

Polymer blend 에 관한 科學과 技術

李 賢 五*

1. 緒 論

今世紀에 있어 고무工業의 話題거리는 萬人の 注視裡에 펼쳐지는 heat parade 에 君臨하는 Polymer blend 의 科學과 技術이라고 하여도 過言이 아닐 것이다.

왜냐하면 오늘날 우리들이 사용하고 있는 모든 고무 製品들은 2種以上の 고무 또는 plastic 의 blend 로서 되어 있다고 하여도 지나친 표현이 아니기 때문이다. 그리하여 얻어지는 製品들이 完全한 製品으로 그의 面目이 刷新되기 때문이다.

그러면 于先 polymer blend 의 効用을 살펴 보면 고무의 大家의 말을 빌리면 “고무는 單獨으로 使用하여야 하며 다른 種類의 고무를 blend 시킨다는 것은 邪道이라고”까지 귀가 시끄러울 정도로 듣고 있다. 이것은 確實히 바른 것이라고 생각되는 것이다. 즉 單一原料고무를 잘 사용한다는 것도 어렵는데 그 위에 組成이 다른 것, Micro 의으로도, Macro 적으로도 構造가 다른 것, 極성이 서로 다른 것, 黃化機構나 黃化速度의 큰 차가 있는 것을 混合하여 使用한다는 것에는 큰 困難이 따르는 것이며 矛盾이 있는 것은 明白한 것이다.

그러나 오늘에는 各種의 고무를 blend 시켜서 使用하는 것이 常識化되고 實用的인 事實이 되고 말았기 때문이다. 이는 오늘날 數十種의 合成고무가 얻어졌기 때문이라 아니할 수 없다.

즉 SBR 의 blend 는 NR 配合의 cost 을 低下시키는 것으로 부터 始作되었다. 그러나 結果적으로는 여러가지의 다른 效果를 나타내게 되었다. 換言하면 摩耗의 改善, open 黃化에 있어서 型崩의 防止, scorch 의 지연 등에 의한 加工의 安全性이 blend 에 의한 功績이라 할 수 있으며 또한 美國은 고무製品의 輸入을 防止하기 위하여 合成고무를 50% 以上 使用할 것을 強制

的으로 規定하였으나 고무技術者들은 이 SBR blend 를 NR 單獨配合에 匹敵할 만한 平滑한 Calender 일로 배내는 技術을 體得하여 美國의 輸入防止策을 克服하게 되었든 것이다.

BR 나 NR 나 SBR 에 摩耗性이나 屈曲龜裂性의 改善, 彈性의 附與들 때문에 適宜로 blend 시키고 오늘에는 없어서는 아니되는 要素가 되고 있다.

다시 汗걸음 나아가서는 BR 에 NR 이나 SBR 을 Blend 시키어 Truch tyre 의 tread 를 만들었고 Radial tyre 의 sidewall 配合에는 SBR, BR 을 中心으로 하여 NR 과 EPDM 을 가해준 4자 blend 가 最優秀하다는 報告도 있다. 또한 cis-isoprene rubber 에 trans-isoprene rubber 5~8 部를 70~75°C 의 Roll 위에서 blend 시키면 黃化고무의 性質을 低下시키지 않고 配合고무의 grech strength 를 cis-isoprene rubber 單獨의 경우보다 2倍가 向上되며, 屈曲龜裂發生에 대한 抵抗도 增大되는 것을 알았다고 報告하고 있다. 그리고 또한 cis-isoprene rubber, SBR NBR 등에 대하여 PVC 및 低比重과 高比重의 polyethylene, Isotatic polypropylene 혹은 Nylon 을 密閉式混合機로서 50 phr 까지 添加시키고 이러한 것들의 添加效果의 研究를 行한 結果는 polypropylene 을 15 phr 을 添加시킨 것은 添加치 않은 것의 3倍의 引張應力을 나타낸다고 報告하고 있다. 또한 IIR 은 다른 고무와는 섞이지 않는 것으로 배워왔으나 오늘날에는 EPDM 라는 좋은 親舊가 생기어 blend 가 大端히 有效하게 使用되고 있다. 그리고 가까워지는 것 조차 싫어하던 NR 과 blend 시키어 그의 dumping 성을 利用하고 反對로 NR 에 의한 加工性과 物理的性質을 利用하려는 試圖를 하고 있다는 것도 들리고 있다.

兩者間에 있어서 carbon black 의 混合 등이 適當한 方法이지만 促進劑나 黃 등의 溶解度나 黃化速度가 상당히 차가 있는데 이것이 어떻게 調整되는가에 대하여는 알 수가 없는 것이다.

* 仁荷大學校 工科大學

EPDM은 第一 산 고무이며 主鎖에 不飽和點을 가지지 않기 때문에 耐老化性이 좋은 고무로서 期待되어 出現되었기 때문에 不飽和高무에 一定量 blend 시키므로서 耐 Ozone 性, 耐候性을 附與할 수 있는 利點으로서 利用되고 있는 것이다.

다음으로 NBR은 非極性고무의 耐油性의 改善目的으로 blend 시키어 使用하였으나 反對로 NBR의 加工改善, 耐寒性의 向上 따위에도 使用된다.

그리고 近來 polymer blend에 對하여 充填劑, 特히 carbon black의 석내립, 分散의 問題가 널리 問題가 되고 있다. Carbon black은 고무 blend 中에 있어서 兩方의 고무混合物中에 均一하게는 混合되지 않고 한 쪽으로 몰리는 傾向이 있다. 고무 配合物의 型流入, 射出成形時의 흐름 또는 mill 混合時의 흐름의 경우에 고무는 應力을 받으면 고무덩어리는 凝集力이 약한 곳에서 切斷되어 작은 고무粒子가 되어 흐름을 나타낸다는 說이 있다. carbon black 등은 먼저 흐르는 고무粒子의 境界에 들어가 剪斷力을 받는 사이에 점차로 混合되어진다고 생각되는 것이다. 고무 blend에 있어서 이 생각을 採擇하면 充填劑는 먼저 blend 고무粒子 사이에 들어가고 다음에 粘度가 낮은 고무쪽에 混入되어 간다고 생각하는 것이다. carbon의 混入이 많아지면 軟質고무도 굳어지고 처음으로 굳어진 고무에도 移動되리라고 생각된다. 그러나 이미 carbon gel로서 固着된다면 carbon 單獨으로는 移動하지 못하게 되는 것이다. 즉 carbon은 粘度가 낮은 쪽으로 들어가기 쉽고 不飽和度가 높은 고무와는 結合이 되기 쉽다. IIR 고무나 EPDM 따위의 飽和度가 높은 고무에는 吸收되기 어려워지고 極性고무에는 吸收되기 쉬운 것이다. 結晶性 고무는 석내립 中에 硬化되기 쉬운 것이다.

IIR 따위와 같은 側鎖가 많아 分子運動이 일어나기 어렵고 gas 透過가 낮은 고무에는 carbon이 移動되는 餘地도 적은 것이다. IIR와 EPDM의 blend에 있어서 carbon은 EPDM에 混入된다. IIR의 carbon master batch가 一段 熟處理되면 EPDM으로 移動은 일어나지 않는다.

다음과 같이 blend에 있어서 左群의 고무로부터 右群의 고무쪽으로 carbon은 移動이 되기 어려우며 NR은 그의 中間에 있다.

SBR, BR, NBR, CR — NR — IIR, EPDM

예로서 IIR 고무 中에서 생긴 carbon gel은 NBR을 같은 양을 첨가하면 다 없어지나, NR의 carbon gel도 NBR을 添加하여 그의 20%가 없어졌다고 한다. 弱한 gel部分이 다른 것에 달려 갈 可能性이 있는 듯한 것이다.

表面이 酸化된 carbon black의 混合, 分散舉動은

NR와 BR blend의 경우에는 原狀態에 carbon과는 反對라고 말하고 表面의 性質은 큰 영향을 가지고 있는 것을 알게 되었다. 또한 白色充填劑의 作用은 carbon과는 다른 것이다.

以上과 같이 充填劑의 석내립 및 分散과 類似한 問題가 黃化劑나 黃化促進劑의 경우에도 適用되리라고 생각된다.

고무分子構造에 의하여 混合物의 移動性의 差가 있거나, gas 透過性의 相異가 있는 것의 原因이 되는 理論은 blend 고무에 있어서 藥品이나, 黃化劑의 混合, 移動이 일어나는 것으로도 一段 適用되리라고 생각된다. 溫度가 높아지면 고무의 分子運動이 왕성하게 되고 藥品은 軟化되어 溶解性이 증대되고, 黃과 같은 結晶構造는 融解되기 때문에 blend 中에 있어서 藥品의 溶解나 移動이 빠르고 고무의 種類에 의하여 이러한 舉動이 低溫에 있어서의 경우와 상당히 다른 것들이 있다.

다음으로 고무의 極性이라든지, 構造의 차에 의하여 所謂 溶解性 parameter(S.P)가 씩 다르기 때문이다. 藥品이나 黃化劑 따위도 當然히 다른 것이다.

이러한 黃化系物質의 blend 고무중의 각고무에 溶解시킬 수 있는 量은 다른 것이다. 그리고 또한 溶解되기 쉬운 고무에 移動되고 그의 速度는 溫度와 함께 상당히 빨라지는 것이다. 兩方의 고무에 같은 溶解度를 가지는 藥品을 만들면 黃化狀態는 달라질 것으로 생각된다. 예로서 NBR과 EPDM의 blend를 시키었을 때 兩者의 S.P는 極端으로 떨어져 있으나 兩者에 가까운 溶解度를 가지는 黃化促進劑를 合成하여 使用하면 NBR와 EPDM의 여러가지 比로서 blend시킨 것은 直線的인 引張強度를 나타낸다고 報告되어 있다. 黃化促進劑의 移動이 일어나지 않고 共黃화가 된 것으로 생각된다. 이러한 黃化促進劑를 쓰면 單獨으로서도 되나, bloom도 防止할 수 있으리라고 생각된다. 모든 blend에 있어서 고무의 S.P는 다르기 때문에 위의 생각을 考慮하면 다시 改善된 物理的인 黃化物을 얻을 수가 있도록 되지 않았는가 생각된다.

勿論 EPDM은 黃化速度가 빠른 것에 使用된 例이다.

反應點의 量의 차, 分子構造의 相異, 活性化速度의 差異 등에 의하여 각 고무의 黃化速度는 다르므로 blend rubber의 均一黃化는 困難한 問題이다.

blend의 最終的인 問題는 黃化일 것이나. 飽和高무를 少量 blend 시키는 것은 고무에 可塑劑를 添加시키는 것과 같은 原理가 되나 그의 部分은 黃化를 시키지 않아도 充分히 滿足할 경우가 있을 것이다.

그러나 混合量이 增大되면 增大될수록 良好한 物性

을 얻기 위하여 共黃化라는 것이 問題視 되는 것이다.

既述한 바와 같이 黃化速度의 相異, 充填劑의 物性에 미치는 영향, 黃化劑의 溶解性, 移動마워, blend 中の 개개의 고무의 黃化의 차, 고무의 境界에 있어서의 狀態 등의 黃化에는 極히 困難한 많은 問題가 있다.

以上 polymer blend 科學과 技術을 綜合하여 크게 나누어 보면 고무製品 또는 合成樹脂製品에 있어서 問題가 되는 加工面의 改善과 物性面의 改良 즉 單一原料로서 모든 物性面을 滿足시키기 어려움은 造物主의 攝理에 따른 것인데 이것을 우리 人間이 생각해낸 것인 polymer blend 科學과 技術이 克服해 낸 것이라 생각할 수 있다.

그러면 이 微妙한 polymer blend 科學과 技術에 대하여 여러가지로 일어나는 現象을 說明하고 理解하기 쉬운 몇 가지 原理를 들어보고자 하는 바이다.

2. Blend 고무의 相溶性

Blend 고무의 混合狀態를 測定하는 手段을 크게 나누면 光學的인 것과 力學的인 것이 있다. 前者는 直接 分散狀態를 보는 것이 可能하다는 點이 有利한 것이나 薄膜作成技術은 困難하나 異相間의 界面의 狀況이 評價될 수 있다. 後者는 相間의 相互作用의 程度, 特別히 고무의 경우는 共黃化의 程度에 따라 대단히 큰 영향을 받는다. 이리하여 一般的으로 兩者를 綜合하여 混合狀態를 評價하고 있다. 그 외에 溶液 blend의 경우의 混合熱의 測定과 相分離狀況을 관찰할 수 있다. 또한 blend 方法에는 여러가지 方法이 생각되나, 分散狀態에 미치는 영향을 조절하는 것이 많다. 光學的 및 力學的 性質로부터 各種 blend 고무의 混和性 및 分散狀態를 檢討하여 blend 고무의 物性和 연관시켜 보기로 하자.

2.1 光學的 研究에 따른 混合狀態의 檢討

Walter 가 1962 년에 位相差顯微鏡에 의한 NR/SBR, 其他의 相分離를 처음으로 發表한 이래, blend 고무의 光學的 研究가 盛行되었다. 1966 년에 Andrews 가, 같은 時期에 第十回 工研會에서 제각기 個別로 OsCl₄에 의한 不飽和二重結合을 着色시켜 電子顯微鏡에 의하여, 汎用고무와 EPDM 과의 blend 物의 混合狀態 및 相轉移를 發表하였다. 이러한 着色法은 高不飽和高무와 低不飽和高무와의 blend 物에만 適用되는 方法으로 一般的으로는 使用되지 않으며, 明白히 micro 不均一分散을 취하고, 分散相의 形狀 및 치수, 界面의 狀態 및 相轉移 등에 큰 知見을 나타내고 있다. 같은 時期에 高野氏는 NR/NBR 의 冷凍破斷面의 電子顯微鏡寫

眞을 報告하였다. 이 方法도 極性的 差가 있는 고무의 blend 物에 有效하며 一般的으로는 使用되지 않으나 相轉移의 經過를 明白히 하고 있다. 잇다라서 Hess, Marsh 등은 獨特한 方法으로 blend 고무 各相의 carbon black 粒子의 分布를 測定하였다. 종래의 定性的으로 부터 半定量的인 영역까지 進步하였다. 이러한 光學的 研究結果를 綜合하여 보면,

(1) 機械的混合에는, 同種고무의 경우를 除外하고 대개 Blend 系에는 相分離가 認定된다. SBR/BR 은 均一하다는 報告도 있다.

(2) A/B blend 系에서 부드러운 A相中에 B相은 粒子狀으로 分散되며, B成分의 容積比率이 낮을 때에는 直徑數 micron 의 球狀을 유지하고 있으나 비율이 增大되는데 따라 一般的으로 커지고 또한 異形을 나타내게 되어 B의 比率이 0.5~0.75 近處에서 B가 海相으로 轉移된다. 各種고무 blend 系의 Roll 混合物에 관해서 位相差顯微鏡으로 觀察한 Marsh 의 結果를 예들들어 표 1에 나타내었다.

표 1. 分散粒子의 平均徑(μ) (C=連續相)
I=

Blend	25/75	50/50	75/25
SBR/NR	0.3/C	5.0/C	C/0.7
SBR/IR	1.3/C	2.0/C	C/2.0
BR/IR	0.2/C	0.3/C	C/0.7
SBR/BR	相溶	相溶	相溶
SBR/E-BR	相溶	相溶	相溶
NBR-1/IR	30.0/C	25.0/C	C/20.0
NBR-1/SBR	6.0/C	—	C/4.0
NBR-2/SBR	0.6/C	1.5I	C/0.8
CR/NR	2.5/C	4.0/C	8.0/C
CR/BR	0.3/C	—	C/1.0
EPDM/NR	3.0/C	—	C/0.8

(註) NBR-1 (高 Acrylnitril), NBR-2(中高 Acrylnitril)

표中の 數字는 分散粒子의 平均徑(μ)을 나타낸 것이며, 또한 C는 連續相을 나타내었고, SBR/NR 에서 0.3/C 라고 하는 것은 連續相이 NR이며, SBR 은 粒子徑 0.3 μ 程度로 分散된 것을 나타내고 있다. 표中에는 50/50 blend 로 轉相은 아직 일어나지 않는다. 또한 平均粒子徑은 0.2~0.3 μ 로 걸쳐 있으며 混和性이 良好하다고 말하는 blend 系 일수록 分散粒子徑이 작으며 SBR/BR 에는 界面이 明白치 않으며 均一하다. SBR/BR 은 다른 光學的 研究에서 micro 不均一하다는 報告도 있다. 어느 경우이나 混和性이 良好할수록 一般的으로는 分散粒子徑이 적은 것이다.

(3) 分散粒子徑은 成分比率의 增減으로 變化되는 外에 內壼時間과 溫度, 兩成分의 粘度差 등이 影響을 준다. 溫度는 blend 系에 적절하면, 混合內壼時間이 長수록 分散粒子徑이 작아진다. 井本, 箕浦氏는 NBR/PVC 30/70 의 blend 系를 溫度 70, 110, 150°C에서 混合시켜 실제 PVC 分散粒子徑이 현저히 달라지며 150°C의 경우는 극단으로 적어진다. 또한 150°C에서 3, 6, 9分 混合시키면, 時間의 增加에 따라 直徑이 작아져서 均一하게 되며, latex, Pre blend 物에 대체로 가깝다는 것을 報告하였다. 그 위에 內壼時間을 길게 하면 引張強度가 현저히 향상된다고 보고했다.

Hess는 NR/BR에 對하여 電子顯微鏡으로 測定하여 分散粒子가 큰 것은 內壼를 많이 할수록 적어지며 또한 고무間의 粘度差가 큰 影響을 받는다는 것을 나타내었다. 兩成分의 粘度差는 적어질수록 粒徑이 적어진다.

(4) 溶液混合에는 약간 機械混合과 다른 양상을 나타내고 있으나 一般의인 傾向은 近似하다.

Gardner의 報告를 표 2에 나타내었다. chlorobutyl/IIR 以外는 相分離를 나타내나 NR/BR, NR/SBR, BR/SBR, IIR/EPDM, chlorobutyl/EPDM 등의 相溶性이 比較的 良好하다고 생각되는 系는 分散粒子가 獨立해 있지 않으며, Network 狀으로 完全相分離와는 조금 다른 거동으로 나타내며, 이것들의 blend 系 各成分은 界面張力, 溶劑相互作用係數, SP 值 등은 近似하며 이 때문에 球狀으로 分離되기 어려운 것이라고 생각된다.

2.2 力學的 性質로서의 相溶性

力學分散, 誘電分散, Tg 緩和彈性率의 溫度依存性, 結晶化速度 등의 測定은, blend 고무의 相溶性評價에 有效하다. 이것들은 直接 blend 고무의 物性에 관련하며 몇가지의 研究를 中心으로 說明하기로 하자.

2.2.1 力學分散에 의한 相溶性의 檢討

藤本氏는 NR/BR, SBR/BR 系의 blend 고무 M=相溶, B=中間(Network 型相分離) I=完全相分離 黃化物에 對한 力學分散을 測定하여 그림 1 및 그림 2를

표 2. 相 溶 性

고 무	IIR	Chlorobutyl	EPDM	SBR	NR	BR
Chlorobutyl	M	—	—	—	—	—
EPDM	B	B	—	—	—	—
SBR	I	I	I	—	—	—
NR	I	I	I	B	—	—
BR	I	I	I	B	B	—
CR	I	I	I	I	I	I

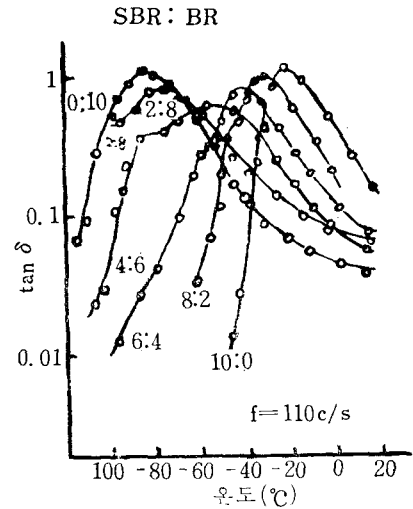


그림 1. NR-BR blend의 力學分散(損失係數)

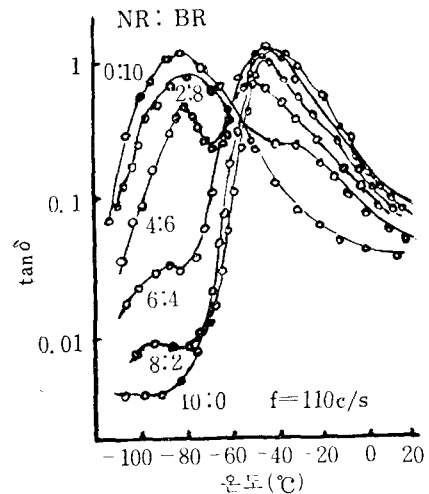


그림 2. SBR-BR bend의 力學分散(損失係數)

일었는데 前者를 micro 不均一分散(相分離), 後者를 比較的 相溶된 均一分散系라고 報告하였다. 그러나 후에 未黃化고무의 力學分散을 測定하여 SBR/BR 系에서도 역시 兩成分의 各轉移에 對應하는 2個의 吸收를 認定하는 相分離系라는 것을 알았다. 바꿔 말하면 SBR/BR 系는 未黃化고무, 黃化고무 어느 경우도 相分離 micro 不均一分散系이다. 단지 黃化고무의 경우 異相界面에 있어서 兩成分 고무分子間에 共架橋가 생기며, 分散粒子는 미세함과 함께 主鎖의 分子運動은 共架橋를 통한 干涉을 받아 全體의으로 平均的인 分子運動을 行하기 위하여 吸收가 1個되었다고 解析된다. NR/BR 系는 黃化後에도 吸收가 2個 있으므로 SBR/BR

에 比較하여 異相界面間의 共架橋가 不充分하다고 생각된다. 이에 의하여 力學的 性質로부터 얻어지는 情報은 그대로 熱力學的인 相溶이라고는 말할 수 없다. 또한 反對로 micro 不均一分散系에도 界面共架橋가 充分히 이루어져서 또한 分子도 充分히 작아지면 物性的으로는 相溶과 같은 모양의 效果를 나타낼 수 있는 것이다. 以上の 現象은 blend 黃化고무의 物性を 檢討하는데 重要하다.

2.2.2 緩和彈性率의 溫度依存性

高野 등은 NR/SBR, SBR/BR, NR/NBR, NR/CR, BR/NBR, BR/CR, SBR/NBR, SBR/CR, SBR/EPDM의 各 blend 고무黃化物에 對하여 0~100°C 사이의 變形에 의한 緩和彈性率을 測定하였는데 相溶性으로부터 3種의 type 로 나누어, SBR/BR 만을 相溶, 다른 全部를 micro 不均一分散으로 하고 이 중에서 NR/SBR 만을 中間程度로 하였다.

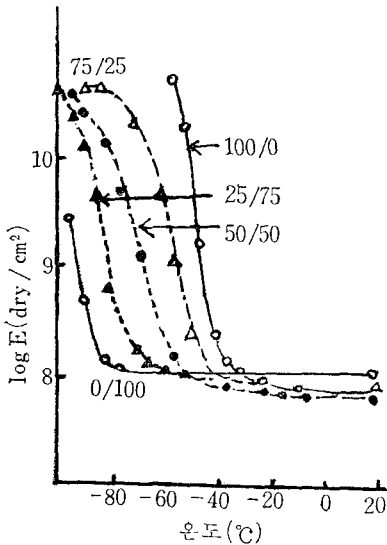


그림 3. SBR/BR(low cis) Carbon Black 配合黃化고무

SBR/BR系는 그림 3에 나타나고 있으며 blend 黃化物의 彈性率溫度曲線은 共重合의 그것과 같게 거동하고 相溶性이 良好한 系로 推定된다. 이 系의 micro 均一分散으로 推定되는 것은 前記 藤本氏의 見解에 의하면 역시 共黃化에 의한 相間 interaction에 기인되는 것으로서 오인된 것이다. 더우기 이것보다 高野氏는 NR/NBR에 대하여 前記 冷凍 破斷面의 電子顯微鏡사진을 찍었으며 比較的 分散粒子徑이 큰 semimicro 不均一分散系를 報告하였다. 또한 未黃化고무, 黃化고무의 彈性率의 溫度依存性을 測定하였다. 이것을 그림 4

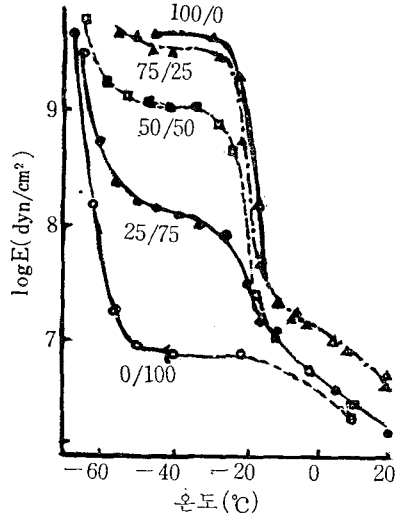


그림 4. NBR/NR(純고무)

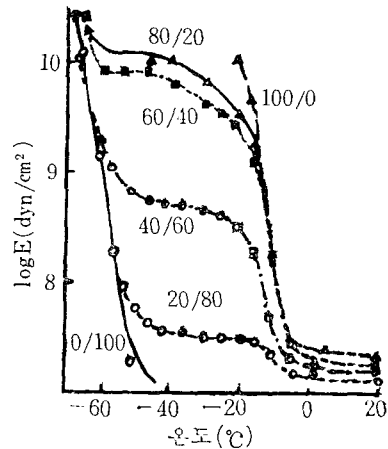


그림 5. NBR/NR 純고무黃化物

및 그림 5에 나타내었다. 未黃化고무~고무 blend 試料는 均一한 두께에 表面을 平滑하게 만들기가 곤란하여 力學的인 試驗에는 不適當하며 彈性率과 力學 分散의 測定例가 없었다. 그런고로 그림 4의 彈性率의 測定値는 參考值이나, 그림 5에 있어서 blend 物에는 NR, NBR의 固有의 Tg에 對하여 2個의 Tg가 인정되었으며 相分離가 推定된다. 그리고 다른 blend 系도 대부분 NR/NBR과 같은 모양이며, 보통 NR/SBR系만은 그림 6에 나타난 것과 같이, 약간 相溶을 나타낸다. 이 경우는 더우기 相溶에 의하여 共黃化에 의한 相間 Interaction의 증가라고 생각하는 것이 타당하다.

따라서 NR/NBR에 관한 변화를 상세히 검토하면 즉 NR, NBR의 各 Tg의 中間溫度 -30°C에 있어서

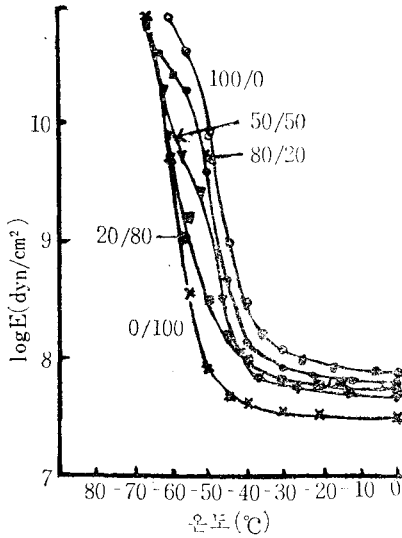


그림 6. SBR/NR Carbon Black 配合黃化 고무

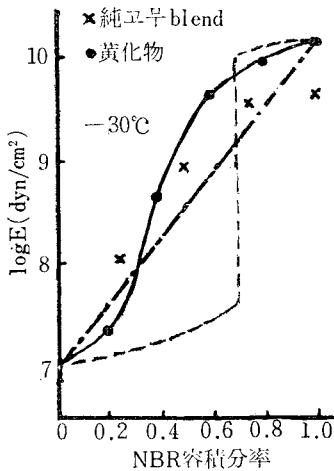


그림 7. NR/NBR 純 고무 黃化物的 -30°C 에 있어서 $\log E$ 와 混合分率의 關係 실험치와 理論值의 比較

各種比率混合物的 彈性率을 plot 시켜 그림 7을 얻었다. A海相中에 뜨는 B島相을 생각하여, B分率 0.7 근방에 있어서 相轉移를 假定하고 河合의 理論式을 適用하여 그림中 破線으로 나타내었다. 未黃化物도 黃化物도 理論曲線으로부터 떨어져 있다. 各種 blend 系에 따라 그림 8에 나타내었다. 加 성성이 대부분 成立되는 것은 SBR/BR, NR/SBR인 것을 알 수 있다. 이러한 性質은 相溶性과 관련이 있는 것은 매우 타당한 일이나 實用的으로는 고무의 耐寒性을 blend에 의하여 改善시키는 技術에 直接 利用할 수 있다. 상세한 것은

3章에서 논의 하자.

2.2.3 結晶化

結晶化傾向이 있는 고무에 非結晶性고무를 blend 시킬 경우, 相溶性의 程度에 따라 結晶化가 影響을 받는 것으로 推定된다. 完전한 相分離인 경우에는 體積效果 만이나, 相溶部分이 있으면 Segment의 配列은 妨害된

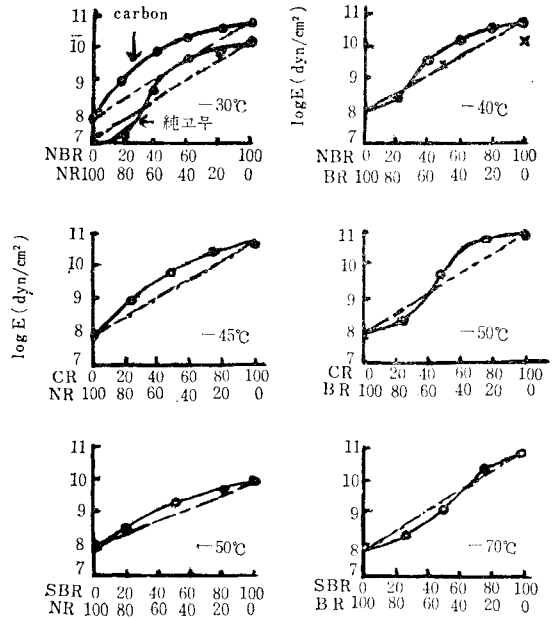


그림 8. 中間溫度에 있어서 各種 blend 고무의 彈性率

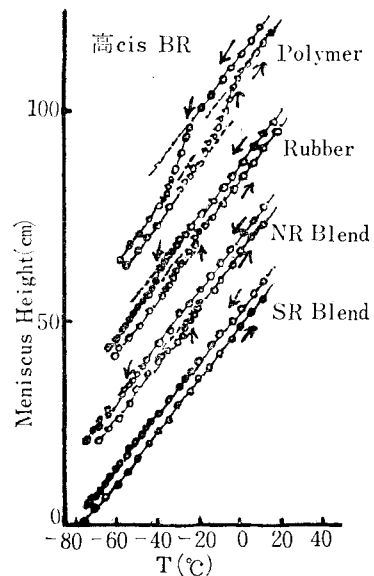


그림 9. 高 cis BR의 各種 配合物의 結晶性

다. 山田, 永松 등은 Tailermeter에 의해, 各種 BR (低-cis, 1, 高-cis, 3 種類)과 NR, SBR blend 黃化物的 結晶化를 測定하였다. NR, SBR, 低 cis-BR 은 單味에서는 結晶性을 나타내지 않으나 高 cis-BR 3 種類中 2 種類는 結晶性이 인정되었다. 가장 현저하게 인정되는 것은 高 cis-BR 이며 다음 純 고무, 黃化물 NR 및 SBR blend 黃化物에 대한 結晶性을 測定한 것이며 (그림 9), 이 순서로 結晶性이 감소된다, SBR 과의 blend 物에는 인정되지 않는다. 黃化 및 相溶性의 程度에 따라 結晶性은 영향을 받는 것이다. 이밖에 blend 고무의 物性例로서 인장강도와 신장율로부터 blend 고무의 相溶性을 추정하는 일이 行하여지고 있다. 前述한 바와 같이 共黃化에 지배되는 것은 다음 章으로 미루겠다.

3. Blend 고무의 物性

이제 前章에서 안 것을 응용하여 고무~고무 및 고무~Plastics 의 모든 物性에 대하여 상세히 검토하여 보자.

3.1 一般性

Polymer A, B가 blend 될 경우, blend 物의 物性, 예를 들면 인장강도 같은 것은 2 成分의 混和性에 대한 한 지배를 받는다. A, B 2 성분중에서 용적분율이 낮은 성분이 일반적으로 島相이 되고 他成分이 海相中에 凝集粒子로서 分散된다. 기계적 혼합에서는 分子狀分散은 생각되지 않고, 混和性이 良好할수록 分散粒子徑

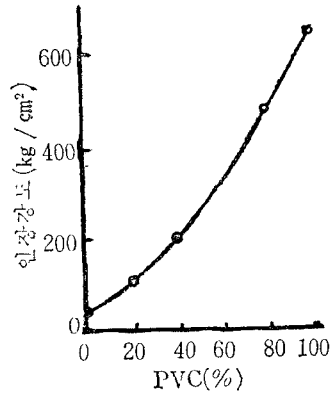


그림 11. PVC-未黃化 NBR Blend 系의 인장강도

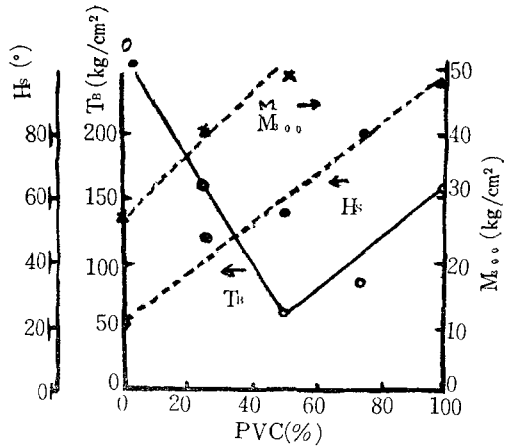
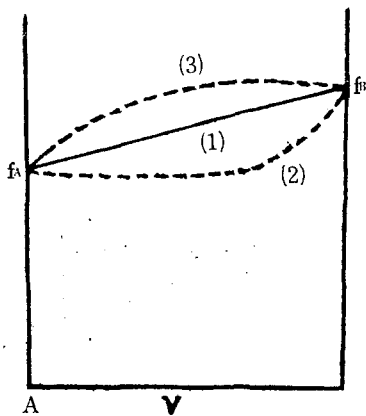


그림 12. NR/PVC의 인장강도 300% 引張應力, 硬度



容積分率

E_A, E_B : A, B의 凝集 Energy

E_A : blend 界面의 相互作用 Energy

(1) $E_A = E_{AB} = E_B$ (2) $E_A > E_{AB} < E_B$

(3) $E_A < E_{AB} > E_B$

그림 10. Blend 系의 인장강도의 加工性

이 작아야 한다. 이런 극한은 分子狀混合이다. 不均一分散系에 變形을 주는 경우 箕浦氏는 3 種의 type를 고려하였다. 이것을 그림 10에 나타내었다. 異分子間의 affinity가 제각기 單一の polymer의 응집력과 近似할 경우는 曲線 (1)로 나타나며 物性은 加成性을 나타내며, Affinity가 正으로 作用할 적이면 曲線(3)이며, 負로 나타나면 曲線 (2)라고 생각한다. 이것을 실제로 맞추어 私見을 加해보면, 이 곳에서 物性을 f , 容積分率을 V 라 하면 加成性은 다음과 같이 成立된다.

$$f = f_A V_A + f_B V_B \quad (1)$$

blend 系를 變形시킬 적에 海相에 있어서 變形은 異相界面을 通過시켜 直列의 島相에 傳達되며 島相도 同一한 變形을 받아 加成性은 대부분 成立된다. 그러나 異相界面의 相間 interaction이 적은 경우에는 海相에 있어서 變形은 島相에 그대로 傳達되며 大變形的 경우에는 벗어남을 일으키는 것도 생각된다. 그림 11의 경우 PVC/NBR은 micro不均一分散이다. 混和性

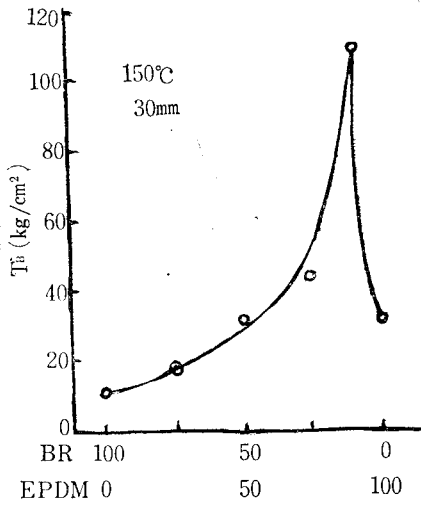


그림 13. BR/EPDM 黃化고무 (黃 7phr)

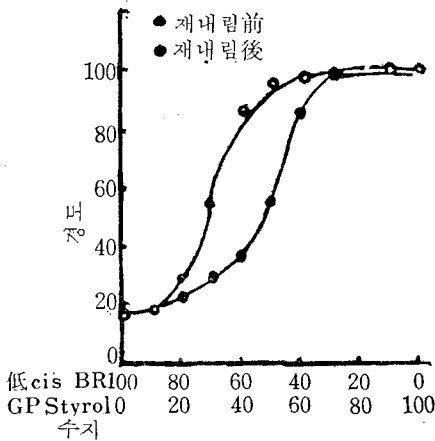


그림 14. 低 cis-BR GP Styrol 樹脂 blend 黃化 物의 硬度

은 良好하며 分散粒徑도 적고, 界面으로는 相溶에 의한 相間 Interaction 이 있다고 推定되며, 未黃化에도 加成性은 成立된다. 한편 PVC/NR 은 그림 12 에 나타난 바와 같이 各單獨成分에 따라 示하된다. 이것은 micro 不均一分散系이며, 그 위에 相溶性이 없고, 또한 共架橋가 없기 때문에 相間的 Interaction 이 적고, 物性은 연속상으로 지배되며 ①式에 있어서 A相이 連續相인 경우에 $f_A V_B$ 의 關係가 적어진다. 그리고 50/50의 근방이 相轉移點이라고 생각하면 物性의 極小點이 된다. 이 경우는 그림 10에 (2)는 相間的 interaction 이 어느 程度 存在하는 것이라고 생각될 것이다. 引張強度등의 物性에서 (3)에 해당하는 경우는 일반적인 blend 系에서는 그 例가 적다. 後述하는

EPDM/BR(低不飽和 고무/高不飽和 고무)의 경우 90/10 blend 物은 一般黃化配合에서는 海相의 EPDM이 黃化되지 않기 때문에 物性이 極端的으로 낮다. 이것은 PVC-NR 과 그 原因은 다르나 舉動은 같은 것이다. 그러나 黃을 7 phr 이상 配合하면, 正常的인 黃化物이 일어나며 引張強度를 비롯하여 모든 物性은 單味黃化 고무를 훨씬 上昇하며, 그 위에 bloom이 보이지 않는다는 것을 木村, 倉林가 發見하였다. 이것을 그림 13에 나타내었다. 이 경우는 各相의 黃化 및 相間的 共架橋가 充分히 行하여짐과 동시에 高野의 高찰과 같이 BR 粒子相이 ebonide 化되어 補強劑 役割을 하는지도 모르겠다. (3)의 例에 適當하다고 생각된다.

物性의 種類 및 條件에 의하여 加成性의 曲線이 變한다고 생각된다. 例를 들면 前記 그림 12에 있어서 M_{300} 및 硬度 H_s 와 함께 PVC의 容積比率의 증대에 따라 直線的으로 增大된다. 變形이 큰 引張強度의 경우에는 界面에 있어서 差가 生기고 海相의 物性에 支配를 받으나 變形이 적은 引張應力이나 硬度에서는 應力의 전달이 充分한 程度의 相間 interaction 이 있다고

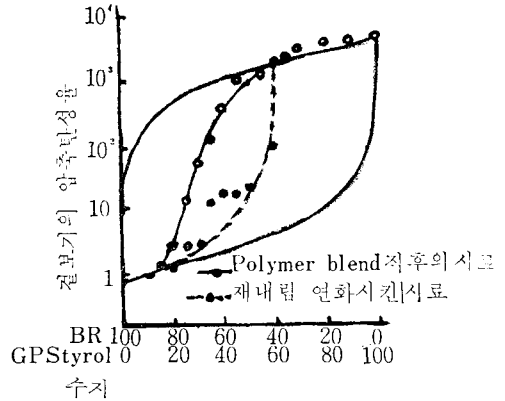


그림 15. 겔보기의 壓縮彈性率

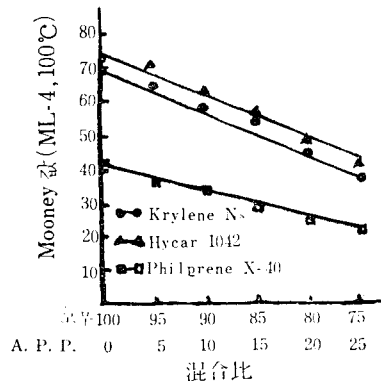


그림 16. Mooney 粘度

생각된다.

以上 몇개의 예를 들어 model의으로 blend系의 物性を 설명하였으며 고무~고무, 고무~Plastics에 대하여 未黃化物과 黃化物로 나누어 검토하여 보자.

3.2 未黃化고무의 物性

Polymer blend의 目的의 하나는 加工性의 개선이다. Mooney 粘度, flow-test, 收縮 등의 改善를 目的으로 blend가 行하여졌으나 경험적인 것이 많이 있으며 아직 度 충분히 해석되지는 않았다. 이 前에 BR/Polystyrene, BR/PE 등의 blend系의 未黃化物의 物性에 대하여 佐武氏의 報告가 있다. 고무~고무系에서 加工性은 別途로 생각하고 未黃化物에서 광범위하게 物性의 검토가 行하여졌다. 고무~熱可塑性樹脂의 경우는 未黃化物에도 비교적 平滑한 시료가 얻어졌으며 硬度나 탄성율에 대한 轉轉移의 效果 등은 비교적 검토하기 쉬운 것이다.

佐武氏는 140°C roll에 BR, GP styrol樹脂의 順으로 polymer-blend를 10分間 行하였다. 이 blend物의 硬度 및 壓縮彈性率을 나타낸 것이 그림 14, 15이다. 硬度는 blend直後의 試料에서 어느 쪽이나 S字形曲

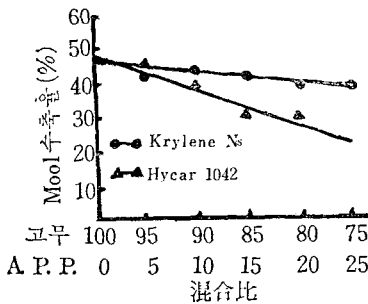


그림 17. Mill 收縮率

線을 나타내고 BR 100~85에서는 BR은 海相, Styrol樹脂는 島相, BR 0~40의 영역에서 海島가 바뀌며 BR 85~40의 blend系에서는, 海-海混合이 생각된다. 여기에서 曲線 I 및 II는 河合가 micro不均一分散系의 力學 model로 부터 유도된 理論式으로, I은 이 경우 BR가 海相, II는 styrol樹脂가 海相이라고 가정하고 있다. 電子顯微鏡寫眞에도 前述의 推定이 옳다는 것을 佐武등은 確認하였다. 硬度에서도 海相의 支配를 받고 있는 것을 알았다. 佐武氏 등은 이 試料를 70~110°C에서 다시 roll混合을 行하였더니 얻어진 고무는 軟化됨을 알았다. 이것은 roll에 의하여 充分히 절단되어 機械的으로 海相의 styrol樹脂가 島相으로 轉換됨으로서 海相의 고무에 硬度가 支配된다는

것을 생각할 수 있다. 佐武는 電子顯微鏡사진에서 以上의 생각이 옳았다는 것을 나타내었다. 한편 BR/SBR block 共重合體의 未黃化 bledd物에는 相溶性이 良好하기 때문에 硬度는 blend比에 대하여 加工性을 나타내고 壓縮彈性率은 log E가 blend比에 대하여 直線으로 나타난다고 보고하였다.

그런데 blend고무의 加工性에 對하여 未黃化 blend고무의 Mooney 粘度, mill 收縮率, flow-test 등을 들 고 있다.

加工性 改善를 위하여 고무에 熱可塑性樹脂를 blend시킨 例가 많다. 例로는 飭野 등은 Atactic-polypropylene과 SBR 또는 NBR과의 混合系에 있어서 各種의 加工性을 測定하였다. 어떠한 blend系도 micro不均一分散系이며 Mooney 粘度 및 mill 收縮率은 樹脂의 混入率增加와 함께 直線의으로 低下되며 加工性의 改善를 나타내고 있다. (그림 16, 17) 다른 것에도 data는 多數가 있으나 대부분 加工性을 나타내 고 있다. 飭野 등은 다시 압출성의 評價를 carvey die에 의하여 수량적으로 표현되며, 熱可塑性樹脂 blend에 따른 고무의 加工性改善를 나타낸 것과 같은 흥미로운 方法도 행해지고 있다.

藤井는 PVC와 各種고무와의 blend物에 대하여 flow-test에 의하여 溶融粘度 η 을 구하여 urethane고무, nitril고무 등 相溶性이 良好한 blend系에서 log η 에 대하여 加工性이 인정되고 있으며, BR, EPM, PE 등도 相溶性이 不良한 系로서 加工性이 인정된다고 보고 되어 있다.

3.3 黃化고무의 物性

blend黃化고무의 物性を 支配하는 것은, 이것도 이 야기 한 바에 의하면 2成分의 相溶性이 좋은 것은 오히려 2成分의 黃化程度 및 異相界面間의 共架橋 정도에 지배를 받는다. 여기에서 약간의 物性を 中心으로서 各種 blend고무系의 特性을 검토하자.

3.3.1 引張特性

高野는 2.2.2에서 이야기 한 바와 같이 各種 blend고무黃化物의 引張特性을 報告하였으며, 이것을 그림 18에 나타내었다. SBR/BR은 이미 이야기한 바와 같이 micro不均一分散으로 되어 있으며 他系보다 混和性이 良好한 黃化物의 引張特性은 全部加成性을 가지고 있으며, 共黃化를 充分히 行할 수 있다는 것을 나타내고 있다. NR/SBR도 대체로 같은 모양이다. NBR/汎用고무 blend系는 SP값의 差로서도 推定할 수 있으며, 相溶性은 不良한데도 不拘하고 引張特性은 거의 加成性을 가지고 있다. CR/汎用고무 blend만은 各成分고무의 物性值 아래에서 돌고 있다는 것을 알았

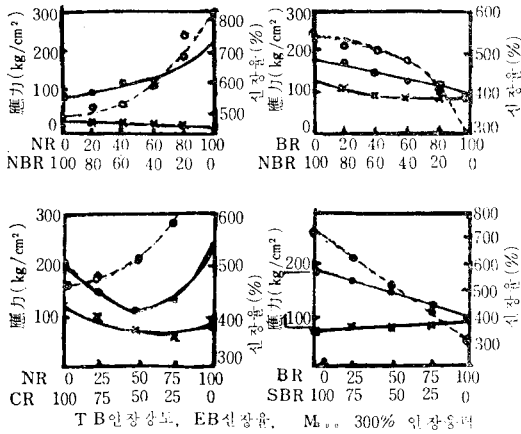


그림 18. 各種 blend 고무의 引張特性

다. 또한 EPDM/汎用고무系는, EPDM Rich의 근방은 黃化되지 않고 極히 物性値가 낮은 것으로 되어 있다. (그림 20 참조)

이러한 것을 상세히 검토하는 것은 극히 흥미가 깊다. 먼저 NBR/汎用고무系는 黃化系가 同一하며 그 위에 兩成分의 黃化速度도 거의 同一하며, 異常現象만 없으면 充分히 各成分의 黃化 및 共架橋가 期持된다. 또한 CR/汎用고무는 一般적으로는 各成分의 黃化速度는 거의 均衡이 잡혀져 있으나, 黃化系를 달리하기 때문에 共架橋는 不充分한 것이 예상된다.箕浦는 Aldehyde 黃化에 의하여 NR/CR blend系가 加成性이 얻어진다는 것을 報告하고 있다.

그러나 다음에는 EPDM/汎用고무系이다. 이것은 異常現象이다. benzene의 抽出量을 調査하여 보니 (그림 19) 抽出量은 EPDM量에 따라 增大하며 그 위에 抽出量의 赤外分光分析의 結果는 거의 EPDM만에 있다. 즉 單一의 EPDM이면 이 黃化系에서 충분히 黃化되나 汎用고무와 混和하였을 때에는 EPDM相만이 黃

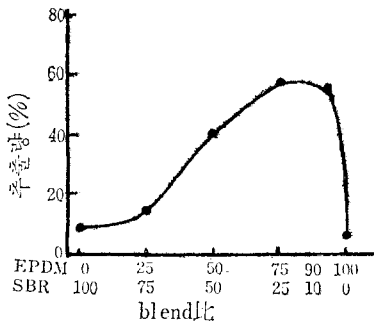


그림 19. EPDM/SBR~黃化의 blend比와 抽出量

化되지 않는다. 第十回 工研會에서도, 例로서 黃化劑를 EPDM相에만 混和시켜서 다른 고무와 blend시킨다는 등의 各種의 方法을 取하였으나 解決되지 않았다. 단지 黃을 7 phr 이상 첨가하는 경우에 EPDM 80~90%의 blend物의 物性は 대단히 양호해지는 것을 발견하였다. 당시 그림 19에 의한 현상은 各成分의 黃化速度의 不均衡때문이라고 생각하는 것이 압도적이었으며 EPDM의 黃化速度를 크게 하기 위하여 第3成分의 개량이 많이 행하여졌다. 橋本등은 最近의 EPDM(표 3)을 利用하여 一般의 黃化系에서 SBR와의 blend物의 引張강도를 測定하였다. 이것을 그림

표 3. 黃化速度定數와 相互作用係數

Polymer	第3成分	黃化速度定數 $10^2(\text{min}^{-1})$	相互作用係數 $\mu(20^\circ\text{C})$
Royalene 301	DCP	0.82	0.478
Keltan 70		0.89	0.482
Nordel 1040	1.4-HD	0.93	0.493
Nordel 1070		1.29	0.490
Nordel 1145		1.36	0.483
Epsyn 40	ENB	1.38	0.476
Epsyn 70		2.52	0.476
Vistalon 4608	ENB	2.99	0.467
Royalene 501		2.90	0.484
Royalene 502		2.90	0.472
Epsyn 55		6.30	0.450
SBR 1502		7.20	0.334

DCP Dicyclopentadiene
1.4-HD Hexadiene
ENB Ethylidene Norbornene

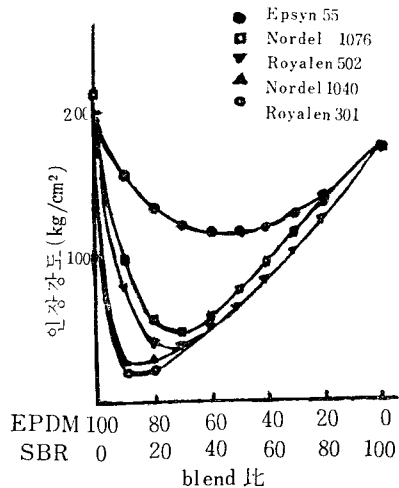


그림 20. Blend比와 引張強度

20에 나타내었다. 黃化速度 및 相互作用係數가 SBR의 그것에 가까워질수록 blend 物의 物性は 改善되거나 또한 不良하기도 하다. 이런고로 兩成分의 黃化速度의 均衡반으로도 解決되지 않는다. 橋本는 다시 架橋形態의 影響을 調査하기 위하여 C—C 架橋로서 DCP, monosulphide 架橋로서 無黃 TMTD, polysulphide 架橋로서 DPG(S 1.5) 最後의 兩者의 中間으로서 MBT(S 1.5)를 선택하고, 加成性を 檢討하였더니, DPG의 경우 거의 加成性이 없어진다는 것을 報告하였다. (그림 21), TMTD의 경우는 최고로 不良하였다. 以上의 理由가 반드시 架橋의 形態나, 黃化速度의 均衡이나 또는 그 以外의 黃化劑의 擴散現象 따위에 의한 것이냐가 明白치 않다.

Gardiner는 鹽素化 butyl 고무 CIIR(低不飽和高무)와 汎用고무의 blend 系의 共黃化에 대하여 검토하고 EPDM을 함유하는 低不飽和高무와 汎用고무의 異相界面에 있어서 黃化劑의 擴散現象이 인정된다고 報告하였다. CIIR 및 汎用고무의 共黃化板(CIIR의 편에만 黃化劑가 들어감) 2枚를 並列로 接하고 slide glass 間에 놓고 153°C에서 1分間 加熱加壓시킨 후, 試料를 水中에서 冷却시켰다. 이 資料를 220 倍의 位相差顯微鏡으로 調査한 결과 (1) 低不飽和高무중의 黃化劑가 있는 것은 汎用고무에 擴散된다. (2) 界相界面과 再結晶시킨 黃化劑와의 사이에 黃化劑가 없는 透明한 zone이 보이나, 이 zone은 고무중에 溶解된 黃化劑가 擴散되어 室溫에서 再結晶에 必要한 濃度以下로 되어 있기 때문에 이 zone의 幅은, 擴散의 程度에 關係된다. (3) 이 영역에는 擴散勾配가 성립된다. 界面근방의 擴散勾配를 model 的으로 나타낸 것이 그림 22이다.

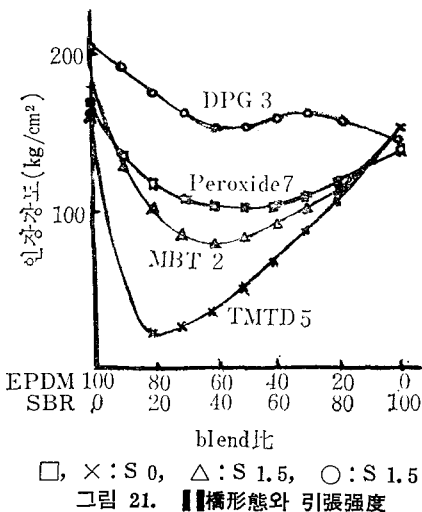


그림 21. 架橋形態와 引張強度

各種異相고무와 各種黃化劑에 대한 擴散 zone의 幅을 測定하여 표 4를 얻었다.

표 4. 擴散 zone의 幅 (μ)

No. 1+고무黃化劑	EPDM	SBR	NR	BR	CR
Butyl DOTG	5	10	40	4	6
TMTD	0	15	15	40~60	17
MBTS	0~5	10	0~10	16~26	5~15
TMTU	0~5	0	60	70	50
PPD	5~10	15	20~40	50~60	60~80
NBC	0~4	13	10~15	24~30	20~40
Chlorobutyl					
TMTD	0	10~30	10~20	0~10	15
MBTS	0~30	10~30	0~40	10~60	20~40
TMTU	20	40	30	—	20
PPD	50	40~60	50~60	30~40	20~40
MDT	20~25	30	20~30	20~30	30~40
EPDM					
TMTD	70	60	40	40	50
MBTS	—	—	—	—	—
DOTG	70	200	160	80	80

TMTU Trimethylthiourea

PPD Piperidine pentamethylene dithiocarbamate

NBC Ni-Dibutyldithiocarbamate

以上을 총괄하면 黃化溫度에서 黃黃化가 始作되기에 黃化劑의 擴散이 완료되며 異相界面의 근방에 약 100 micron 以內 정도로 黃化劑의 濃度勾配가 形成된다. 이것은 異相고무間의 黃化劑의 溶解度의 差에 따라 생기는 것이다.

지금 micro 不均一分散系를 생각하면 島相粒子徑은 數 μ 程度의 order의 것이므로 粒子界面을 通하여 黃化劑의 移動이 行해진다. 만일 같은 量의 黃化劑를 兩相에 添加하여 두어도 黃化時에는 異相근방에서 濃도가 懸저하게 다른 게 나타난다. 黃化溫度에 있어서는 界面근방의 2相의 黃化劑의 分布係數 K는 이 온도에서의 A고무중의 溶解度 S_A 와 B고무중의 溶解度 S_B 와의 比로 표시되며, Gardiner의 測定結果에 依하면 SBR/EPDM에서 K는 黃의 경우는 1.48, TMTD의 경우는 6.6 以上이다.

이와같이 黃化劑濃度는 島相粒子의 界面을 둘러싸고 다르다고 하면, 兩相의 界面근방에서 黃化速度의 不均衡이 일어나고 또한 共架橋가 일어나기 어려운 것이 예상된다.

EPDM이나 Butyl 고무가 汎用고무와의 blend 系에서 正常的인 黃化物이 얻어지지 못하는 것은 黃化劑의 擴散現象에 있다는 것을 最近에 알았다. 이 方面에 研究가 급후 成행하여지고 있으며 科學的으로도 實用的으로도 대단한 흥미가 있는 事實을 나타내고 있다.

以上 引張特性을 物性的 代表로서 最近의 動向을 이야기하였다. 다른 物性으로는 摩耗, 反撥彈性, 應力緩和 등의 data가 있으며 充分한 解析이 行하여지지 않고 있으므로 여기서는 耐寒性과 耐 ozone 性에 대하여 이야기 하기로 하자.

3.3.2 耐寒性

blend에 依하여 NBR과 CR의 耐寒性을 改善시키는 것은 日常行하여지고 있다. 2.2.2에서 高野등이 測定한 blend系의 低溫에 있어서 彈性率의 結果로 부터 耐寒性을 檢討하자.

NBR/NR blend系(그림 4, 5)에서 高찰한 바에 의하면 NBR에 NR을 40% 程度 blend시키면 NR 單味와 다르지 않다. 단지 凍結點 T_g 와 脆化點 T_b 는 blend 效果가 明瞭하다. 耐寒性으로 實用上 重要한 것은 T_g 와 T_b 가 낮은 것보다 오히려 T_5 와 T_{10} (室溫의 Young 率이 5 배, 10 배 程度의 溫度)가 重要하며, 室溫의 彈性率을 $10^7 \sim 10^8$ dyne/cm² 이라고 하면 T_{10} 은 대개 $10^8 \sim 10^9$ dyne/cm² 程度가 되는 溫度가 되고 그림 23은 NBR/NR系의 10^8 및 10^{10} dyne/cm²에 달하는 溫度 및 脆化點 T_b 와 混合分率의 關係를 나타내었다. T_b 는 混合割當에 對하여 대개 直線的이며 凍結點에 가까운 10^{10} dyne/cm²에 달하는 溫度는 NR을 40% blend시킨 것은 NR 單味와 同一한 結果를 가지고 있다. 또한 10^8 dyne/cm²에 달하는 溫度는 NR을 60% 이상 섞지 않으면 全然 效果가 없는 것을 알았다. NBR, CR, SBR의 耐寒性을 NR 또는 BR(低 cis) blend에 의하여 개선한 效果를 그림 24 및 25에 나타내었다. SBR만은 BR 또는 NR에 의하여 대개 blend 比率에 應하여 耐寒性이 良好하다. 그러나 NBR, CR은 BR 또는 NR을 적어도 60% 이상 blend시키면 耐寒性의 改善이 이루어진다. 그러나 이제까지의 耐寒性은 熱平衡直後의 硬化에 관한 것이었으나 結晶化에 따라 硬化의 改善도 적절한 blend에 의하여 效果가 있

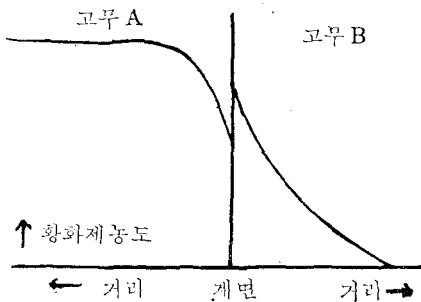


그림 22. 界相界面에 있어서 擴散勾配

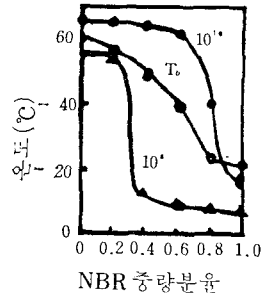


그림 23. NR/NBR 純고무 黃化物의 10^{10} , 10^8 dyne/cm²에 달하는 溫度 및 T_b 와 分率과의 關係

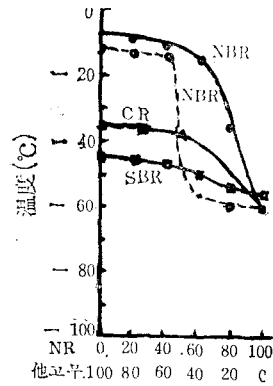


그림 24. 10^9 dyne/cm²에 달하는 溫度(NR-他고무系)

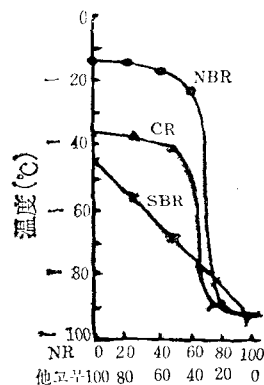


그림 25. 10^9 dyne/cm²에 달하는 온도(BR-他고무系)

다. NR 및 CR은 제각기 -25°C , -10°C 를 中心으로 最適結晶化溫度가 있고, 黃化物은 時間에 따라 硬化되며 歪下에서는 永久歪가 增大된다. 低 cis-BR은 이러한 溫度에서 結晶化를 認定할 수 없으므로 NR,

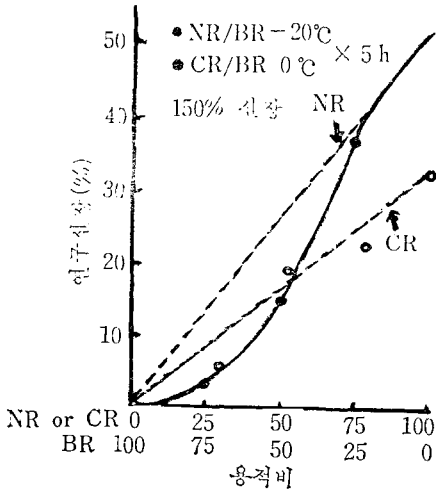


그림 26. NR/BR or CR/BR blend의 結晶化效果(Carbon 配合)

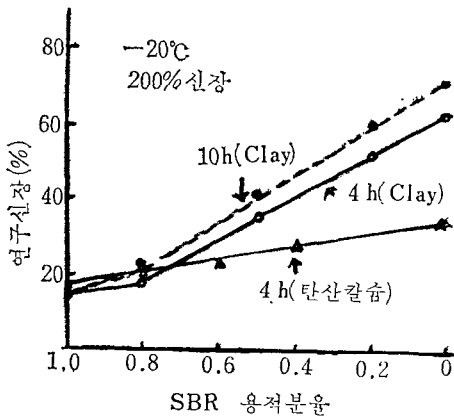


그림 27. NR/SBR blend의 結晶化效果(Clay 및 탄산칼슘配合)

CR 과의 blend의 效果를 調査하였다. (그림 26)

NR/BR은 micro不均一分散系라고 말하나 島相球徑이 적으며 相互溶解된 部分이 어느 程度로 存在한다는 것도 생각되나, 어떠한 것도 混和性은 比較의 良好하다고 생각되며, 加成性 以上으로 良好한 效果가 얻어진다. 한편 CR은 대개 BR의 添加에 依하여 CR의 容積減少에 比例하여 永久歪는 低下된다. 또한 그림 27에 NR/SBR blend系의 -20°C 에서의 영구신장을 나타내었다. SBR은 非結晶性이며, NR의 容積減少에 比例하여 영구신장은 저하된다.

3.3.3 耐 Ozone 性

耐 Ozone 性은 最近 많은 고무製品에 要求되는 最重要한 性能中의 하나라는 것을 말할 必要도 없다.

EPDM이 出現하므로써 NR, SBR, BR, NBR 등 耐 Ozone 性이 낮은 고무에 EPDM을 blend시키는 것이 보통이다. NR에 EPM을 blend시킬 경우의 耐 ozone 性에 관한 검토를 Andrews가 行하였다. EPM을 blend시킬 경우, Macro한 Ozone crack의 生成에 필요한 臨界 Energy가 크다는 것을 인정하였다. 이 경우 EPM은 $0.3\sim 1.0\mu$ 의 分子粒子狀이며 NR의 連續相中에 不均一하게 分散되어 있으나 NR 相中에 생긴 ozone crack은 micro로 부터 macro의 것으로 成長하는 過程에서 ozone에 안정한 相에 충돌을 하나 이때에 物理的 障害가 된다. 障害에 충돌한 대부분의 crack은 성장을 정지하나 一部の crack은 障害를 넘어서 성장한다. 이때 넘는 확율은 blend比와 試料中에 彈性變形에 依하여 저축되는 energy의 函數이다. 이 검토로부터 EPDM이 相溶되지 않는 경우에도 micro로 分散되

표 5. SBR/EPDM系의 耐 Ozone 性

項 目	EPDM/EPDM/EPDM/EPDM/EPDM				
	0	10	20	30	50
T_B (psi)	2630	1960	1480	1400	810
E_B (%)	570	500	310	290	210
M_{300} (psi)	1370	1120	1450	—	—
Hs(Shore A)	67	64	67	67	68
Crack 發生時間 (hr)					
(1) 50 pphm 38°C	2 hr	2 hr	2 hr	12月 OK	12月 OK
(2) $100^{\circ}\text{C}\times 70$ 時間 老化後	2 hr	2 hr	2 hr	12月 OK	12月 OK
(3) 屋外曝露	1週間 以上	1週間 以上	4週間 以上	40月 OK	40月 OK

ASTM D 518-61 Method B Bendorf 式

면 充分한 耐 ozone의 效果가 기대된다. 事實 Ossefort의 報告에 의하면 SBR에 EPDM을 約 30% blend시킨 것에 따라, 비약적인 耐 Ozone 性이 向上되는 것이다. (표 5) 표에서 30% EPDM 以下로는 效果가 기대되지 않는 것을 알게 되었다.

4. 結 論

緒論에서 既述한 polymer blend의 効用과 같이 그의 應用範圍가 意外로 廣範圍한 뿐만아니라 우리 生活과 密接한 關係에 있는 日用商品과도 淸을레야 淸을 수 없는 位置를 찾아하고 있기때문에 polymer blend의 科學과 技術은 그의 機構 등 不明한 點이 많아 그의 說明 또는 理解의 難點이 많고 그의 將來의 연구에 期待되는 바가 크다.

단지 이제는 經驗的으로 polymer를 混合하여 좋은

결과를 얻고는 있으나 將次 그의 中心課題들이 하나 하나씩 그의 神秘性이 科學의 힘으로 征服되는 날에는 새로운 理想境인 polymer blend의 無陵桃源이 이루어지게 되리라고 確信되는 바입니다.

參 考 文 獻

1. M.H. Walters: Trans, I.R.I., 38, 740(1962)
2. 河合弘迪 小川靖雄: 高分子, 12, 752(1963)
3. 高柳健次郎: プラスチック스 13, 1(1962)
4. E.H. Andrews: J. App. Polymer Sci 10 4764(1966)
5. 第10回工研會 "ethylene propylene rubber의 研究" (1966)
6. 高野良孝 丹野博義 外 1人: 日ゴム協誌 40, 103 (1967)
7. P.A. Marsh A Voet L.D. Price: Rubber chem. Technol. 40, 359 (1967)
8. W.H. Hess, C.E. Scott, J.E. Callan: Rubber Chem. Technol., 40, 371(1969)
9. 井本稔 箕浦有二: 日ゴム協誌 38, 414(1965)
10. J.B. Gardiner: Rubber Chem. Technol. 43, 370 (1970)
11. 藤本邦彦, 吉村信哉: 日ゴム協誌, 39, 284, (1965)
12. 藤本邦彦, 吉村信哉: ibid 41, 161(1968)
13. 山田三郎衛, 吉村信哉 外 1人: 日ゴム協誌 38, 1086(1965)
14. 箕浦有二, 司雅博: 高分子 12, 770(1963)
15. 後藤邦夫: Polymer blend, p. 36(1970)(日刊工業新聞社)
16. 井本稔 箕浦有二: 日ゴム協誌 38, 646(1965)
17. 木村都威, 念林正明: 日ゴム協誌 40 406(1967)
18. 佐武邦夫: 日ゴム協誌 41, 1089(1968)
19. 佐武邦夫: ibid 41, 89(1968)
20. 佐武邦夫 前田邦夫: ibid 42, 500(1969)
21. 飯野博一 司雅博: ibid 38, 51(1965)
22. 橋本健次郎 原田千津: 日ゴム協誌, 43, 852(1970)
23. J.B. Gardiner Rubber chem. Technol. 41 1312 (1968)
24. Z.T. Ossafort, et al: Rubber Age, 101, 47(1969)
25. 岩義一郎 松永孜也: 日ゴム協誌 41, 540(1968)

<TOPICS>

澱粉과 NBR 와의 Masterbatch

전분과 NBR 와의 Masterbatch 에 관한 연구는 以前에도 연구된바 있었으나 屈抵抗性이 나쁘고 加工性에도 難點이 있기 때문에 Masterbatch 제조공정을 加少제의 혼입으로 개량하였다.

먼저 formaldehyde 와 전분의 OH 基가 반응되면 hemiacetal 이 되고 또 Phenol 과 과잉의 formaldehyde의 반응으로 2, 4, 6, -tri(hydroxymethyl) phenol 이 생성되는데 이들 hemiacetal 과 Phenol 유도체는 Nitrite 基와 되는 점을 이용한 것이다.

전분 slurry 는 4l 의 물에 200g(1.24mole)의 전분을 가하고 다시 Jelatine 化를 위해 40g(1 mole)의 수산화나트륨(50% 수용액)을 가한 다음 Table 의 順序에 따라 제조한다.

이렇게 제조된 Masterbatch 는 ASTM D 17-72 에 따라 黃, 아연화, 촉진제를 가하여 가황한다.

가소제로서는 Octyl diphenyl phosphate 와 butylphthal butyl glycolate 가 가장 좋은 物性을 나타내고 tributyl ethyl phosphate 는 引張強度와 伸張率은 가장 좋지만 屈曲抵抗性이 나쁘다.

formaldehyde 및 resorcinol 의 物性에 對한 영향으로는 1.9g 의 formaldehyde 와 4.0g 의 resoreinol 가 引

張強度와 伸張率이 가장 좋고 屈曲性은 신제품의 약 半 정도이며 formaldehyde 와 resorcinol 의 mol 비가 3 : 1 일 때 加黃物性이 모든 點에서 가장 좋다는 것이다

Table. Masterbatch Preparation.

Starch Slurry	
A	B&C
NaOH	NaOH
+	+
Carbon disulfide	formaldehyde resorcinol plasticizer Mixture
+	+
Formaldehyde resorcinol Plasticizer mixture	Carbon disulfide
+	+
sodium nitrite	sodium nitrite
+	+
Nitrile latex	Nitrile latex
+	+
2M sulfuric acid	2M Sulfuric acid

Crumbs (0.25 in dia agglomerate)
Water washed and air dried at 75°C

Rubber World, 12月號, 27(1973)