

Elastomer Blend에 관한 諸問題

協會 李 源 善 譯

1. 序 言

고무 工業에 있어서 Polymer Blend의 歷史는 오래이며, 各種 Blend系에는 많은 固有技術이 蓄積되어 있다. 現在의 고무 工業에 있어서는 單一 Polymer를 使用하는 것보다도 2種 또는 3種 以上の Polymer를 블렌드하는 경우가 오히려 많은 傾向이다. 自動車用 타이어의 경우 블렌드 예를 보면 그림 1 및 表 1과 같다. 또 고무 關係의 便覽 등을 살펴보면 30餘種 以上이나 되는 Polymer 組合의 實用例를 볼 수 있다. 이들 Elastomer Blend는 表 2에 表示된 配合例와 같이 複數의 Polymer 以外에 카본블랙, 軟化劑, 加黃劑, 加黃促進劑 등이 配合되므로 系로서 大端히 複雜하지 않을 수 없다. 따라서 Elastomer Blend에 관한 問題는 대단히 많으므로 여러가지 Blend系에 共通된 問題만을 拔萃한다 하더라도 상당히 多樣한 論議가 展開될 것 같다. 過去부터 論議되어온 事項으로서 다음과 같은 것을 들 수 있다.

① 異種 Polymer가 分子 상태로 相互溶解되는 경우는 드물며 實在하는 Polymer의 大部分의

組合는 非相溶으로 블렌드物은 不均一混合 상태로 된다.

② 共存하는 2相에 대한 加黃劑, 加黃促進劑의 分배가 고르지 못하여 2相에서의 相對的 架橋速度가 不均衡되기 쉽다.

③ 카본블랙의 分配에 있어서도 不均衡되기 쉬우므로 混練方法이 研究되어야 한다.

④ 分散粒子的 크기(以後 Zone size라 함)와 Polymer의 粘度나 溶解度 Parameter의 差와의 關係 등이다.

最近에는 이 외에도 새로운 概念이 몇가지 登場하고 있다. 그것은 當然히 Elastomer Blend에 應用되어 論議되어야 할 問題이다. 比較的 새로운 概念으로서

⑤ 相圖에 따른 相溶論議

⑥ 相界面에 대한 사고 방식

⑦ 異種 Polymer의 相互擴散速度

⑧ Zone size는 무엇에 의해 決定되는가?

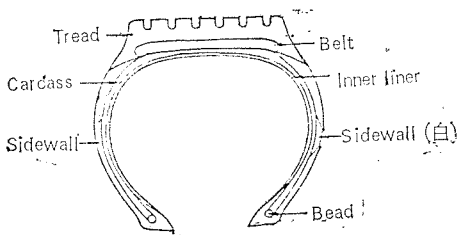
등에 대해서도 어느정도 論議되고 있다. 앞으로는 以上 ①~⑧까지의 Elastomer Blend의 諸問題에 대해서 論하고자 한다.

<表 1> 乘用車用 타이어 및 트럭용 타이어의 各構成部에 사용되고 있는 Elastomer 素材의 典型例

		乘 用 車	트 럭
트	베 드	SBR-BR	NR ^a -BR or SBR-BR
벨	트	NR	NR
카	카 스	NR-SBR-BR	NR-BR
사	이 드 윌(黑)	NR-SBR or NR-BR	NR-BR
사	이 드 윌(白)	NR-SBR-EPDM-IIR ^b	—
라	이 너	NR-SBR or NR-SBR-IIR	NR-IIR

^a IR 包含

^b Halogen化 Butyl 고무도 包含



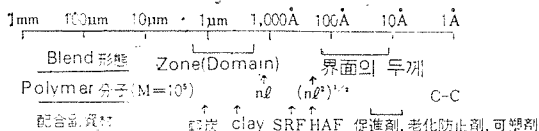
[그림 1] 自動車 타이어의 構成圖

<表 2> 타이어 트레드 配合例

JSR 1712	96.25
JSR BR01	30
酸化亞鉛 #3	3
스테아린酸	2
HAF 블랙(N-330)	85
JSR AROMATIC OIL	20
老化防止劑 IPPD	1.0
加黃促進劑 OBS	1.2
硫 黃	1.5
計	239.95

2. Blend 에서의 치수 問題

Blend에 관한 諸問題를 論하기 전에 Blend에서의 치수의 概念을 먼저 整理해 두고자 한다. 그림 2에 Zone size 나 界面의 두께 등 블렌드物의 形態에 관한 치수를 Polymer分子的 크기나 配合副資材의 크기와 比較하여 表示하였다. 여기서 分子量 10萬인 Polymer의 鎖長 nl 과 末端間의 自乘平均距離 $(nl^2)^{1/2}$ 를 Polymer 分子的 크기의 尺度로 사용하고 있다.



[그림 2] Elastomer Blend에서의 各種 치수

3. 相溶性에 관한 議論

(1) Flory-Huggins-Scott의 理論

n_A 本の A Polymer와 n_B 本の B Polymer를 Segment 水準으로 相互溶解시킨 상태와 溶解시키기 전의 상태의 自由에너지 差를 混合自由에너지 ΔG_m 이라 하며, 다음 (1)式과 같이 表示한다. ΔG_m 이 (-)이면 A Polymer와 B Polymer가 相互溶解되며, ΔG_m 이 (+)이면 相互溶解되지 않고 2相으로 分離된다.

$$\Delta G_m = (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + x_{AB} n_A \phi_B) \kappa T \quad (1)$$

여기서 ϕ_A, ϕ_B 는 각각 A, B Polymer의 體積分率이며, x_{AB} 는 A Polymer의 B種 Polymer에 대한 相互作用 Parameter이다. 極성이 작은 Polymer끼리의 組合에 있어서는 溶解度 Parameter δ 의 差와 다음 (2)式과 같은 關係가 있다.

$$(\delta_A - \delta_B)^2 = \frac{x_{AB}}{\bar{v}_A} \kappa T \dots \dots \dots (2)$$

여기서 \bar{v}_A 는 A Polymer의 分子體積이다. 低分子끼리의 混合에 比較해서 Polymer끼리의 混合에서는 $n_A \cdot n_B$ 가 작으므로 $nl_n \phi$ 는 絕對值가 작은 (-)의 項이 된다. 따라서 (1)式의 第3項이 0에 가까운 값이 되든가, (-)인 경우에 한해서 ΔG_m 은 (-)로 된다. 즉 (1)式은 “like dissolves like” —類似한 것끼리는 잘 溶解된다—는 생각을 數式化한 것이며, Polymer Blend의 경우는 分子의 性格에 약간의 差異만 있어도 쉽게 $\Delta G_m > 0$ 로 된다는 것을 나타내고 있다.

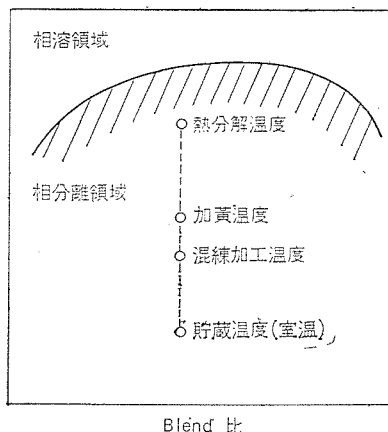
實在하고 있는 Polymer의 大部分의 조합에서 $\Delta G_m > 0$ 이고, Segment 레벨에서 相互溶解되는 경우는 매우 드물다고하는 原則論은 (1)式으로부터 나온 것이다. 그러나 最近에 와서는 이 例外가 많이 發見되고 있다. 이에 대해서는 다음 (2)에서 다루기로 하나, x 의 溫度依存性으로 說明하는 方法도 있으며, 大體적으로 (1)式이 틀렸다는 것은 아니다.

(2) 相圖에 따른 相溶議論

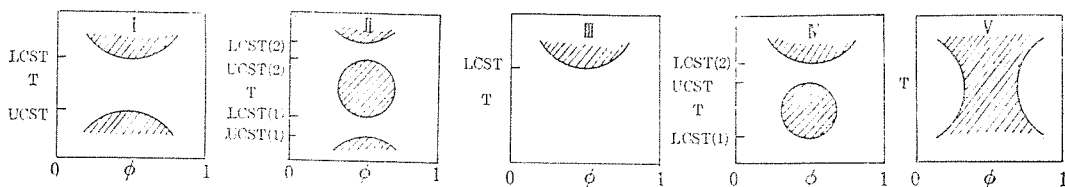
우리들은 지금까지 實際의 Elastomer Blend의 거의 모든 系가 非相溶이며, 적어도 室溫아니면

그 以下の 溫度에서 Blend物이 相分離 상태에 있음을 確認하고 있다. 그리고 또 알아리에 그림 3과 같은 相圖를 豫想하고 있었던 것은 아닌지, 즉 相溶領域은 成分 Polymer의 熱分解溫度以上の 高溫域이며, 고무의 混練, 貯藏, 加黃 등 모든 溫度에 있어서, 系는 相分離狀態에 있다고 하는 “常識”下에서 對處해은 것은 아닌지, 아마 이와같은 常識은 옳다고 생각되나 그림 3과 같은 狀況을 直接的으로 實證한 例는 없다. 다음에는 이와같은 常識에 대한 疑問點에 대해서 論하기로 한다.

Polymer Blend의 相溶性에 대해서 Flory-Huggins-Scott의 理論外에 最近 여러가지 새로운 理論이 展開되고 있다. 그림 4는 Sanchez가 格子



[그림 3] 非相溶系 블렌드 고무의 相圖(豫想圖)



[그림 4] 格子液體理論으로 豫想한 相圖

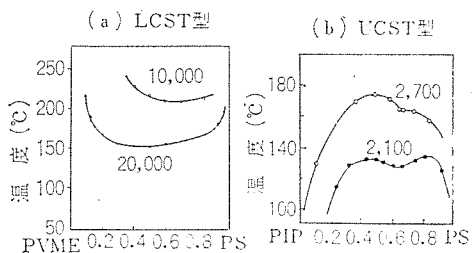
液體理論으로 豫想한 相圖이다. 이 相圖들이 모두 實證된 것은 아니나, 그림 4Ⅲ과 같은 相圖는 그림 5(a)와 같이 Polystyrene (PS)/Polyvinyl-Methylether(PVME)系에서 볼 수 있다. 이와같이 低溫側에서 相溶하고 高溫側에서 相分離하는 型을 LCST(Lower Critical Solution Temperature)型이라 하며, 그림 5(b)과 같은 “常識”型을 UCST(Upper Critical Solution Temperature)型이라고 한다. 그림 5와 같은 例 以外에도 지금

까지 發見된 것을 보면 LCST型相圖를 나타내는 Blend系가 3種類, UCST型相圖의 Blend系가 9種類이다.

우리가 일상 取扱하고 있는 Elastomer Blend系는 LCST型인가, UCST型인가, 또는 블렌드 고무의 構造가 最終적으로 固定되는 加黃溫度는 相圖에서 어느 位置쯤 되는가.

(3) 廣義的인 “相溶性”: 非相溶系의 相溶性

相溶性이란 말은 원래 지금까지 說明해은 바와같이 異種 Polymer끼리 Segment單位의 次元에서 相互溶解되고 있는지의 與否에 따라 使用되는 것이다. 그러나 실제로는 좀더 廣義的으로 使用되고 있다. 즉, 相分離되고 있는 Blend系에 있어서도 이 相溶性이란 말을 쓰고 있다. 例컨대, “SBR/BR系는 NBR/EPDM系보다도 相溶性이 良好하다”는 말을 쓰고 있다. 現實에 있어서는 相溶性의 理論이 엄밀한 意味로 限定되는 경우보



[그림 5] 相圖의 具體的인 例(그림안의 숫자는 PS의 分子量을 表示함)

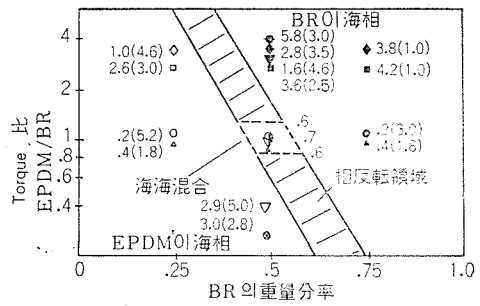
다도 오히려 이와같이 廣義적으로 쓰이는 경우가 많다. 즉, 실제 문제에 있어서는 相溶性이 “非相溶系의 相溶性”을 뜻하는 경우가 대단히 많다. 그러므로 여기서는 오히려 그와 같은 實在問題에서 자주 나오는 “非相溶 Blend系의 相溶性”이 뜻하는 것은 무엇인지 생각해보기로 한다. 이 “非相溶系의 相溶性”이란 結論적으로 말한다면, “各成分 Polymer相을 어떻게 微視적으로 分散시킬 수 있으며, 또 材料로서의 性能·機能을 어떻게 安定的으로 發現시킬 수 있는가 하는 것이 容易할수록 相溶性이 큰 것이다”라고 할 수 있다. 즉 “非相溶系의 相溶性”論議는 다음에 論하는 Zone size나 相界面 問題에 關聯된 것이다.

4. 混合形態：相의 連續性과 Zone size

非相溶性인 Elastomer를 Blend한 경우 Blend物의 混合形態에 관해서 어떠한 成分相이 連續相으로 되고 또 分離相으로 되는가, 즉 相의 連續性에 대한 概念을 整理한 實驗例를 그림 6에 表示하였다.

多量으로 Blend된 成分이 連續相을 形成하고, 少量成分이 分散相(Zone)으로 된다. 또 兩成分이 거의 같은 量으로 混合된 경우는 兩相이 다 連續相으로 “海海混合” 形態로 되어 있다.

그림안의 數字는 分散相의 크기(Zone size)를



[그림 6] BR/EPDM系에서의 相의 連續性과 Zone size

나타낸 것이다. 表 3에도 Zone size에 관한 實驗例를 表示하였다. Zone size는 Polymer의 Mooney 粘度의 差 또는 比에 크게 左右된다고 한다. 또 溶解度 Parameter의 差나 混合分에 의해서도 副次的인 影響을 받는 것 같다. Zone size (R*) 決定에 있어서는, 最近 Tokita는 콜로이드 分散系理論을 Elastomer Blend系에 導入하여 다음 (3)式과 같이 定式化 하였다. (3)式은 配合時에 剪斷力에 의해 고무粒子가 細分化되어가는 過程과 또 細分化된 粒子까지 衝突하여 凝集하는 過程의 平衡을 考慮하여 誘導한 것이다.

$$R^* \cong \frac{12P\sigma\phi_d}{\pi\eta\dot{\gamma}} \left(1 + \frac{4P\phi_d E_{dk}}{\pi\eta\dot{\gamma}} \right) \dots\dots (3)$$

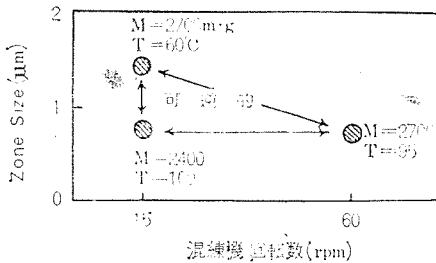
여기서 E_{dk} 는 分散成分相의 巨視적인 破壞 에너지이며, Polymer의 Mooney 粘度에 거의 比例하는 量이다. σ 는 Polymer間的 界面張力(다음節

<表 3>

Internal Mixer로 混練한 Blend의 Zone size

Polymer雙(A/B)	ML ₁₊₄ (100°C)	Zone size(μm)	$\delta_A - \delta_B$
高 Mooney SBR/NR	93/53	6	8.54—8.15=0.40
NR/SBR	53/50	2	“
CR/SBR	53/52	0.5	9.38—8.54=0.84
BUNA85/NR	45/52	0.5	—
BR/NR	50/53	0.5	8.38—8.15=0.23
NR/Guttapercha	53/128	0.2~1.0	—
trans-BR/cis-BR	12/46	0.5	—
SBR40/SBR10	75/68	1	8.65—8.38=0.30
NR/IR	53/50	2	8.15—8.15=0.00
NR/IIR	53/45	1	8.15—7.70=0.45
SBR/BR	50/49	2	8.54—8.38=0.16

의 γ 와 同一), η 는 Blend系의 걸보기 粘度인데, Compound Mooney 粘度로 代用하여 生覺하여도 좋다. $\dot{\gamma}$ 는 混合時의 剪斷速度이며 주로 混練機의 回轉數로 正해지는 量이다. P 는 分散粒子끼리 衝突하였을 때 凝集하는 確率, ϕ_d 는 分散相의 體積分率이다. (3)式은 混練平衡이 될 때까지의 經時變化의 追跡 또는 Polymer의 粘度나 混合分率 등의 影響에 대한 實驗으로서 그 妥當성이 確認되었다. 그림 7은 Zone size가 混練機의 回轉數와 系의 溫度에 따라 正해지며, 混練條件을 變更하면 그 사이에 可逆성이 있다는 것을 나타내고 있으며, (3)式의 基本概念을 뒷받침하고 있다.



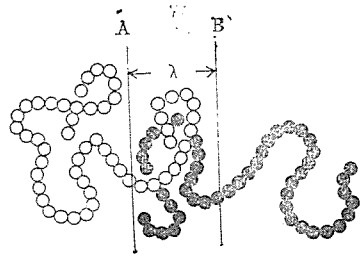
[그림 7] NBR/EPDM=80/20을 混練할 때의 溫度(T)와 Torque(M)가 Zone size에 미치는 影響

Zone size가 數 μm 정도 以下이면 그 大小는 一般적으로 블렌드 고무의 物性에 거의 影響을 미치지 않는다고 한다. 耐 Ozone 劣化性에는 Zone size의 影響이 크다는 理論的 考察도 있다.

5. 相 界 面

非相溶系인 Blend系에서는 2相이 共存한다. 共存 2相間의 界面에 대해서도 最近에 論議되고 있다.

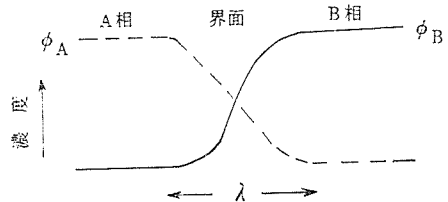
그림 8은 界面近傍에서의 分子配位를 그림으로 表示한 것이다. 여기서 흰 連鎖는 平面 B를 通過하지 못하고, 검은 連鎖는 平面 A를 通過할 수 없다. 이때 平面 A와 B 사이의 領域이 界面인 것이다. 이와같이 界面近傍에서는 鎖가 自由로 配位될 수 없다. 따라서 이와같은 경우는 鎖의 配位上 拘束에 따른 Entropy 損失을 고려할



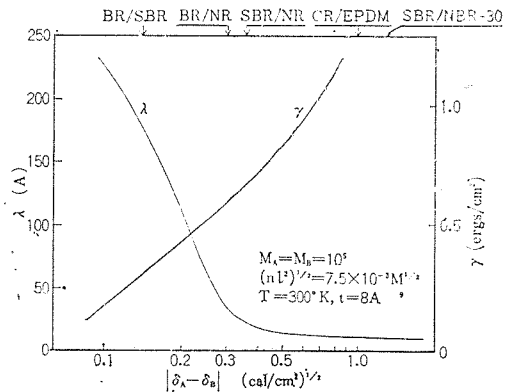
[그림 8] 界面에서의 分子鎖

必要가 있다. 그림 8의 界面을 Segment 濃度の 觀點에서 다시 表示하면 그림 9와 같다. 그림 9와 같은 Segment의 相對濃도가 連續的으로 變化되고 있는 領域, 즉 濃度勾配가 있는 系에서는 系의 異成分接觸의 接觸 에너지를 評價해볼 必要가 있다. 界面의 平衡은 原則적으로 이러한 拘束 엔트로피의 損失과 接觸 에너지의 벨런스로 論議된다.

그림 10은 Elastomer Blend의 代表的인 것에 대해서 理論적으로 算出된 界面張력과 界面의 두께를 나타낸 것이다. 界面張력은 單位界面積當의



[그림 9] 界面 프로파일



[그림 10] 代表的인 Elastomer Blend의 界面張력과 界面의 두께(計算值)

界面自由 에너지이며, 熱力學的인 界面의 不安定度를 나타내는 指標이다. 그리고 界面의 두께는 界面에서의 異分子의 相互擴散程度*를 나타내는 指標이다.

溶解度 파라미터의 差가 작은 SBR/BR와 같은 組合에서는 界面張力은 작고 界面의 두께는 상당히 두꺼운 것으로 算出되었다. Elastomer끼리의 組合에 대한 界面張力은 아직도 實測된 例가 없으나, 其他 Polymer間의 界面張力에 대해서는 36種의 Polymer 쌍에 대해서 實測되어 있다. 實測值도 大部分 數 erg/cm^2 정도이므로 그림 10의 計算值도 妥當하다고 볼 수 있다. 한편, 界面의 두께는 數 10\AA ~數 100\AA 으로 算出되었다. 界面의 두께에 관한 共產圈 研究者들의 報告에 의하면 數 $1,000\text{\AA}$ ~數 μm 로서 計算值의 $10^2\sim 10^3$ 배나 된다. 그러나 이와같은 當치않은 實驗事實을 否定할만한 明確한 根據도 없다. 最近의 블록 폴리머의 微로 相分離構造의 研究結果 — 界面의 두께가 數 10\AA — 를 보면 理論적으로 誘導된 얇은 界面이 理致에 맞으며 共產圈에서 求한 두꺼운 界面은 어떠한 잘못, 예컨대 顯微鏡觀察 등에서 錯誤된 것이 아닌가 한다. 여하튼 界面의 두께는 블렌드 고무를 加黃할 때 異分子끼리 共架橋될 수 있는 領域의 大小와 關聯되는 量으로, Elastomer Blend에 있어서 重要한 物理量 중의 하나이다.

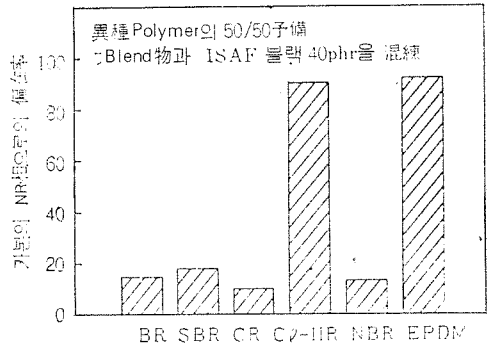
6. 充填劑의 分配

2相이 混在하고 있는 Elastomer Blend에 있어서 充填劑, 특히 카본블랙은 兩相에 잘 고루 分配되지 않는다. 카본블랙의 分配를 支配하고 있는 因子로는 Polymer의 不飽和度, 粘度(分子量) 極性, 混練方法 등을 들 수 있다. 카본블랙의 各種 Elastomer에 대한 親和度에 관한 實驗例를 보면 그림 11과 같다. 一般論으로는 다음과 같은 序列로 되어 있다.

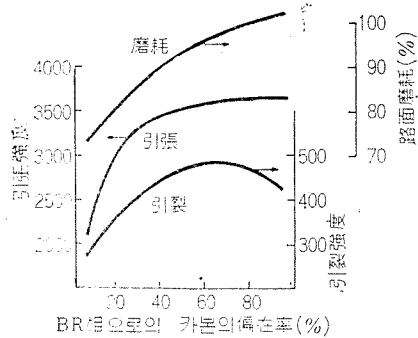
BR>SBR>CR>NBR>NR>EPDM>IIR

大 ← — 親和度 — → 小

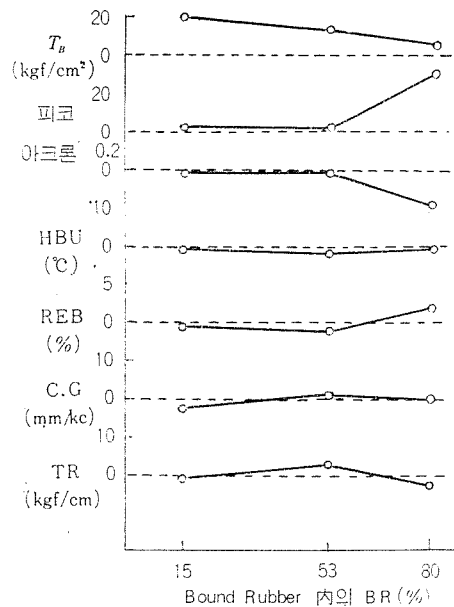
카본블랙의 分配는 混練法에 크게 依存되고 있



[그림 11] NR과 他種 Elastomer의 Blend에 있어서 카본블랙의 分配



[그림 12] NR/BR Blend의 카본 分配와 加黃 고무 物性(NR/BR=50/50, ISAF 50phr)



[그림 13] Bound Rubber 組成과 고무 物性 (SBR/BR=50/50, HAF 30 phr)

* 同種 Elastomer間의 경우는 混練物끼리의 粘着性의 尺度로 생각할 수 있다.

는 傾向이다. 다음에 몇가지 事例를 들어본다. NR/高粘度 BR系에서는 混練初期는 低粘度인 NR相으로 分配되나 後期는 BR相으로 分配된다. NR/CR系에서는 CR相으로 優先적으로 分配되어, 일단 CR相으로 들어간 카본블랙은 NR相으로 移行되지 않는다. SBR(BR카본마스터배치)系에서는 BR相에 豫備投入된 카본블랙은 SBR相으로 移行하지 않는다. CI-IIR/BR系에서는 IIR相으로 들어간 카본블랙은 混練을 계속하게 되면 BR相으로 移行한다.

카본블랙의 分配가 블렌드 고무 加黃物의 物性에 미치는 影響에 대한 研究例를 보면 그림 12, 13과 같다.

7. 加黃劑, 加黃促進劑의 分配

2相이 混在하고 있는 Elastomer Blend에 있어서는 各相에 대한 架橋劑의 溶解度가 같아야 한다. 溶解度가 크게 다르면 加黃後 各相의 架橋密度가 같지 않게 되므로 材料로서의 均一성을 잃게 된다. 表 4는 各種 Elastomer內에서의 硫黃의 溶

解度와 溶解熱을 표시한 것이다. 實은 어떠한 Elastomer雙을 擇해보아도 溶解度가 完全히 一致하지는 않는다. 溶解度가 不一致한 것은 加黃促進劑의 경우에 더욱 심하다. 表 5는 11種의 Elastomer雙(A/B)에서의 溶解度比 S_A/S_B 를 表示한 것이다.

加黃促進劑와 Elastomer의 溶解度 Parameter의 差가 큰 작일수록 S_A/S_B 의 값이 커져 1에서 부터 멀어져가는 傾向이 있다. Elastomer 間에서 溶解度 Parameter의 差가 가장 큰 作인 NBR/EPDM系에서의 加黃促進劑의 溶解度比에 관한 實驗結果를 보면 表 6과 같다. 이 表의 數値는 Elastomer 自身에 대한 溶解度を 直接 測定한 것이 아니고, 各 Elastomer와 溶解度 Parameter가 거의 同一하다고 볼 수 있는 低分子溶媒中の 加黃促進劑의 溶解度이다. 加黃促進劑分子中の Alkyl基가 長鎖일수록 S_A/S_B 는 1에 가깝다. 이러한 結果를 토대로 溶解度 Parameter가 크게 다른 Elastomer Blend系에 적합한 加黃促進劑의 開發이 試圖되고 있다. 炭素數가 18個인 Alkyl基를 갖는 dithiocarbamine 酸亞鉛을 合成하여

<表 4>

各種 Elastomer 內에서 硫黃의 溶解度와 溶解熱

Elastomer	溶解度, g/100g Elastomer				溶解熱 cal/mol
	25°C	40°C	50°C	80°C	
NR(sheet)		1.2			5,700
NR(crepe)	1.3	2.0	3.3	5.1	5,000
NR(crepe)		1.55			
NR(加黃物)	1.2	1.8	3.4	6.3	6,200
乳化重合 Polybutadiene		1.4			
Polybutadiene (Na 觸媒)			1.9	3.0	
SBR 1006 (高溫重合, Styrene 含量 23.5%)	1.0	1.8	3.4	6.1	7,300
SBR 1500 (低溫重合, Styrene 含量 23.5%)		1.4			6,800
Butadiene/Styrene (50/50) 共重合體		0.75			
NBR (25% Acrylonitril)	0.4	0.8	1.5	3.0	7,500
NBR (39% Acrylonitril)	0.3	0.5	1.1	2.1	7,400
Neoprene GN			3.4		
Polyisobutylene		0.045	0.75	1.7	12,100
IIR		0.056	0.8	1.7	11,900
Ethylene/Propylene (50/50몰%) 共重合體		0.5	0.9	2.0	6,400
Ethylene/Butylene (57/43몰%) 共重合體			1.3	2.4	7,900

<表 5>

加黃劑 및 加黃促進劑의 分配係數 : $S_A/S_B(153^\circ\text{C})$

A/B	硫黃	MBTS	DOTG	TMTD
SBR 1502/NR(RSS #1)	1.18	1.44	1.86	>2
BR(Cis-4)/SBR 1502	1.09	0.64	0.46	—
BR(Cis-4)/NR(RSS #1)	1.26	0.92	0.85	—
NR(RSS #1)/EPDM	1.25	1.85	2.22	3.17
SBR 1502/EPDM	1.48	2.66	4.15	>6.6
BR(Cis-4)/EPDM	1.60	1.69	1.89	>6.6
EPDM/CI-IIR	1.25	1.6	0.76	1.52
NR(RSS #1)/CI-IIR	1.56	2.95	1.7	4.8
SBR 1502/CI-IIR	1.84	4.25	3.14	>10
BR(Cis-4)CI-IIR	2.00	2.7	1.43	>10
CR(WRT)/CI-IIR	>2.5	>6	>3.6	>10

S_A : A Polymer에 대한 加黃劑의 溶解度
 S_B : B Polymer에 대한 加黃劑의 溶解度

<表 6> 加黃促進劑의 分配係數 :
 $S(\text{NBR})/S(\text{EPDM})$, 모델實驗

加黃促進劑	$S(\text{NBR})/S(\text{EPDM})^{*1}$
ZnMDC(PZ)	매우 크다
TMTD(TT)	15.5
ZnBDC(BZ)	4.0
CBS(CZ)	1.6
ZODIDC ^{*2}	1.2

^{*1} Chlorobenzene($\delta=9.5$)에 대한 溶解도와 Methylcyclohexane($\delta=7.8$)에 대한 溶解度の 比(室温):
 $\delta(\text{NBR-30})=9.5$, $\delta(\text{EPDM})=7.9$

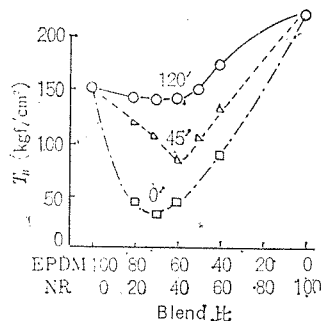
^{*2} zinc octadecylisopropylthiocarbamate

NBR/EPDM系에 應用한바 物性이 良好한 加黃 고무를 얻을 수 있었다고 한다.

또 이와는 다른 觀點에서 加黃促進劑의 溶解性의 不均衡, 나아가서는 架橋密度的 不均衡을 是正하려고 하고 있다. 加黃促進劑로서 ZnO와 Pb_3O_4 를 併用하면 Thiuram系의 加黃促進劑와 Pb_3O_4 가 錯化合物을 形成하게 되므로 極性이 다른 Elastomer Blend系에 있어서는 雙方의 相에 대한 溶解도가 거의 0에 가까우므로 相間의 移行이 阻止된다. 結果적으로 良好한 物性의 블렌드 고무 加黃物을 얻을 수 있다. 着想만은 좋았으나 加黃系가 Scorch 되기 쉽고 加黃物의 伸張이 작다는 缺點이 있다. 또 납(鉛) 公害問題로 바람직한 方法이라고는 볼 수 없다.

펜던트 슬파法도 加黃促進劑의 分配를 改善하기 위하여 開發된 方法이다. 이 方法은 架橋劑의 溶解도가 작은 쪽의 Elastomer에 架橋劑를 化學적으로 結合시킨 후 다른 Elastomer와 함께 配合加黃하는 方法이다. 이와같은 加黃促進劑를 미리 Elastomer에 結合시켜 놓으면, 다른 Elastomer와 Blend 되어도 促進劑가 보다 높은 溶解度の Elastomer相으로 移行되는 것을 防止할 수 있기 때문이다. NR/EPDM系에 펜던트 슬파法을 應用한 예를 그림 14에 表示하였다. 그림 안의 數字는 펜던트 化學反應時間, 즉 EPDM/促進劑 H(Hexamethylene-tetramine)/硫黃=100/0.4/2.5 混合物의 熱處理時間을 나타낸다. 펜던트 슬파法으로 物性이 大幅으로 改善되었음을 알 수 있다.

지금까지 架橋劑의 分配와 몇가지의 改善策에

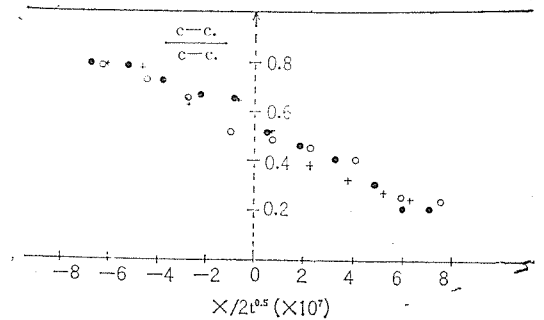


[그림 14] NR/EPDM Blend에서 펜던트 슬파法의 應用例

대해서 論議하였으나 이 問題는 單純히 溶解度의 不均衡으로만 볼 것이 아니라, Polymer와 架橋劑의 反應速度, 架橋劑의 擴散速度(고무속에서), Zone size 등까지 감안하여 詳細하게 論議되어야 한다.

8. 擴散 速度

加黃劑, 加黃促進劑, 老化防止劑 등의 各種 Elastomer 내에서의 擴散係數 D 를 表 7에 整理하였다. D 는 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 정도이다. 한편 Polymer의 同種 Polymer 內에서의 擴散(自己擴散)係數는 보통 Elastomer의 分子量域에서는 $10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 라는 것이 放射性同位元素를 이용한 實驗에 의해서 밝혀졌다. 異種 Polymer間的 相互擴散에 대해서는 只今까지 밝혀지지 않았으나, 最近의 새로운 裝置에 의해서 可能하게 되었다고 한다. 相溶系인 Poly ϵ -caprolactone과 Poly鹽化 Vinyl이 溶解되는 過程이 에너지分散型 X線檢出 시스템을 장비한 走査型 電子顯微鏡으로 追跡되었다. 그림 15와 같이 溶解過程에서 界面 프로필을 實驗적으로 求하고 또 濃度分配의 經時變化를 觀察하여 相互擴散係數 D' 를 구할 수 있다. D' 도 $10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 정도이다. Einstein 式 \bar{X}



[그림 15] PVC와 Polycaprolactone의 相互擴散 (70°C)

$= (D't)^{1/2}$ 를 利用하면 t 秒間의 平均擴散距離 \bar{X} 를 구할 수 있다. $t=1$ 秒에서 $\bar{X}=100\text{\AA}$, $t=5$ 秒에서 $\bar{X}=245\text{\AA}$, $t=1$ 分에서 $\bar{X}=775\text{\AA}$, $t=30$ 分에서 $\bar{X}=0.42\mu\text{m}$ 이다. Blend 界面의 次元, 즉 數 $10\text{\AA} \sim$ 數 100\AA 의 擴散은 數秒內에 일어나는 計算이다. 또 그림 3에 있어서 加黃溫度가 相溶領域에 位置할 수 있는 Blend系가 있다고 하면, 이와같은 블랜드物에 있어서 Zone size의 尺寸 정도 (數 $1,000\text{\AA} \sim$ 數 μm)의 擴散은 加黃時間內에 충분히 일어날 수 있다. 이와같이 생각하면 Polymer의 擴散은 “생각보다 빠르” 現象이라 할 수 있다.

(日本ゴム協會誌 81.1)

<表 7>

고무 配合劑의 Elastomer 內에서 擴散係數 D

Elastomer	擴散物質	溫度 °C	$D \times 10^7$ $\text{cm}^2/\text{sec}^{-1}$
NR(Crepe)	硫 黃	40	0.51
NR(Crepe)	硫 黃	60	2.5
NR(加黃物)	硫 黃	40	3.5
NR(加黃物)	硫 黃	80	8
NR(加黃物)	硫 黃	135	16—22
SBR 1006	硫 黃	60	3.2
Ethylene Propylene(50/50물%) 共重合體	硫 黃	40	0.3
Ethylene Propylene(50/50물%) 共重合體	硫 黃	80	2.2
Ethylene Butylene(57/43물%) 共重合體	硫 黃	80	1.1
Poly Butadiene (Na 觸媒)	Phenyl-2-naphthylamine	20	0.2
Poly Butadiene (Na 觸媒)	Phenyl-2-naphthylamine	80	6.7
NBR (26% Acrylonitril)	Phenyl-2-naphthylamine	80	1.7
Poly-isobutylene	Phenyl-2-naphthylamine	80	0.4
NR	테트라메날티우람디슬피드	125	13