는 것을 認定하고 沸點을 알면 그 것으로 부터 ΔE 25°C를 알 수가 있는 것이다.

$$\Delta E_{25^\circ C} = 23.7 T_b + 0.020 T_b^2 - 2950$$

이 式은 水素結合을 만드는 Alcohol, Ester, Ketone 따위에는 適用되지 않는다. 즉 補正이 必要하게 되는 것이다.

b) 다른 物理恒數로 부터

Hildebrand氏는 S. P.와 다른 物理的 恒數로 부터의 關係式을 求하고 있다.

$$S.P. = \left(\frac{2T}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1.2a}{V} = 1.25 P^{\frac{1}{2}} = 41 \left(\frac{\gamma}{V^{1/3}}\right)^{0.43}$$

但 β : 壓縮率 a : Nander Waal 가스補正恒數, P_c : 臨界壓, γ : 表面張力,

c) 分子構造로 부터의 推定低分子 量의 化合物은 蒸

發潛熱을 直接 求하기가 困難한 것이다. 그렇기 때문에 經驗的인 關係로 부터 求하는 方法이 行해지고 있다.

Small⁶⁾ Hildebrand는 各種의 溶劑에 Polymer을 膨潤시키고 膨潤壓이 最大일 때의 溶劑의 S.P. (또는 C.E.D.)가 거의 Polymer의 S.P. (또는 C.E.D.)를 나타내는 것으로 생각 된다고 하였다.

또한 Scart chard는 各種의 有機溶劑의 C.E.D.를 測定하여 炭素原子에 對하여 C.E.D.가 加成性이 있다는 것을 認定하고 Small은 分子索引恒數를 發表하였다.

그리고 이것에 의하여 化合物의 分子構造와 密度로 부터 S.P.를 求하는 方法을 考案하였다.

$$S.P. = \frac{d \Sigma G}{M}$$

但 d : 密度, M : 分子量, ΣG 는 分子索引力 恒數의 和이다.

Alcohol, Carbonic acid 따위의 重合性에는 適用키 困難하나. 比較의 良好한 結課를 얻었다.

<表 4>에 Small氏의 求한 分子索引力 恒數를 表示한다.

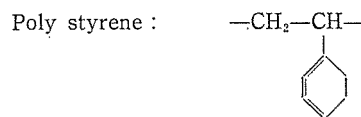
共重合體의 경우, 2種의 Monomer가 包含되어 있으나 簡單히 平均으로 S.P.를 算出할 수는 없으므로 有力한 한쪽의 官能基를 活性點으로 생각 할 必要는 있다. S.P.도 溶解의 한 標準으로 使用하면 便利하나 그 것에만 依賴하면 例外도 있으므로 誤判 될 念慮가 있는 것이다. 또한 計算된 S.P.가 妥當치 않을 때가 때로는 있으므로 注意 할 必要가 있다.


다음은 天然 고무, Poly styrene 에 대하여 計算을 하여 보자.

計算例;

天然 고무:	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	
	$\text{CH}_3 : 1$	$\alpha 14$
	$-\text{CH}_2- : 2$	133×2
	$\text{>C} = : 1$	19
	$-\text{CH}_2 = : 1$	111
		+) 610
		計 610

$$S.P. = \frac{d \Sigma G}{M} = \frac{0.91 \times 610}{68} = 8.15$$



-CH ₂ - : 2	133	
-CH- : 1	28	
 : 1		735
		計 896
S.P. = $\frac{1.05 \sim 1.07896}{94} \times 9.04 \sim 9.1$		

<表 4> Small의 分子索引力 恒數(25°C)

置 換 基	G	置 換 基	G
-CH ₃	214	活性 H	80~100
-CH ₂ -	133	-O-	70
-CH	28	-C	275
-C	-193	-Coo-	310
CH ₂ =	190	-C≡N	410
-CH=	111	-Cl(平均)	260
>C=	19	-Cl(1個)	270
CH≡C-	285	-Cl(-CCl ₂)	260
		-Cl(-CCl ₃)	250
-≡C-C-	222	Br	340
Phenyl	735	I	425
Pheny lene(o.m.p.)	658	CF ₂ 의 F	150
Naphthyl	1146	S	225
5員環	105~115	-SH	315
6員環	95~105	NO ₂	~440
共軛結合	20~30	-	-

<表 5> Solubility Parameter(S.P.)

a)		
POLYMER	計算值	實測值
Poly tetra Flon ethan	6.2	-
Poly Isobutylene	7.7	8.05
Poly ethylene	8.1	7.9
天然 고무	8.15	7.9
Poly butadiene	8.38	8.4~8.6
Poly butadiene styrene		
85/15	8.4	8.5
75/25	8.52	8.6
Poly styrene	9.12	9.1
Poly styrene Vinyl benzene	9.1	-
NBR (Nitrile25)	9.25	9.4~9.5
Poly methyl meta acrylate	9.25	9~9.5
CR	9.38	9.25

Poly Vinyl acetate	9.4	
Poly Vinyl chloride	9.6	9.5
Poly methyl chloror Acrylate	10.1	
Cellulose dinitrate	10.48	
Tetlone	10.7	
Poly meta acrytate	10.7	
Cellulose diacelate	11.35	10.9
Poly acrylonitrile	12.25	

b) 溶劑의 S.P.

溶 劑	SP	溶 劑	S.P
n-butane	6.6	Butadiene	6.8
n-pentane	7.0	n-hexane	7.2
Ethyl Ether	7.7	n-Octane	7.8
Cyclo hexane	8.25	食酢酸 Isobutyl	8.3
Methyl Isopropyl keton	8.4	Amyl benzene	8.5
CCl ₄	8.6	食酢酸 Buthyl	8.5
P-xylene	8.8	Ethyl Benzene	8.7
Toluene	8.9	Methyl propyl keton	8.9
Benzene	9.2	食酢酸 ethyl	9.0
Trichlor ethylene	9.3	Tetrahydno Fran	9.2
過 chloro ethylene	9.4	Methyl Ethyl Ketone	9.3
食酢酸 methyl	9.6	Chloro form	9.4
Acetone	9.8	鹽化 Methylene	9.7
二黃化炭素	10.0	세 로 술 부	9.9
Piridin	10.8	Dioxane	10.1
Nitroethane	11.1	Isobutanol	11.0
Acetonitril	11.9	n-butanol	11.1
FurFuryl alcohol	12.5	Isopropyl alcohol	11.15
Ethanol	12.8	Dimethyl formamide	12.0
蟻 酸	13.5	Nitro methane	12.7
Phenol	14.5	Cresol	13.3
물	23.41	Ethylene glycol	14.2
		Methanol	14.8

Polymer와 溶劑의 S.P.를 <表 5>에 表示한다.

이와 같이 S.P.의 差가 적은 것이 溶解되고, 換言하면 Polymer와 溶劑의 S.P.가 近似한 것일 수록 잘 녹는다. 이 것을 組合시키면 Polymer가 무엇에 잘 녹는지를 알 수 있게 된다. 그러나 分子量이 크므로 S.P.가 같다 하더라도 溶解되지 않는다든지 하여 S.P. 만으로는 說明이 아니되는 것도 많은 것이다.

Polymer와 Polymer와의 相互의 溶解는 低分子物質 相互의 溶解나 高分子 低分子 間溶解와는 달라 그의 分子凝集 Energy 以外에는 分子量이 影響을 주게되는

것이다. 그렇기 때문에 S.P.가 大端히 近似하여도 高分子相互는 溶解되지 않는 일도 있다. 이것은 分子量이 Effect를 주기 때문이라고 하겠다.

普通 Monomer의 S.P.와 Polymer의 S.P.는 거의 같고 많은 Polymer는 Monomer에 可溶이므로 P.V.C. PAN은 Monomer에도 不溶이다.

이러한 事實을 생각 할때 Polymer의 混合은 다음과 같이 分類할 수 있다고 생각된다.

- i) 均一로 된 Homogeneous系
- ii) 不均一로 된 Microheterogeneous系
- iii) 化學反應 따위에 의하여 變質되는 것

특히 ii)의 경우가 많고 그의 不均一성이 高粘度的 Polymer 따위에서는 平衡이 이루어 지기가 困難 할 뿐만 아니라 各種 Data에 分布가 생기기 쉬운것이다. 즉 不均一성이 큰粒子的 경우와 작은 粒子的 경우도 이미 變化되는 것이다(充填劑에 있어서도 既知의 事實이다).

그러나 事實 分子量이 混合時에 變化되지 않는다 치드래도 A에 B를 混合하는 경우와 B에 A를 混合하는 경우와는 다른 事實을 일게되는 일이 종종 있다고 한다.

一般的으로 各成分의 單純한 混合에서는 相加平均이 成立된다. 그러나 混合의 操作으로서 變化가 일어나는 것과 같은 경우는 勿論 이 것으로 부터 달라지는 것이다.

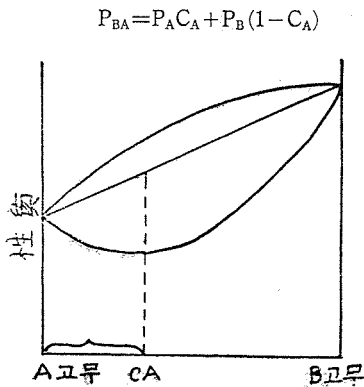


그림 1

黃化고무의 性質은 BLEND시키면 完全한 相加平均이 되지 않는다고 한다.

古川教授도 SBR — 天然고무混合系에서는 그리 큰 差가 나지 않

는 것으로 생각 한다고 한다.

그러나 IIR, NBR와 같이 性質이 全然 다른 것에서는 相加平均으로 부터 달라지는 것은 當然之事라 아니 할 수 없다.

合成고무에 天然고무를 適量添加하면 그의 加工性, 物理的, 性質이 改良되는 事實을 알고 있다.

이러한 合成고무와 天然고무의 混合系에 있어서는 R. Morris⁷⁾, P. F. Watson⁹⁾ B.A. Dogadkin⁹⁾, G. L. Slonimskii¹⁰⁻¹⁴⁾ 莊林¹⁵⁾ 糟谷. 平田¹⁶⁾氏 等の 報告가 있으나 아직 그의 本質은 明白히 되지 않았다.

3. Polymer의 混合과 物理的性質

既述 한바와 같이 二種 또는 그 以上の Polymer를 混合하는 目的으로서는 다음과 같은 것을 생각 할 수 있다.

- i) 補強性: 고무 — Melamin Resin
- ii) 耐衝擊性: 石炭酸樹脂—고무
- iii) 可塑性: P.V.C. —NBR
- iv) 化學的 性質의 向上
- v) 接着性的 向上
- vi) 加工性
- vii) 經濟的理由: 原料價格의 引下 NR-SBR

一般的으로 固體狀의 굳은 Polymer에 고무狀 또는 液狀 Polymer를 添加시키면 耐衝擊性, 可塑性이 向上되고 또한 고무狀 Polymer에 固體狀(때로는 粉末)의 Polymer를 添加시키면 補強性이 커지는 것이다. 또한 液狀Polymer를 添加시키면 다시 軟한 고무狀物질을 일게되는 것이다. 즉 다음과 같이된다.

樹脂狀
고무狀
液 狀

때로는 混合方法에 의하여 그의 過程中에 架橋結合이나 Block polymer의 生成이 일어나거나 Ester交換에 의하여 어느程度 共重合體가 生成되는 일이 있다.

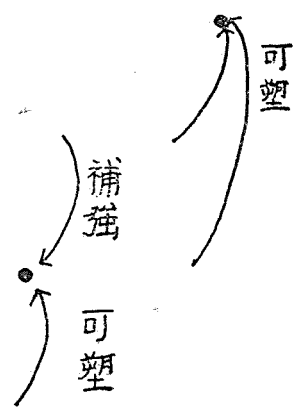
이제 이 곳에서 이러한 反應이 일어나지 않는 例로서는 고무의 混合問題에 對하여 생각하여 보기로 하자.

이제 G. L. Slonimskii : [J. Polymer Sci. 30 625~637 (1958)]의 實驗 data를 借用하면

	A	B
1	SBR 30	Na-But
2	"	NR
3	"	SBR 10
4	Na But	NR

Raw Rubber Mixture[G. L. Slonimskii: J.Polymer Sci 30 625(1958)]

(그림-2)의 其1은 各種 고무를 混合 할 때의 150°C 에 있어서의 粘度이며 (그림-2)의 其2는 같은 것에 Carbon Black 50%를 넣을 적에의 Rubber Stocks의 粘度이다.



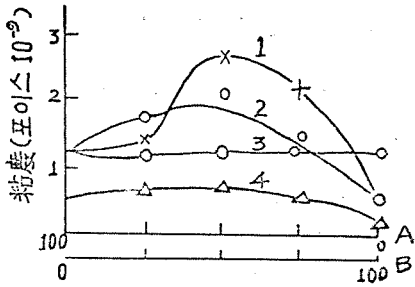


그림 2(其一) Raw Rubber

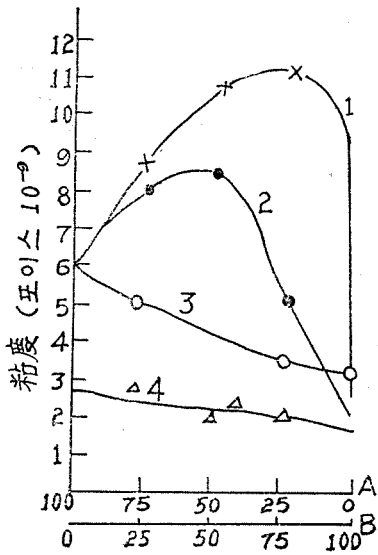


그림 2(其二) Rubber Stock

이 그림에서 明白히 된 바와 같이 相溶性이 있다고 생각되는 SBR 30—SBR 10, Na-Butadiene—天然 고무에서는 어느 경우에 서도 거의 直線關係가 있으나 그리 混合되기 어려운 고무의 組合인 SBR 30 天然 고무, SBR 30—Na Butadiene 고무에서는 混合이 不充分 하기 때문에 歸因되는 것인지는 모르나 Max가 認定되었다. 이것은 고무에 充塡劑 粒의 異物을 混合한 것과 같은 理由에 의한 것으로 생각된다.

다시 Carbon Black를 添加시키면 Max 點이 나타나는 것이 크다. 이것은 Carbon Black에 對한 SBR과 天然 고무 또는 Na-Butadiene 고무의 相互作用이 다르기 때문이다.

그러나 NR-Butadiene 고무 SBR 30—SBR 10과 같은 組合에서는 兩者의 Carbon Black에 對한 相互作用(親和性)이 그리 變化되지 않기 때문에 直線關係를 그대로 維持한다고 생각되는 것이다.

다음에 Carbon Black 50部를 加해주고 黃化시킨 것의 物理的性質을 (그림 3)에 表示한다.

그림 3(Polymer~100, S. M. Carbon 50)

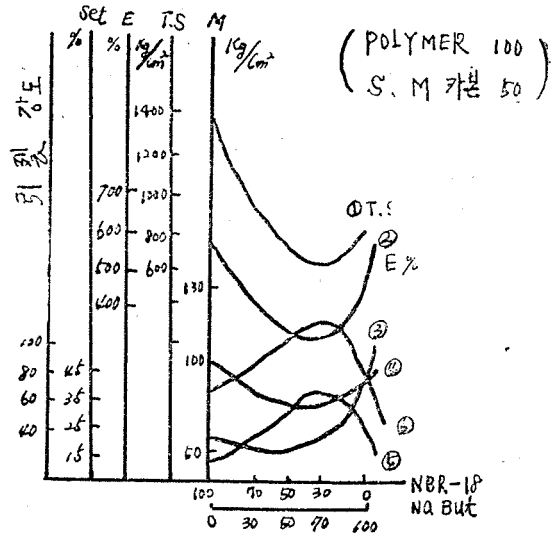


그림 3(其 1) NBR-18과 Na-But (C-50)

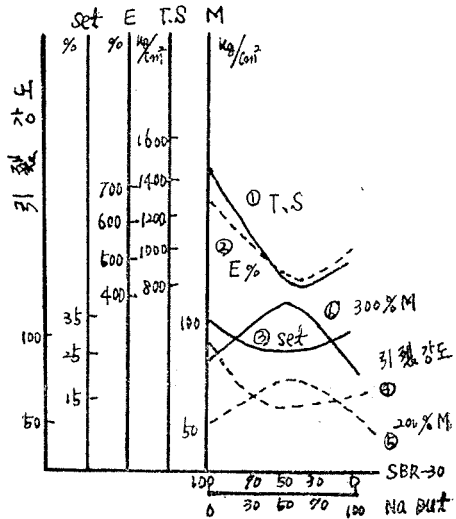


그림 3(其 2) SBR 30과 Na-But (C-50)

이때에도 SBR-Na-But系에서는 Max이나 Min이 보이거나 잘 混合되는 것으로 생각된다. Na-But와 NR系에서는 거의 直線關係에 가까운 것이다.

이와 같이 充塡劑를 添加하면 二種의 고무에 對한 補強效果가 달라 Max나 Min을 나타내는 일이 많다.

一般的으로 相溶性이 있는 Polymer에 대하여는 充塡劑의 補強效果는 거의 같다고 생각되나 相溶性이 적은 것에는 그의 補強性도 大端히 달라지고 物理的性質에 Effect가 미치는 것이라고 생각된다.

그러나 充塡劑가 그리 補強性이 없는 것일 적에는 相溶性 Polymer, 非相溶性 Polymer에 있어서도 그의 作

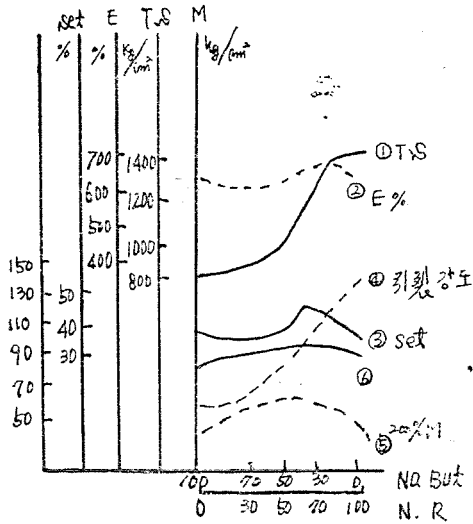


그림 3(其 3) Na But과 RR(C-50)

用은 그리 關係가 없고 오히려 그의 量이 많을 적에 例로서 非相溶性 Polymer系에 있어서도 充塡劑의 容積 因子가 作用되어 또한 때로는 黃化때문에 Max, Min 點이 보이지 않게되는 것이다.

다시 Slonimskii: Rubber Chem Teck 33 457(1960)의 實驗을 (그림 4)로 表示한다.

이 것은 SBR과 Na-But와의 混合이나 混合法에 의한 差를 나타내고 있다.

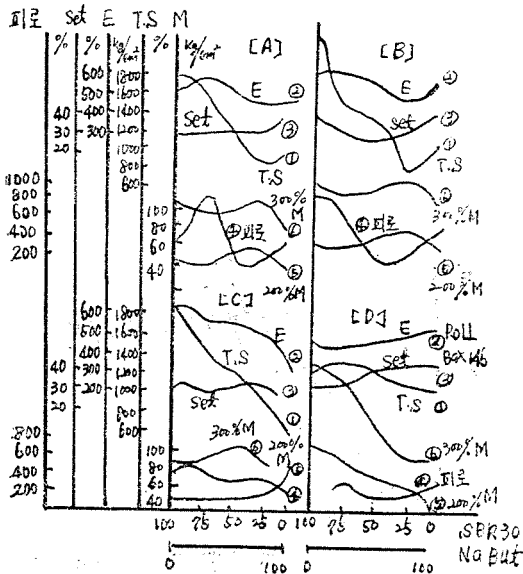


그림 4 G.L. Slonimskii: R.C. 33 457(1960)

- A: 60分 空氣中 Roll 混合
- B: 5分 空氣中 Roll 混合
- C: Master 藥液 in N₂ Scroll mill
- D: 고무를 配合-配合 im N₂ Scroll mill

A는 Air中에서 60分 B는 Air中에서 6分間 混合시킨 것이나 分布가 A쪽이 적어지고 있다. 그러나 Max 나 Min이 나타나 있다. C, D는 N₂中에서 混合시킨 것으로 그의 過程에 Block Polymer의 生成이 보인다. 이와 같은 Polymer에서는 먼저 非溶解性 Polymer이었던 것이 相溶性이 되어 잘 均一하게 混合되고 그 때문에 Max이나 Min 點이 消失된다.

天然고무 -SBR의 混合에 대하여는 糟谷, 平田[고무協 33 169(1960)]에도 같은 研究가 行하여지고 있다.

原料고무 로서는 RSS#1 SBR-Plioflex 1502을 使用하고 다음과 같은 <表 6>의 配合으로서 實驗을 행하

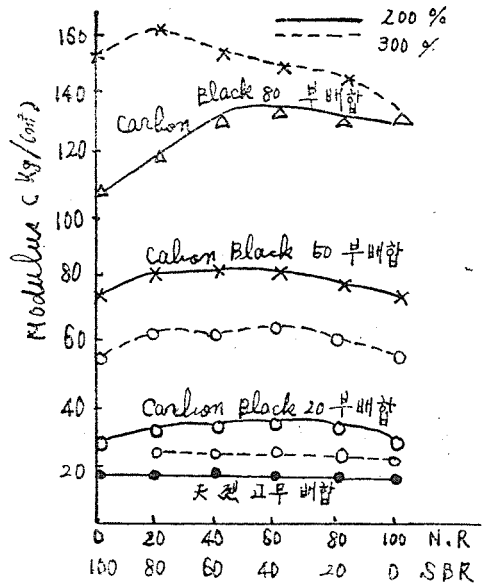


그림 5 Modulus 混合比와의 關係

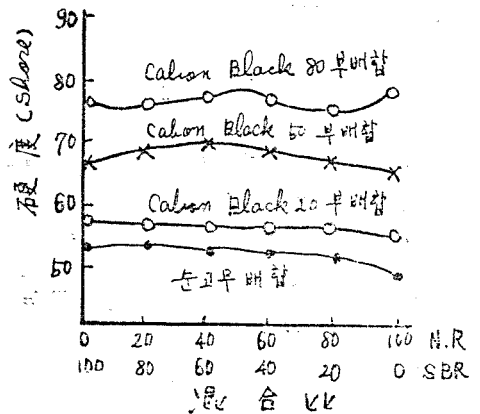


그림 6 硬度混合比와의 關係

고 있다(얻어진 結果는 그림 5, 6, 7, 8에 나타낸다). Modulus, 硬度는 거의 加成性이 成立되고 直線關係

가 成立된다.

Carbon Black 量을 增大시켜가면 조금 最大值가 나타나는 것 같으나 이것은 Carbon Black에 대하여 NR SBR의 親和性的의 相違 또는 Carbon의 分散不良 때문이라고 생각된다.

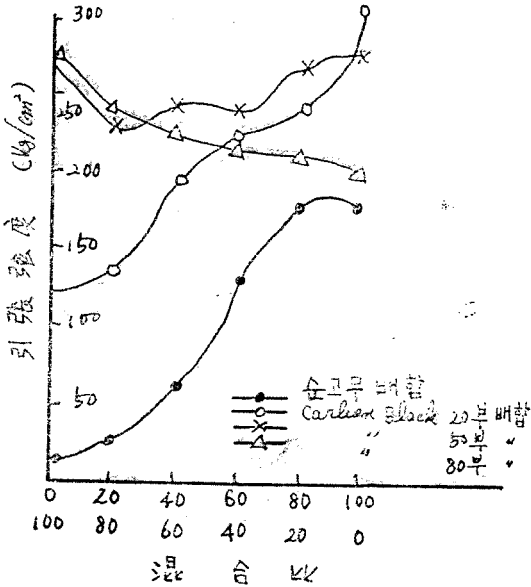


그림 7 引張強度—混合比의 關係

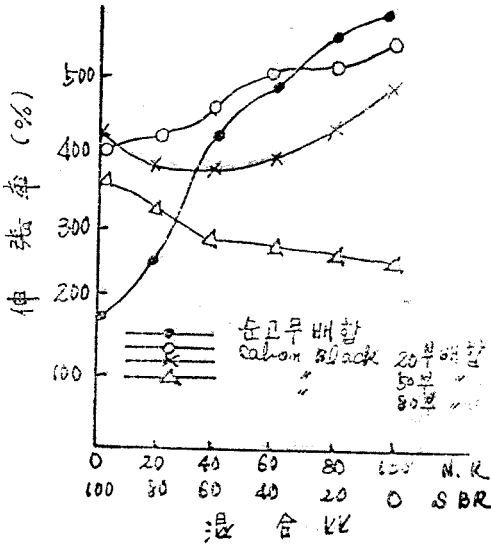


그림 8 伸長率—混合比의 關係

그러나 破壞試驗時에 抗張力, 伸長率은 조금變化된 結果를 나타내고 있고 抗張力에서 Carbon Black 50部 를 除外하면(이때에 分散이 不良 한 것이 아닌 가 생각된다) 거의 直線에 가까워지나 Carbon Black이

<表 6> 配 合 表

原料고무	100
ZnO	5
S	2
Steanc acid	0.5
CZ	1.5
TT	0.2
Carbon Black	
MPC	0, 20, 50, 80
混合法은	Master Batch法
加熱	145°C×17分

SBR의 抗張力을 天然고무에 對한것 보다 더크게 增加 되기 때문에 먼저 右上으로 나타나는 曲線이 Carbon Black 80部에서는 左上으로 變化되는 關係로 되어 나타난다.

또한 伸長率도 純고무 配合에서 40 SBR 60NR에서 急激히 變化되었으나 이것은 天然고무의 結晶化가 妨害되기 때문이라고 생각된다.

Carbon Black이 들어가면 亦時 直線의으로 變化되는 傾向을 나타내고 있다. 또한 混合黃化고무를 300% 伸長시키고 X線回折을 行하지 않은 天然고무의 結晶化를 調査한 것이 (그림 9)이다.

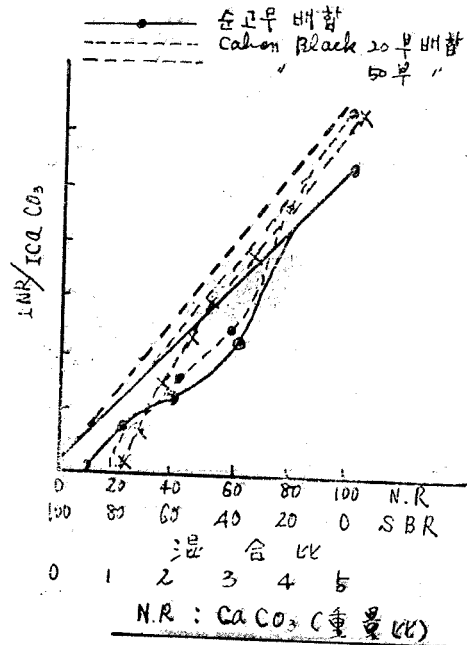


그림 9 天然고무量과 伸長時의 結晶度와의 關係

이때 天然고무의 混合量에 相當하는 結晶化度는 얻어지지 못하나 이것 보다는 낮은 값을 나타낸다. 純고무 配合은 Carbon Black 20% 配合에서는 NR60/SBR 40 附近에서 보다더 變化가 急激히 크게 되어있다.

또한 溶液共沈으로서 만든고무(NR 50/SBR 50)에서도 結晶化度の 低下는 Roll 混合 보다도 크게 보이었으나 消失되는 것은 없었다. 이러한 事實로부터 Roll 混合 操作에서 天然고무와 SBR은 完全히 相狀態를 만들지 않고 分子가 凝集된 不均一系라고 생각된다. 그러나 잘 混合시키면 NR-SBR의 性質의 類似性으로부터 黃化고무에 대하여는 거의 直線關係가 成立된다.

그 위에 Roll 上에서 2種 Polymer를 混合시키는데 이 不可能한 것이나를 調査하기 위하여 相溶性의 Polymer라고 생각되는 天然고무와 Guttaphercha를 選擇하여 兩者를 Roll에서 混合한 다음 <表 7>과 같은 配合으로 黃化시킨 것을 伸長시키어 X-線回析을 행하였다. 그리고 天然고무와 Guttphercha의 結晶이 消失되거나 아니 되나를 實驗하였다. 그 結果는 定量的인 結果는 되지 않지만 各各 50/50의 混合비가 거의 均一하게

<表 7> 配 合 表

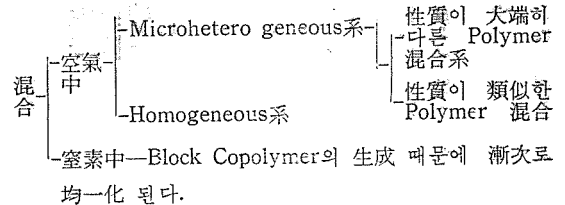
고무	100.0
S	2.5
D. M	1.0
D	0.5
ZnO	5.0
Stearic Acid	1.0
EPC #305	33.0
아구징구 B	0.5

이에 使用된 Gutter Phercha는 그리 上質의 것이 아니었다.

混合되고 結晶化가 大端히 妨害되는 것을 알았다.

이와 같이 相溶性 Polymer에서는 注意하여 行하면 Roll 上에서 相當히 均一하게 混合할 수 있는 것을 알았다.

以上の 事實로부터 Polymer의 混合系는 三區分 할 수 있다.



Microheterogeneous系에서는 充填劑나 可塑劑의 効果에 의하여 그의 性質에 極大, 極小를 나타내기 쉬운 것이다. 그러나 填充劑가 不活性인 경우에는 또한 可塑劑가 polymer 以上에 充填劑에 作用되는 것과 같은 때에는 그의 影響이 적은 것이다. Homogeneous系及 Block Copolymer의 生成이 되는 것과 같은 系는 充填劑, 可塑劑 效果가 均一化 된다. 이와 같이 Polymer의 混合系는 充填劑, 可塑劑, 黃化劑, 其他에 의하여 大端히 影響이 미치게 되므로 注意 할 必要가 있다.

混合 Polymer와 共重合 Polymer는 그의 相違點이 있으므로 이 곳에서는 省略한다. 또한 抗張力과 같은 性質은 大變形에 있어서 Polymer의 結晶化의 因子도 생각하지 않으면 아니된다.

<繼續>

