



일정량으로 분배되어 그들에 의해 가황이 일어난다. 이때 블렌드의 각 상(phase)에 똑같은 양으로 분배된다면 즉, 가황반응속도가 유사하다면 중간 가황밀도가 얻어지거나 블렌드의 계면사이에서 공가황이 일어나 실제로는 공가황이 어느 정도 이루어지는가에 문제가 발생된다.

황은 불포화고무에 대해서 용해도가 높아(일반적인 가황촉진제도 불포화고무에 친화도가 높음) 불포화고무와 포화성고무를 블렌드했을 경우 블렌드의 가교밀도가 양 고무에서 서로 달라지므로 바람직하지 않은 가황물성이 얻어진다. 이것은 고무와 가교제의 반응성의 차이 또는 고무에 대하여 가교제의 상용성의 차이에 의하여 일어나는 현상이다.

일반적으로 가교제의 분산은 혼합조건에 의해 달라진다(고무상으로서의 가교제확산은 고무상에 포화상태가 되더라도 계속 일어난다.). 또한 가교제의 이동은 가교반응의 불균형에 의해서 일어나므로 블렌드고무 사이에 가교도가 서로 다른 경우에는 가교반응속도가 큰 고무중에 가교제의 이동이 계속해서 생겨 가교제의 소비가 크게 된다. 대표적인 예를 Fig. 2에 나타내었다. 블렌드고무에서 가교밀도의 분배를 잘하기 위해서는 고무를 블렌드하기전에 각각의 고무에 최적의 가황제의 양을 혼합하여 master batch를 만들어 혼합하는 방법이 바람직하다.

여러 가지 고무상에 가교밀도를 균형적으로 만들기 위해서는 고무상사이에 화학결합이 일어나야만 한다.

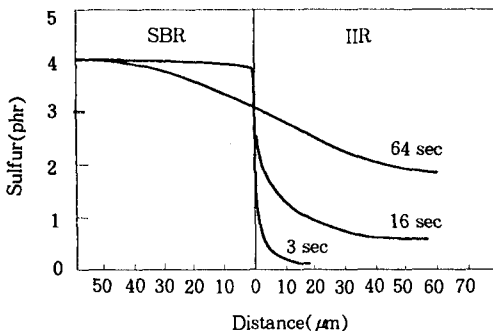


Fig. 2. SBR상으로부터 IIR상으로의 유황의 확산.

고무배합제중 불용성 배합제로서 carbon black이 보강제로 사용된다. 이 carbon black에 의해 가황고무의 인장응력 및 강도가 향상된다. 그러나 이 carbon black이 각 고무의 점도 및 친화성에 의해 블렌드의 각상에 적당한 분량으로 분배되어 분산된다. carbon black이 분배, 분산되는 정도는 혼합방법에 의해 변화되고 이 때문에 가황후의 역학적인 특성이 크게 달라질 수 있다. 가황제 및 가황촉진제의 각종 고무중에서의 분배계수(Sa/Sb)를 Table 1에 나타내었다. 이 Table에서 보는 바와 같이 가황촉진제의 효과는 매우 크며, 가황촉진제와 고무의 용해도 parameter의 차가 클수록 Sa/Sb의 값이 커지며 그 값은 1로부터 크게 벗어나는 것을 알 수 있다.

고무블렌드는 때때로 가공성을 개량하기 위해서 할 경우도 있다. 즉, die swell 및 shrinkage 등은 블렌드에 의해 개선할 수 있다.

Table 1. 가황제 및 가황촉진제의 분배계수 : Sa/Sb (at 150°C)

Rubber	SLUFUR	MBTS	DOTG	TMTD
SBR1502/NR	1.18	1.44	1.86	>2
BR/SBR1502	1.09	0.64	0.46	-
BR/NR	1.26	0.92	0.85	-
NR/EPDM	1.25	1.85	2.22	3.17
SBR1502/EPDM	1.48	2.66	4.15	>6.6
BR/EPDM	1.60	1.69	1.89	>6.6
EPDM/CI-IIR	1.25	1.60	0.76	1.52
NR/CI-IIR	1.56	2.95	1.70	4.80
SBR1502/CI-IIR	1.84	4.25	3.14	>10.0
BR/CI-IIR	2.00	2.70	1.43	>10.0

### 3. 고무블렌드와 물성

블렌드의 모듈러스는 각각의 고무가 갖는 모듈러스와 블렌드의 morphology가 영향을 미친다고 생각되어진다. 인장물성에 미치는 영향은 가교제의 분배와 블렌드의 가교구조에 의해 결정된다. 또한 중요한 요인중에 하나는 각각의 고무의 유리전이온도( $T_g$ )이다.

일반적으로 블랜드고무의 유리전이온도의 중간온도에서 저신장의 변형을 받았을 경우 인장응력은 연질 고무보다 경질 고무에 의해 영향을 받는다. 또한, 블랜드의 morphology 특성도 인장물성에 영향을 미치나 이것은 각각의 고무의 친화성이 높을 수록 현저하게 나타난다.

고무의 접착성 및 접착성은 적당한 고무를 블랜드하는 일로 개량, 개선되는 경우가 많다. 여러 가지 합성 고무(SBR, BR 및 EPDM 등)는 접착성이 천연고무에 비해 저조하므로 천연고무와 블랜드하여 접착성을 개량하는 방법은 널리 알려진 방법이다. 고무의 접착력은 블랜드고무사이에 공가교가 얼마나 효과적으로 행하느냐에 따라 결정된다고 하여도 과언이 아니다. 따라서 고무의 접착력은 가교계의 특성에 따라 지대한 영향을 받는다. 지금까지의 연구를 살펴보면 블랜드의 표면성분과 접착력과의 관계를 조사한 연구는 있으나, 완전히 해명된 논문은 아직 없다고 판단된다.

고무의 발열을 낮추기 위해서는 carbon black의 배합량을 조정하거나 고무의 변형량을 작게하기 위하여 가교밀도를 크게 하는 방법등이 있다. 그러나 이러한 방법은 그 외의 물성이 저하되는 경우가 많다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 고무블랜드를 하는 방법이 가장 유효한 결과를 얻을 수 있다고 생각된다. 고무를 블랜드함에 따라 타의 물성을 손상시키지 않으면서 저발열의 화합물을 얻을 수 있다. 일반적으로 블랜드고무의 발열은 각성분의 평균값 보다 낮은 값을 나타낸다. 이것은 고무에 Carbon black을 혼합한 경우 Carbon black의 분산이 불균일할때 일수록 확연하게 나타난다. Carbon black의 분배율이 낮은 고무의 상온 modulus가 낮으며 저발열의 특성이 나타난다. 특히, soft한 phase가 연속적으로 된 경우 저발열의 물성이 얻어진다. 이 현상은 일부분의 고무에 Carbon black을 잘 분산시킨 후 나머지 고무를 불균일하게 혼합하는 방법으로 알 수 있다.

Carbon black의 고무와의 친화도를 나타내면 다음과 같다.

BR>SBR>CR>NBR>NR>EPDM>IIR

그외 물성중 인열강도, 내cut성, 내피로성 및 내오존성을 향상시키기 위해 고무블랜드를 실시한다. 즉, 상호가교상태를 양호하게 혼합함에 따라 고피로성을 갖는 고무를 만들 수 있다. 예를 들면 SBR과 CR의 블랜드에서 계면의 가교가 충분히 일어날수 있다면 그러하지 못한 것에 비하여 내피로성이 약3배정도 향상시킬 수 있다. 또한, EPDM과 실리콘고무의 블랜드계면에서 화학적인 결합이 증가되면 블랜드의 인장강도는 크게 향상시킬 수 있다.

#### 4. 고무블랜드(MORPHOLOGY) 평가방법

블랜드란 2종이상의 고무를 혼합하는 것이므로 그들의 고무의 각 상이 어떠한 상태로 혼합되어 있는가에 따라 물성이 크게 달라진다. 이 혼합상태를 조사하는 방법으로서 2가지로 나눌 수 있다. 첫째, 광학적 방법으로써 전자현미경과 위상차현미경에 의해 분산상태를 촬영하여 사진으로써 판단하는 직접적인 방법 둘째, 역학적인 점탄성적 성질을 측정하여 블랜드를 구성하는 고무의 mobility를 전체적으로 파악하여 간접적으로 상용상태를 조사하는 방법등이 있다.

##### 4.1 현미경법

Table 2에서 보는 바와 같이 현미경법은 편의상 3가지로 나눌 수 있다. 즉, 광학현미경(OM), 주사형현미경(SEM), 투과형전자현미경(TEM)이다. 이의 현미경을 이용할 때에는 대부분 염색, 팽윤 또는 etching과 같은 전처리가 필요하게 된다.

SEM은 polymer관찰에서 보편적으로 가장 많이 사용하는 방법으로서 이방법의 유리한점은 신속함과 가

Table 2. 현미경법

No	Parameter	단 위	OM	SEM	TEM
1	배 율	배	1-500	10-10 <sup>5</sup>	10 <sup>2</sup> -5X10 <sup>6</sup>
2	분해능력	mm	500-1000	5-10	0.1-0.2
3	시 료	-	고체 또는 액체	고체	고체

변배율의 용이성, 후방산란 전자상의 관찰, 관찰표면의 X선 원소분석이 가능하다는 것이다. 다음으로 많이 사용되는 현미경은 투과형현미경(TEM)이다. TEM관찰용 시료의 제작은 간단하지 않아서 시료를 경화시킨 다음  $Br_2$ ,  $OsO_4$ ,  $RuO_4$ 으로 염색시킨 다음 microtome으로 얇게 박편(보통 20마이크로이하), 고분자의 지지막을 이용하여 grid위에 놓은 다음 촬영한다. 촬영시 morphology를 상세하게 보기 위해서 etching하는 방법이 널리 사용된다. 또한, 현미경법은 SEM/TEM을 병용해서 사용하는 경우가 많다. 최근 polymer blend연구를 하기위해서 2가지의 유용한 방법이 소개되고 있다. 즉, 주사형-투과형전자현미경(STEM), 저가속전압 주사형현미경(LVSEM, 가압전압 0.1-2kv)이 그 것이다. STEM은 초박편(200nm 정도)을 경화시킨 다음 염색하여 촬영하는 방법으로 TEM의 방법과 거의 유사하다. LVSEM의 특징은 charging의 문제점이 거의 없으며 상의 contrast가 약10배(SEM에 비교하여)정도 향상시킬 수 있다는 점이다. 2차 전자 방출계수가 크기 때문에 미세한 조성변화에도 상을 촬영할 수 있다. 또한 시료의 두께도 그렇게 박편이 되지않아도 가능하며 2차전자의 에너지가 작기 때문에 시료에 대한 전도성 코팅이 필요없다.

최근에는 AFM(atomic force microscopy)가 소개되어 polymer의 morphology뿐만 아니라 carbon black의 분산 및 분배까지도 측정할 수 있어 polymer blend연구에 커다란 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다.

### 4.2 역학적인 방법

가장 일반적인 방법으로는  $T_g$ 의 조성의존성을 그림으로 나타내는 방법이다. 즉, polymer blend의 상용성을 점탄성으로 해석하는 방법이다.  $T_g$ 가 서로 다른 polymer를 blend했을 경우,  $\tan \delta$ ,  $E'$ ,  $E''$  등을 일정주파수하에 측정하면서 온도를 변화시키면 상용성의 경우에는  $\tan \delta$ 의 피크가 한개로 나타나며, 비상용성인 경우에는 피크가 분리되어 나타나게 된다. 실제 점탄성을 측정  $T_g$ 가 한개로 나타났다면 블랜드내의 domain의 크기가 15나노메타인 경우일 것이다. Fig. 3에는 저주파에서의 저장탄성율( $E'$  or  $G'$ )의 온도의존성을 나타낸 Fig.이다. 실선은 순수고분자, 점선은 50:50의 비율로 블랜드했을 때의 거동을 의미한다. 탄성율이 급격히 떨어지는 것은  $T_g$ 영역에서의 분자운동에 관련된다.

또 다른 장치로는 비교적 값이 저렴하면서 조작이 용이하게 측정할 수 있는 DSC(differential scanning calorimetry ; 시차주사 열량측정) 및 DTA(differential thermal analysis ; 시차 열분석)이다. 그러나 DSC/DTA를 이용하여 polymer blend의  $T_g$ 를 결정함에 있어, 비록 비상용계라 할지라도 분산상의 중량%가 10-20% 이하에서는 2개의  $T_g$ 를 검출하기는 상당히 어려운 것이 난점이다. 이 시험기의 분해능력은 2가지 폴리머  $T_g$ 차에 의존하므로 ( $\Delta T_g = T_{g1} - T_{g2}$ ) 상용성을 판단하기 위해서는 2가지 폴리머의  $T_g$ 의 차이가 2-20°C 정도에서는 판별하기가 어려운 문제점이 있다.

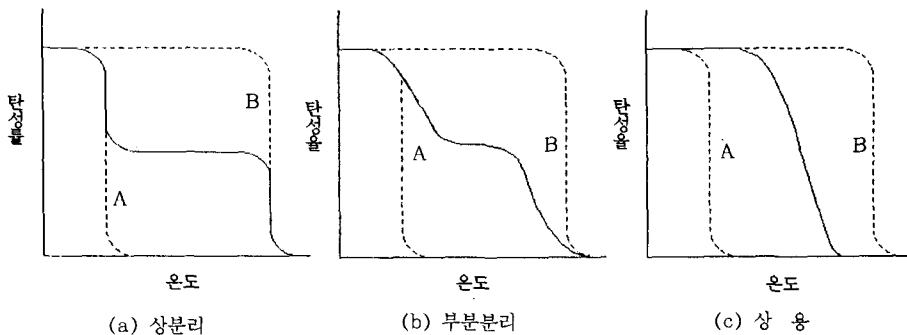


Fig. 3. Blend 고무의 탄성율-온도 관계.