

열가소성 가황물 : 1. PP-EPDM, Nylon-NBR TPV 및 TPV 탄성율의 예측

도 인 환 · 김 병 규

1. 서 론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer : TPE)는 열가소성 플라스틱의 성형가공기술의 적용이 가능한 고무상의 물질들로 soft segment로써 고무 domain과 hard segment로써 열가소성 domain을 함께 가지고 있다. 고무 domain으로서의 soft segment는 고무사슬과 같이 유연하며, 응력에 대해 엔트로피변형을 나타내는데 이러한 특성은 TPE에 있어 유연성을 부여한다. 한편 열가소성 domain으로서의 hard segment는 일반적인 결정성 플라스틱의 사슬과 같은 결정성을 가지며, 고무 사슬중의 가교점과 같은 역할과 함께 용융특성을 가지고 있어 이를 통해 TPE에 있어 가공성과 recycle성을 부여한다. 따라서 TPE는 이러한 서로 다른 특성을 갖는 hard와 soft segment를 통해 양쪽 성질에 의한 상분리 조작으로 다양한 물성변화가 가능하게 되고, 형태학(morphology)에 있어서도 이질성(heterogeneity)을 나타내게 되는 것이다.

TPE의 최대특징은 범용플라스틱과 같이 가공이 용이하고, 높은 생산성, scrap재생 가능성을 가짐과 동시에 hard와 soft부분의 국부적인 변화를 통해 제품생산의 다양화가 가능하다는 점이다. 그러나 천연

고무에 비해 탄성적 특성이 다소 미흡하여 천연고무에 대한 직접적인 대체제품으로 사용할 수 없다는 점과, 불충분한 내열성과 기계적 물성 향상이 TPE의 문제점으로 나타난다. 이러한 TPE의 문제점 극복을 위한 고성능화는 가교의 도입과 블렌드화, 합금화 및 유리섬유의 첨가와 충전제 첨가 등의 방법으로 나타나고 있는데 이중, 동적가황(dynamic vulcanization)기술이 주목을 받고 있다.

TPE의 경우 soft segment는 block 혹은 multi block polymer 등의 미가교 고무탄성 segment와 가소화 polymer가 주체였고, 물리적 가교점에 해당하는 hard segment는 말단 multi 구조의 경질 block과 segment의 응집력과 수소결합, 이온결합 등에 의해 형성되어 있었다. 그러나 어떠한 segment간의 결합에너지도 van der Waals력과 이온결합력과 같은 약한 결합으로 이루어진 것이어서 내열성, 내유성, 고무탄성이 만족스럽지 못하다. 이러한 특성의 향상을 꾀하기 위하여 혼련 혹은 분쇄단계 동안에 열가소성 matrix내 미세하게 잘 분산시킨 고무입자에 가교반응을 도입하여 TPE 본래의 용융특성을 유지시킨 것이 동적가황기술의 특징이며,¹⁻⁹⁾ 이 기술을 통해 열경화성 고무물성과 열가소성 플라스틱의 가공성을 갖춘 가장 유용한 탄성체 성질의 혼합물을 얻을 수 있다.

이렇게 얻어진 물질을 열가소성 가황물(thermopla-

stic vulcanizate : TPV)이라 하며, 이 TPV는 TPE의 한 범주로서 고무상의 완전가교 혹은 완전경화라는 점에서 미가교 고무상 혹은 부분적으로 가교된 고무상을 갖는 TPE와 구별되어 진다.^{10~14)} TPV는 특히 충격강도와 탄성율의 현저한 증가, 소성변형의 감소, 그리고 고온에서의 물성유지력의 향상은 주목할 만한 것이다.

본 고에서는 우선 이러한 개념을 바탕으로 먼저 PP-EPDM TPV와 Nylon-NBR TPV를 살펴보고 TPV에 있어 탄성율 예측에 관한 이론적인 고찰을 하려 한다.

2. 제 법

PP-EPDM TPV의 경우, 먼저 EPDM고무와 PP를 Cam type mixer(예 : Brabender mixer)내 180~190℃, 80rpm으로 3분정도 용융혼련한다. 이어 가교제와 활제를 넣고서 가황에 기인한 혼련 torque가 최대로 도달한 후 3분정도 더 혼련한다. 혼련물은 mixer부터 제거된 후 균일성을 위해 1분 정도 재혼련한다. 최종적으로 mixer로 부터 제거된 혼련물은 냉각이 일어나기 전에 프레스를 이용하여 3~5mm 정도의 두께를 갖는 판상으로 성형한다.

Nylon-NBR TPV의 경우, 나일론과 니트릴 고무를 mixer내에서 215℃, 80rpm으로 2~6분정도 용융혼련한다. 이어 가교제를 넣고 1~6분정도 더 혼련하며 이때 batch의 과열방지를 위하여 혼련속도를 감소시킬 필요가 있다. 이후 판상을 얻기까지의 과정은 PP-EPDM TPV계와 거의 유사하다. 열화방지제를 사용하는 경우 열화방지제는 최대 가황에 도달후 첨가되며 가소제와 충전제를 사용하려는 경우 나일론과 고무를 블렌드하기 전에 먼저 니트릴 고무와 혼련한다.

니트릴 고무는 혼련온도에서 가교제없이 자가경화(self-curing)하는 고무와 경화시에 가교제가 필요한 비자가경화(nonselcuring)하는 고무로 나뉘어진다. 전자는 혼련온도에서 2~8분 내에 굳어지고 부스러

지는 특징과 함께 80%이상의 불용성 겔(gel)을 포함하고 있으며, 후자는 부스러짐이 없이 약 20여분간 혼련이 가능하고 20%이상의 용융성 겔을 포함하고 있다. 이러한 이유로 인하여 Nylon-NBR TPV계 경우 두가지 니트릴 고무 각각에 대한 비교 논의가 있을 것이다.

Table 1은 Nylon-NBR TPV에 있어 나일론 종류에 따른 혼련온도와 성형온도를 나타내고 있다.

3. PP-EPDM TPV

Fig. 1과 Table 2는 각각 가교된 고무입자의 크기가 TPV의 응력-변형거동에 미치는 영향과, 가황방법에 따른 여러 기계물성 자료이다. 고무입경과 인장강도,

Table 1. Nylon melting points and nominal mixing and molding temperature

Nylon type	Melting temp., °C	Molding temp., °C	Temp. of batch, °C	Mixer oil bath temp., °C
6,9	210	230	220	210
6-6,10 copolymer	100	200	180	160
6-6,6 copolymer	213	240	220	215
6	225	245	230	220

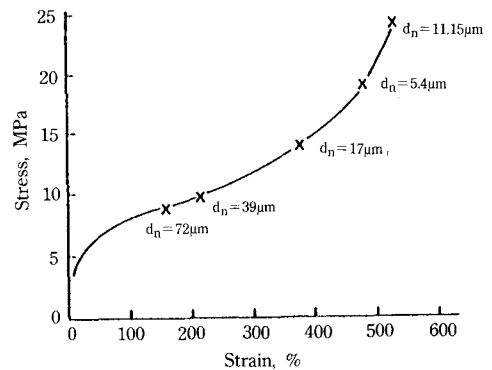


Fig. 1. Stress-strain relationship(X denotes failure) ; The effects of particle size on mechanical properties.

Table 2. Properties of unfilled thermoplastic compositions

Sulfur phr	Method of prep. ^a	Crosslink density, $v/2$ moles $\times 10^5$ per ml of rubber	Rubber particle size, μm		Shore D hardness	Young's modulus, MPa	Stress at 100% strain, MPa	Tens. str., MPa	Ult elong., %	Tens set %
			d_n	d_w						
2.0	S	16.4	72	750	43	97	8.2	8.6	165	—
2.0	S	16.4	39	290	41	102	8.4	9.8	215	22
2.0	S	16.4	17	96	41	105	8.4	13.9	380	22
2.0	S	16.4	5.4	30	42	103	8.4	19.1	480	20
2.0	D	16.4	about 1 to 2		42	58	8.0	24.3	530	16
1.0	D	12.3	—		40	60	7.2	18.2	490	17
0.5	D	7.8	—		39	61	6.3	15.0	500	19
0.25	D	5.4	—		40	56	6.7	15.8	510	19
0.00	D	0.0	—		22	72	4.8	4.9	190	66

※Polypropylene/EPDM=66.7/100, ^a S=static ; D=dynamic.

파단신율 등은 역관계, 즉 고무입경이 작을수록 인장강도와 파단신율이 증가함을 나타내고, 정적가황에 비해 동적가황이 고무입경을 줄이고 더 나은 기계물성을 얻을 수 있다.

Fig. 2는 가교밀도가 기계물성에 미치는 효과를 나타낸다. 영구신율(tension set)은 가교밀도가 낮을수록 크게 향상되고, 일정 가교밀도 이상에서는 거의

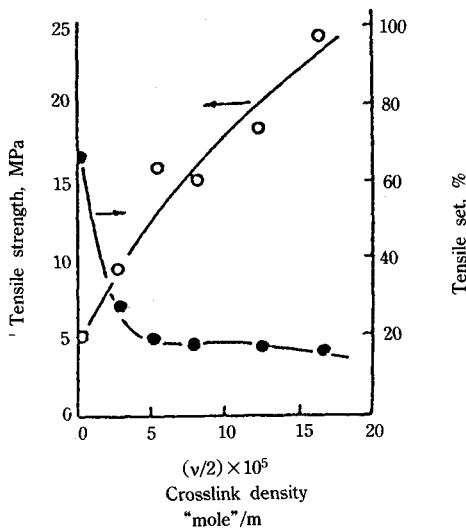


Fig. 2. The effect of crosslink density on tensile strength and tensile set.

일정한 값을 나타낸다. 인장강도는 고무상의 가교밀도 증가와 함께 연속적으로 증가한다.

Fig. 3은 동적 탄성율의 온도 의존성을 나타낸 곡선으로 고무 가황이 탄성의 손실과 수지의 용융점에서의 강도손실을 방지하여 용융이후에서도 충분한 강도를 지니 상당한 견고성(stiffness)이 유지된다.

Fig. 4와 5는 수지/고무 비가 기계물성에 미치는 영향을 나타낸다. 수지 비율이 증가함에 따라 탄성율, 경도, 인장강도와 영구신율도 같이 증가한다. 여기서

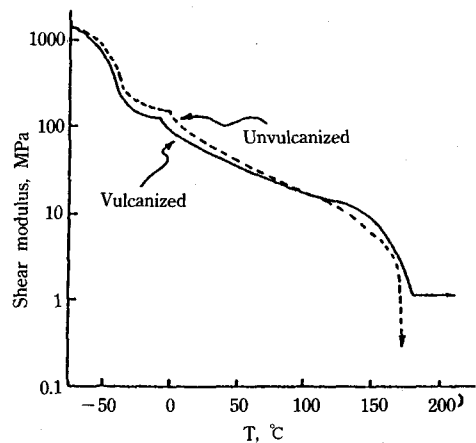


Fig. 3. The effect of temperature on stiffness.

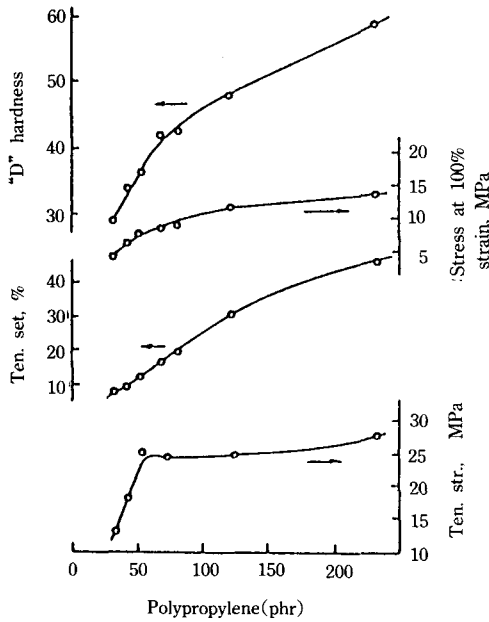


Fig. 4. The effect of resin content on properties of thermoplastic vulcanizates.

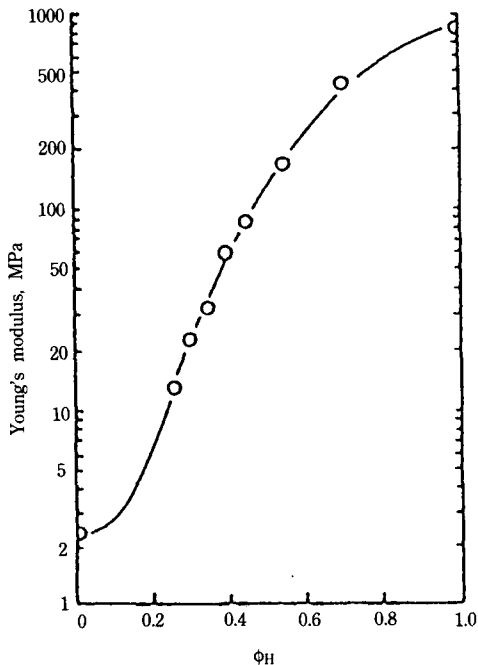


Fig. 5. The effect of resin/rubber ratio on Young's modulus.

인장강도곡선을 보면 고무/수지의 100/300 비율까지는 강도가 낮으나, 이후 100/50까지는 크게 증가하고, 고무에 비해 수지가 많아지면서 조금 증가한다. 순수 PP는 항복점에서 최대강도(28.8MPa)를 보이며, 파단강도는 17MPa에 불과하다. 만약에 이 PP-EPDM 가황물이 75% 정도의 수지량을 갖는다면, 항복은 보이지 않고 강도는 25MPa정도이므로 이 거동은 흥미로운 것이다.

Table 3은 carbon black과 extender oil 사용시의 기계물성치로 carbon black과 extender oil를 이용하여 저가의 우수한 기계물성을 갖는 제품생산이 가능함을 알 수 있다.

4. Nylon-NBR TPV

이 TPV계의 경우, 가교제의 효과는 혼련온도에서 자가경화경향을 갖는 니트릴 고무로 인하여 복잡하게 되는데, Fig. 6의 가교제로서 *m*-phenylenebismaleimide첨가에 따른 파단응력 변화곡선과 Table 4의 기계물성치는 이를 잘 반영하고 있다. 여기서 가교제 효과는 전반적으로 비자가경화고무에서 더 큰 반면, 최고물성치는 자가경화고무에서 나타나고 이 자가경화고무에 있어서는 과잉의 가교제 첨가는 피해야 한다.

Fig. 7은 비자가경화고무에 대해 가교제로서 dimethylol phenolic 화합물을 사용한 경우의 실제응력 변화곡선이다. 이것은 앞서 본 *m*-phenylenemaleimide에서의 경향과는 다른데 그 이유는 다음과 같다. *m*-phenylenemaleimide는 고무상의 겔형성을 유도하고 유도된 고무상의 겔화로 인하여 개선된 블랜드의 기계물성이 나타나게 되는데, 이 겔 형성은 가교제 첨가에 따른 고무용해도의 감소로서 알 수 있다.¹⁴⁾ 반면, dimethylol phenolic 화합물을 가교제로서 사용시 높은 강도의 블랜드는 고무내 겔양이 50%이하로 낮을 때 얻어지는데, 일부 가교제가 나일론과 반응하여 나일론의 사슬연장 혹은 부분가교를 형성시키고

Table 3. Effect of carbon black and extender oil*

Carbon black, phr	Extender oil phr	Tensile strength MPa	Stress at 100% strain MPa	Young's modulus, MPa	Ult elong., %	Shore hardness	Tension set, %
0.0	0.0	27.5	11.3	162	560	48D	31
80.0	0.0	31.0	14.3	120	410	51D	30
0.0	80.0	15.2	6.4	47	550	29D	19
80.0	80.0	23.0	7.2	23	530	33D	16
80.0	160.0	15.2	4.8	11.5	490	74A	13

* Carbon black is N327, and oil is Sunpar 2280.

Table 4. The effect of the amount of *m*-phenylenebismaleimide added as curative^a

Type of NBR ^b	Curative conc. ^c	UTS MPa	Stress at 100% strain MPa	UE, %	True stress ^d at break MPa
NSC	0	4.8	4.2	180	13.4
NSC	0.67	10.9	10.9	120	24.0
NSC	1.33	14.1	11.3	170	38.1
NSC	2.67	14.3	12.0	150	35.8
NSC	5.33	17.1	15.0	130	39.3
NSC	10.67	17.3	16.0	110	36.3
SC	0	19.5	9.3	360	89.7
SC	0.17	20.6	10.1	330	88.6
SC	0.35	20.8	10.3	330	89.4
SC	0.67	22.8	11.4	310	93.5
SC	1.33	23.1	11.8	340	101.6
SC	2.67	19.6	13.7	200	58.8

^a Recipe : 66.3wt, % NBR : 33.1wt. % nylon 6,9, m.p. 210°C (Vydyne 60H) : 0.66wt. % PTMDIIQ antidegradant. Oil bath temp. was 210°C : and mixing was at 80rpm.

^b Nonself-curing rubber(NSC) was Hycar 1031. The self-curing rubber(SC) was Hycar 1091-80. Both contain 41% acrylonitrile but have somewhat different viscosities(ML+4, 60 vs. 80)

^c Curative was IIVA-2 : concentration are in parts by wt. of curative per 100 parts by wt. of rubber and plastic combined.

^d True stress at break is the engineering stress at break(UTS) times the extension ratio at break(100 + UE)/100.

이 결과로 용융된 나일론의 점도는 증가하여 혼련시 고무입자 크기의 감소와 함께 나일론과 니트릴 고무간의 균질성을 향상시킨다.^{15~16)} 만약 나일론과 고무간의 graft를 형성시킬 수 있는 가교제라면 더 나은 물성을 얻을 수 있다.

Table 5는 다양한 용융점을 갖는 나일론에 dimethyl phenolic 가교제를 처리했을 때의 물성을 나타낸

것으로 강도는 개선되나 다소 딱딱해지는 것을 알 수 있고, 이는 maleimide 유도체를 가교제로 사용했을 경우와 비슷하다. 그러나 PP-EPDM TPV에서는 영구신율의 값이 가교제 사용으로 감소한 것과는 달리 여기서는 증가와 감소가 다 나타나는데 그 이유는 분명하지 않으나, 고무가황보다는 다소 고무와 나일론간의 분자간 결합 촉진과 관련이 있는 듯하다.

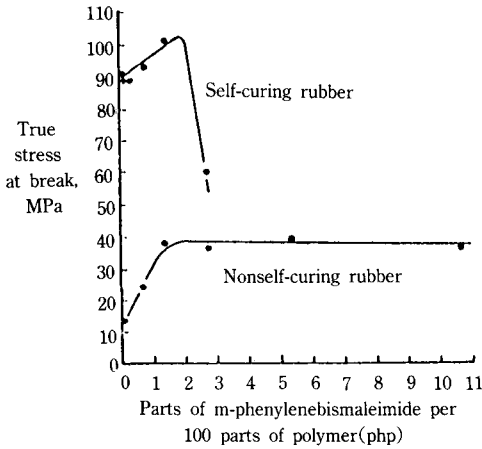


Fig. 6. The effect of adding *m*-phenylenebismaleimide during mixing.

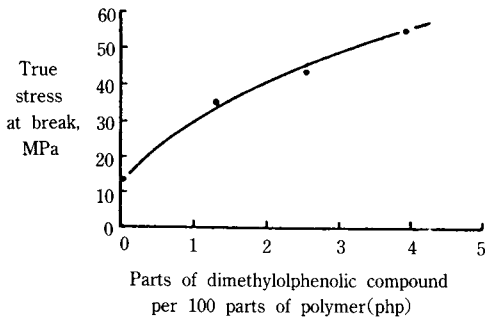


Fig. 7. The effect of adding dimethylol derivative to compositions of nonself-curing rubber.

Table 6은 낮은 용융점의 나일론에 다양한 가교제를 처리했을 때의 물성으로 용융점이 낮은 나일론의 사용은 물성 그 자체로는 그리 좋지 않다.

Table 7은 아크릴로니트릴 함량별, 니트릴고무의 점도, 인장력에 대한 특성효과를 나타낸다. 고무특성과 강도물성간의 관계를 간단히 규정할 수는 없으나, 앞서 살펴본 것과 같이 자가경화고무에서 최고 물성치가 보이고, 가교제의 효과는 비자가 강화고무에서 더 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 비자가경화고무에 대한 고무특성의 효과를 보여주는 것으로 고무의 점도와 아크릴로니트릴 함량이 증가할수록 강도가 증가한다.

Fig. 9은 기계물성에 대한 자가경화고무와 나일론 조성의 영향을 나타내는 것으로 PP-EPDM TPV와 경향이 유사한데, 고무함량이 증가할수록 견고성과 강도는 감소하고 신율은 증가한다.

5. TPV의 탄성율 예측

고무와 플라스틱으로 이루어진 블랜드의 견고성은 고무/플라스틱의 비와 종류에 따라 달라지며 동적전단탄성율(G')은 견고성의 척도로서 이용된다. G' 는 hard 혹은 플라스틱상의 탄성율, soft 혹은 고무상의 탄성율, 그리고 hard와 soft상의 부피분율에 관계된

Table 5. NBR blend with various nylons

Nylon		NBR			SP 1045 parts by wt.	UTS, MPa	Stress at 100% strain MPa	UE, %	Hardness D scale	Tension set, %	True stress at break, MPa
Type	Parts by wt.	Type	Parts by wt.	Parts by wt.							
6-6, 6-6, 10	35	SC	65	—	10.4	7.45	203	33	11	31.5	
6-6, 6-6, 10	35	SC	65	1.3	22.6	12.2	309	44	15	92.4	
6-6, 6	35	SC	65	—	16.5	11.2	245	28	27	56.9	
6-6, 6	35	SC	65	1.3	20.9	11.3	319	41	21	87.6	
6-6, 6	35	NSC	65	—	8.9	8.9	105	34	25	18.3	
6-6, 6	35	NSC	65	1.3	19.5	13.0	268	42	34	71.8	
6	35	NSC	65	—	6.9	—	94	33	—	13.4	
6	35	NSC	65	1.3	16.9	13.4	163	37	41	44.5	

SC=Self-curing NBR(Hycar 1092-80, 33% AN)

NSC=Nonself curing NBR(Hycar 1032-80, 33% AN)

Table 6. Cured blends^a with different types of curatives

Curative type	UTS, MPa	Stress at 100% strain, MPa	UE, %	Tension set, %	Hardness D scale	True stress at break MPa
None	3.1	2.5	290	72	17	12.3
Peroxide ^b	7.9	6.1	220	31	32	25.3
AS system ^c	8.3	7.4	160	15	35	21.7
AB system ^d	8.5	3.7	310	51	28	34.9

^a Blends comprise 40 parts of nylon 6-6, 6-6, 10 copolymer(mp=160°C) and 60 parts Chemigum N365 N365 nonself-curing NBR(39% AN).

^b Peroxide is 0.5 parts of 2,5 dimethyl-2,5-bis(*t*-butylperoxy)hexane(90% active), 1-101.

^c Accelerated sulfur system contains 5 parts ZnO, 0.5 parts stearic acid, 2 parts tetramethylthiuramdisulfide, 1 part morpholiniothio-benzothiazole, and 0.2 parts of sulfur per 100 parts of rubber.

^d Activated bismaleamide is 3 parts of *m*-phenylenebismaleamide and 0.75 parts 2,2-bisbenzothiazolyldisulfide per 100 parts of rubber.

Table 7. The effect of rubber characteristics on properties of blends^a

Nitrile rubber designation (Self-cure ^b characteristics)	% AN in rubber	Mooney viscosity, ML+4(100°C)	True stress at break without curative, MPa	True stress at break with curative, ^c MPa
Hycar 1094-80(sc)	21	80	55.9	50.8
Chemigum 967(nsc)	22	70	6.7	23.0
Chemigum 765(nsc)	28	50	5.9	19.2
Chemigum 662(nsc)	33	25	4.8	16.4
Paracril J4940(nsc)	33	40	10.2	13.4
Hycar 1032(nsc)	33	55	13.3	39.8
Hycar 1092-80(sc)	33	80	67.4	75.7
Hycar 1002(sc)	33	95	70.1	67.6
Krynac 805(nsc)	39	47	5.3	15.4
Chemigum 365(nsc)	39	64	10.4	48.0
Chemigum N300(nsc)	39	57	10.4	36.8
Chemigum N328B(nsc)	39	80	16.7	55.6
Hycar 1031(nsc)	41	60	13.5	22.9
Hycar 1041(nsc)	41	80	18.6	32.6
Hycar 1091-50(sc)	41	50	65.7	89.7
Hycar 1001(sc)	41	95	44.6	52.3
Hycar 1000×80(sc)	43	95	73.9	75.8
Paracril D(nsc)	45	48	15.7	19.4

^a Blends were of 33.3 parts of rubber with 66.7 parts of nylon 6,9, mp=210°C(Vydyne 60H)

^b Self-curing(sc) : nonself-curing(nsc)

^c Curative was 0.67 parts of *m*-phenylenebismaleimide(1phr).

다. 여기서 합금의 견고성과 개별 블랜드 구성성분의 물성과의 상관관계를 살펴보자.

두 고분자 혼합물에서 phase morphology는 hard 상이 연속, 혹은 soft상이 연속, 혹은 둘다가 연속일

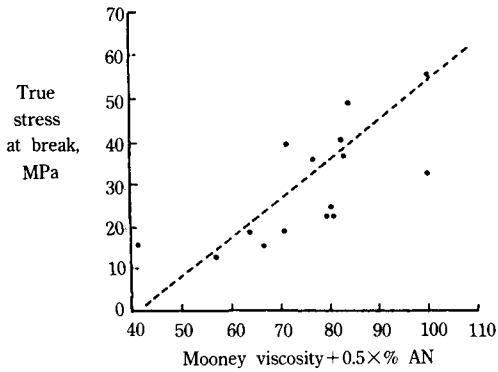


Fig. 8. The effect of Mooney viscosity and acrylonitrile(AN) content on the true stress at break of nonself-curing NBR-Nylone(2 : 1) Compositions.

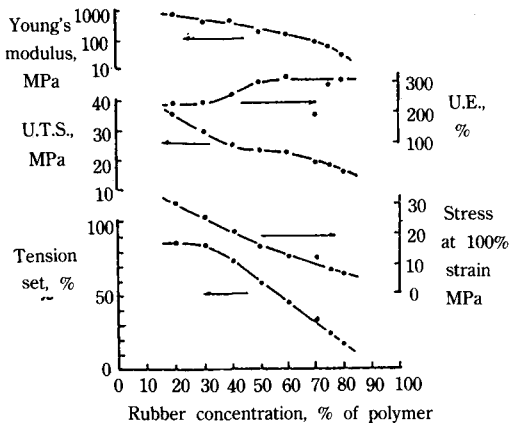


Fig. 9. The effect of rubber-plastic proportions on properties of cured compositions.

수 있다. 그러나 혼합물의 탄성율은 상한과 하한의 탄성율 사이에 있게 되는데, 상한과 하한 탄성율은 다음과 같이 주어진다.

$$G'_U = \phi_H G'_H + \phi_S G'_S \quad (1)$$

$$G'_L = (\phi_H/G'_H + \phi_S/G'_S)^{-1} \quad (2)$$

여기서 G'_H 와 G'_S 는 각기 순수한 hard와 soft상의 탄성율이고, ϕ_H 와 ϕ_S 는 hard와 soft상의 부피분율이다. 이성분계의 블랜드에서 탄성율은 다음과 같다.

$$G' = f \cdot (G'_U - G'_L) + G'_L \quad (3)$$

변수 f 는 0~1사이의 값으로서 morphology의 함수이다. soft상이 연속이면 f 는 0에, hard상이 연속이면 1에 접근한다. 그리고 두상이 연속이면 0.5에 접근하게 된다. 혼합물의 morphology는 ϕ_H 와 ϕ_S 에 따라 다양한데, 용융혼련법으로 제조하는 경우 특히 잘맞다.

두 성분의 점도크기가 비슷한 경우, 대개 상전이는 $\phi_H = \phi_S = 0.5$ 일 때 일어나리라 예상되며 f 는 $\phi_H = 0.5$ 에서 민감하다. 이는 다음 표현으로 요약된다.

$$df/d\phi_H = 6\phi_H\phi_S \quad (4)$$

이를 적분하면

$$f = 3\phi_H^2 - 2\phi_H^3 \quad (5)$$

이 된다. 그러나 일반적으로 상전이는 $\phi_H = 0.5$ 가 아닌 곳에서 일어날 수 있으므로,

$$f = \phi_H^n (n\phi_S + 1) \quad (6)$$

로 표현된다. 그러므로 혼합물의 탄성율식은 다음과 같다.

$$G' = \phi_H^n (n\phi_S + 1) (G'_U - G'_L) + G'_L \quad (7)$$

여기서 n 은 분산상의 입자형태, 젖음성, 분자의 상호침투성, 열역학적인 상용성 등과 관계되는 변수이다. f 의 변화는 $\phi_H = (n-1)/n$ 이 될 때 가장 크므로, $(n-1)/n$ 은 상전이점으로 보아도 된다. 비록 n 이 블랜드의 morphology와 관련이 있으나 morphology 형태를 n 으로 부터 유추할 수는 없다. 여하튼 n 의 값이 클수록 블랜드는 soft해지고, 고무상이 연속상으로 될 확률이 높다. n 의 값은 다음 세가지에 의해 영향을 받는다.

1. 동일 조건하에서 측정되고 점도를 나타내는 블랜드 구성성분들의 혼련 torque로서 표현되는 $(\tau_S/\tau_H) - 1$ 의 값이다. 이 값은 성분들간의 점도의 비동일성에

대한 척도로서 0에 근접할수록 n은 3.2의 수치에 접근한다. 여기서 τ_s 와 τ_H 는 각각 soft와 hard상의 혼련 torque이다.

2. 용융상태로부터 냉각시의 hard상의 결정화 경향이다. hard상의 결정화는 hard상의 연속상으로서의 가능성을 예상케 하고 따라서 n값을 감소시킨다. 이러한 경향을 나타내는 결정화 무게분율(F_x)은 시차 주사열량기(DSC)로 결정된다.

3. 혼련중의 고무와 플라스틱간의 계면장력이다. 계면장력은 고분자 젖음성에 대한 임계표면장력차 ($\gamma_s - \gamma_H = \Delta\gamma_{SH}$)로부터 추정된다. 결정성 물질에 대해서는 결정화에 따른 밀도보정에 의해, 그리고 임계표면장력이 무의미한 경우에는 표면장력과 용해도 파라미터간의 상호관계를 통해 추정이 가능한데, $\gamma = 0.25786\rho^{-1/3}$ 이 유용한 식이 된다. 접촉각은 온도에 따른 변화가 적으므로 상온에서 측정된 표면장력의 값은 블랜드 혼련온도에서도 유용하다. Table 8와 9는 상온에서의 몇가지 수지와 고무에 대한 표면장력값을 나타낸다.

이로부터 n은 F_x , $(\tau_s/\tau_H) - 1$ 과 $\Delta\gamma_{SH}$ 를 포함한 식으로 나타낼 수 있다.

$$n_{calc} = 3.95 - 3.38F_x - 0.298((\tau_s/\tau_H) - 1) - 0.0046(\Delta\gamma_{SH})^2 + 4.56F_x^2 - 2.66((\tau_s/\tau_H) - 1)^2 \quad (8)$$

Table 10은 다양한 TPV계에서 oil bath 온도, n값 그리고 전이농도 및 n으로부터 G'를 추정할 때의 표준오차를 나타내고 있는데 전반적으로 오차에 대한 자유도가 작으므로 계산결과와 실험결과가 크게 다르지 않음을 알 수 있다.

Fig. 10은 위 식으로부터 계산된 n_{calc} 와 n간의 상관관계를 나타낸다. 식 8과 Fig. 10으로부터 점도, 계면장력 그리고 결정화 등의 복잡한 효과가 없다면 n=3.95가 되고 점도 혹은 주어진 상의 혼련 torque의 증가는 그 상의 연속상으로서의 경향을 감소시킨다. 한편으로 hard상의 결정화는 hard상의 연속상으로서의 경향성을 증가시키고 두 고분자의 임계 표면장력

차의 증가는 상한거동으로의 경향을 띠게 한다.

Fig. 11은 hard상의 부피분율에 대한 상대 탄성률

Table 8. Properties of rubbers

Rubber	Dynamic shear modulus (storage) G' , MPa	Critical surface tension for spreading, γ_s , (N/m) $\times 10^5$
Butyl 301(IIR)	0.46	27
Epsyn 70A(EPDM)	0.97	28
SMR 5(NR)	0.32	31
CIS 1203(BR)	0.17	32
SBR 1502	0.52	33
Ethylene-vinyl acetate rubber(EVA)	0.93	34
Nitrile, 33% AN(NBR)	0.99	39

Table 9. Properties of plastics

Plastic	Fraction of crystallinity, F_x	Dynamic shear modulus (storage) G' , MPa	Critical surface tension for spreading γ_H , (N/m) $\times 10^5$
Profax 6723(PP)	0.61	520	28
Narkex EHM01(PE)	0.70	763	29
Lustrex HH101(PS)	0.00	1173	33
Melron M40(PC)	0.00	862	39
Lustran 246(ABS)	0.00	926	37
Lustran 31(SAN)	0.00	1330	39
Tenite 6P20A (PTMT)	0.31	909	39
Vydyne 6011(PA)	0.27	510	39

G'/G'_H 를 나타내고 있다. 값들이 상한과 하한에 대하여 비교적 좁은 범위에서 분포하고 있는데 이는 G'의 추정이 타당함을 말해준다. 상한과 하한 탄성률 거동간의 전이는 $\phi_H = (n-1)/n$ 주위에 집중되어 있고 n=3.0과 3.6의 범위는 $\phi_H = 0.667$ 과 0.722 사이의 상대적으로 좁은 범위의 전이농도에 해당한다. 만약 두 고분자의 점도가 혼련조건하에서 적당하다면 n=2.0에 대응하는 $\phi_H = 0.5$ 가 전이농도로 될 것이다.

이상으로부터 동적전단탄성율은 식 1), 2), 7)을

Table 10. Oil bath temperature, mismatches of mixing torques, fitting parameters n, and quality of fit

Rubber	Plastic	Oil bath temp., °C	Mismatch of mixing torque, $(\tau_s/\tau_H)-1$	n	$(\phi_H)_{Tr}^*$	Std. error in estimating G' from n, %(degrees of freedom)
BR	Polyamide	220	1.71	1.6	0.38	42(2)
SBR	Polyamide	220	1.54	1.9	0.47	29(2)
NBR	Polypropylene	180	1.06	2.2	0.55	11(2)
NBR	Polyethylene	180	1.33	2.5	0.60	11(2)
NBR	Polyamide	220	1.36	2.5	0.60	29(2)
EPDM	Polypropylene	180	1.21	2.5	0.60	13(8)
EPDM	ABS	180	1.03	2.8	0.64	39(2)
BR	Polypropylene	180	0.70	2.8	0.64	9(9)
IIR	Polypropylene	180	0.26	3.0	0.67	26(9)
EPDM	Polystyrene	180	0.88	3.0	0.67	29(2)
EPDM	PTMT	220	0.76	3.0	0.67	32(2)
NBR	PTMT	220	0.18	3.1	0.68	8(2)
EPDM	Polycarbonate	220	0.46	3.2	0.69	18(2)
BR	Polycarbonate	220	0.12	3.2	0.69	29(2)
SBR	Polyethylene	180	0.63	3.2	0.69	14(2)
SBR	PTMT	220	0.27	3.2	0.69	22(2)
NBR	SAN	180	1.24	3.2	0.69	18(9)
EPDM	Polyethylene	180	1.50	3.3	0.70	20(2)
SBR	Polypropylene	180	0.44	3.3	0.70	17(2)
SBR	Polycarbonate	220	-0.43	3.3	0.70	22(2)
NBR	Polycarbonate	220	-0.08	3.3	0.70	3(2)
BR	ABS	180	0.56	3.5	0.71	25(2)
BR	PTMT	220	0.36	3.5	0.71	17(2)
EVA	Polyethylene	180	-0.75	3.5	0.71	31(3)
NBR	ABS	180	0.89	3.5	0.71	17(8)
BR	Polystyrene	180	0.44	3.6	0.72	56(2)
EVA	Polypropylene	180	-0.78	3.6	0.72	18(2)
IIR	Polyethylene	180	0.42	3.8	0.74	18(2)
NBR	Polystyrene	180	0.75	3.8	0.74	25(2)
BR	Polyethylene	180	0.92	4.0	0.75	53(2)
EVA	Polycarbonate	220	-0.85	4.0	0.75	38(2)
EVA	ABS	180	-0.80	4.2	0.76	55(3)
SBR	ABS	180	0.33	4.4	0.77	55(2)
EVA	Polystyrene	180	-0.81	4.4	0.77	26(3)
SBR	Polystyrene	180	0.23	4.5	0.78	47(3)

* Transition concentration = ϕ_H where $df/d\phi_H=0$. Thus $(\phi_H)_{Tr}=(n-1)/n$.

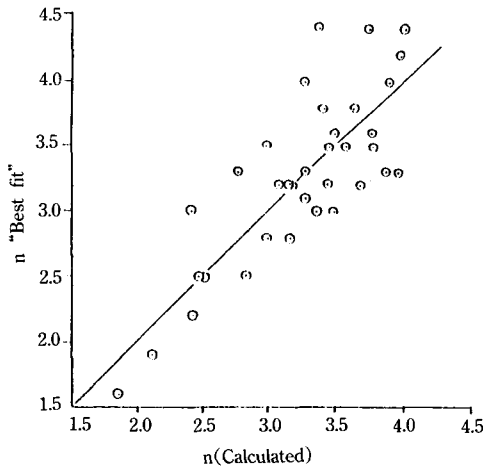


Fig. 10. The correlation between n and n_{calc} from Equations(8).

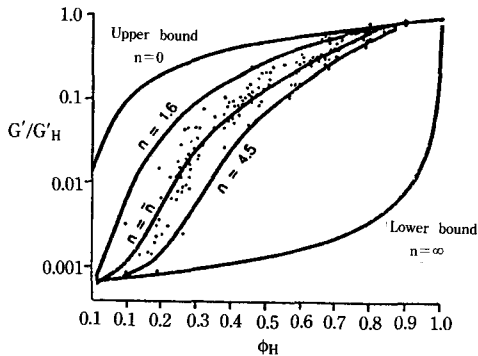


Fig. 11. The range of experimental data expressed relative to hard phase moduli.

통해 고무와 플라스틱 성분의 탄성율과 부피분율 그리고 적당한 변수 n 의 함수로 나타낼 수 있고, n 은 블랜드 구성성분들의 물성간의 상관관계로부터 추정되며 고무상의 점도, 플라스틱상의 결정화, 두상간의 젖음특성 혹은 극성차의 증가는 전단 탄성율의 상한으로의 거동을, 이들 효과를 무시하면 n 값은 4.0에 접근하면서 하한거동을 띠게 한다. 그리고 $n=2.0$ 일 때는 상한 또는 하한의 어떠한 거동도 띠지 않음을 알았다.

참 고 문 헌

1. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chemistry Technology*, **53**, 141 (1981).
2. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chemistry Technology*, **53**, 781 (1980).
3. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chemistry Technology*, **54**, 91 (1981).
4. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chemistry Technology*, **54**, 892 (1981).
5. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chemistry Technology*, **55**, 116 (1982).
6. A. Y. Coran, R. Patel and D. Williams, *Rubber Chemistry Technology*, **55**, 1063 (1983).
7. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chemistry Technology*, **56**, 210 (1983).
8. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chemistry Technology*, **56**, 1045 (1983).
9. A. Y. Coran, R. Patel, and D. Williams, *Rubber Chemistry Technology*, **56**, 1014 (1985).
10. A. Y. Coran and R. Patel, U. S. Patent 4,104,210 (Aug. 1978).
11. A. Y. Coran and R. Patel, U. S. Patent 4,130,534 (Dec. 1978).
12. A. Y. Coran and R. Patel, U. S. Patent 4,130,535 (Dec. 1978).
13. S. Abdou-Sabet and M. A. Fath, U. S. Patent 4,311,628 (Jan. 1982).
14. F. Ide, A. Hasagawa, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
15. M. H. Walters and D. N. Keyte, *Rubber Chemistry Technology*, **38**, 62 (1965).
16. G. N. Avgeropoulos, F. G. Wiesserr, P. H. Biddison and G. G. A. Bohm, **49**, 93 (1976).