

# 고무 플라스틱工業과 Polymer Blend

鄭 基 現\*

## 1. 序 論

最近의 Plastics, 合成고무, 合成纖維, 塗料, 接着劑 등의 高分子工業이 廣範圍하게 또한 急速히 發展함에 따라서 그 素材인 合成高分子 材料에 要求되는 特性은 漸漸 複雜, 高度化되어 苛酷한 것으로 되어 가고 있다. 그러므로, 單一 Monomer를 重合시킨 Straight polymer 만으로는, 到底히 要求되는 모든 特性을 滿足시키는 것이 어렵게 되었다. 이와 같은 새로운 要求에 對應하여 高分子材料의 性質을 改變하는 方法으로 高分子 自身에 異種의 構造單位나 官能基를 導入하는 共重合, Graft 및 Block 重合, 或은 化學處理에 依한 改質, 立體構造를 所望과 같이 變化시키는 Stereo 重合 등이 發展함과 同時에 한쪽에서는 相互間 어느 程度의 親和性을 가지는 2種 以上の 高分子材料를 混合하여 一種의 固溶體를 얻는 「Polymer blend」의 技術이 開發되었다. 金屬工學에 對하여 例를 들면 Straight polymer는 純金屬, 共重合體는 金屬間化合物, Polymer blend는 合金이나, 粉末冶金의 技術과 비슷하므로 「Polymer alloy」 或은 「Rubber resin」이라고도 한다.

그러나, 이 Polymer blend의 技術은 매우 以前부터 特히 塗料工業, 고무加工業界에서 實施되어 몇 가지의 技術의 要望을 解決해 왔던 것이다. 例를 들면 NBR에 少量의 PVC를 混和하여 耐油, 耐候性의 向上, 天然고무에 SBR를 混和하여 天然고무 單獨時의 物性を 害치지 않고, Compound의 價格低下, 安定化시키는 등 例를 들 수 있다. 이 외에도 Oil paint, Printing ink, Lacquer 등에 合成樹脂의 混用等 Plastics, 塗料工業에도 例가 있다.

그러나, 이들의 經驗의事實을 整理, 體系化하여 Polymer blend의 實際와 理論을 連結시킨다는 것은 充填劑效果가 아직껏 完全한 理論이 서있지 않는 것과 같이 아직껏 未解決의 問題가 介在하여 理論적으로 說明한다는 것은 容易한 問題가 아니다. 例를 들면 Polymer blend의 基礎理論으로 되는 高分子混合系의 問題에

對하여 最近 많은 報文이 發表되고 있으나 高分子 사이의 相溶性 하나를 보아도 定量的인 取扱이 大端히 어려울 뿐만 아니라, 工業으로 直結한 實用化研究의 明確한 指針이 될려면, 아직 相當한 距離가 있다고 말하지 않을 수 없다. 現在의 狀態는 經驗적으로 여러 高分子를 여러 가지 方法으로 混合하여, 얻어지는 Polymer blend의 性質을 試驗하여 우리가 願하는 改質效果를 줄 수 있는 Combination을 發見하는 以外에 方法이 없고, 마치 合金研究의 初期와 비슷한 바 있다. 이와같은 意味에서 今後, 우리나라에서도 이 方面의 研究가 旺盛해져, 高分子工業에 關係하고 있는 우리들에게 좋은 손잡이가 되어 주길 切實히 希望하는 바이다.

Polymer blend에 對한 總說도 最近 많이 發表되고 있다.<sup>1)-3)</sup>

## 2. Polymer Blend의 必要性

Polymer blend의 技術은 現在의 고무, Plastics工業에서 今後, 漸漸 그 必要性을 높이는 것이라 생각되나, 그 理由를 考察하면 다음과 같이 생각할 수 있다.

우선 첫째로 原料 即, 고무, Plastics의 合成面부터 보면 그 現況은 加工性의 改良, 物性의 變化, 多樣化를 目的으로 하여 Homopolymer부터 Copolymer에, 더욱 物性의 向上과 安定化를 目標로 하여 例를 들면 Copolymer부터 Graft Polymer에 發展, 普通化되고 있다. Blend의인 立場에서 생각하면, Homo polymer, Graft polymer, Copolymer의 順으로 다른 Polymer와의 相溶性은 改良되며, 그 目的을 容易하게 達成할 수 있으나, 成分인 單一 Polymer가 가지는 物理的, 化學的, 電氣의 特性은 漸漸 減少 된다. 그러므로 그들의 特徵을 充分히 活用하려면, Plastics, Resin, 고무狀彈性體의 모두가 Homopolymer, 或은 物理적으로 Homopolymer에 가까운 것의 利用이 要望되는데, 反面 모든 點에서 物性が 優秀한 Momopolymer를 合成한다는 것은 거의 不可能에 가까우므로 非均一系 Polymer blend의 應用을 생각하게 된다. 이 混合系에서는 相溶性이 작든지 或은 거의 없는 것의 混和가 常識적으로

\*仁荷工科大学 化學工學科

行하여져 다른 에서 볼 수 없는 特徵을 發揮하고 있음으로, 從來 不可能이라고 생각했던 Polymer 사이의 混合이 可能하게 되어 그 利用性을 顯著히 增加시키고 있다. 最近 고무, Plastics 製品은 概念的으로는, 消費材의 性格부터 恒久的 工業材로서의 性格이 要求되고 있다. 新製品의 開發을 모든 分野의 工業에서 熱望되고 있는 것인데, 여기서도 Polymer blend는 偉大한 貢獻을 할려고 하고 있다. 最近 새로운 加工性, 物性이 發見되어 材料의 開發, 發見이 新製品에서의 第一歩로서 重視되고 있다.

그리고, 特히 新製品의 開發에 있어, 製造價格이 問題가 되어 이 價格을 低下시키기 爲한 安價한 Polymer의 混和가 생각되며, 이 때의 配合比는 主成分으로 되는 Polymer의 特徵 그대로의 再現과 價格의 二點을 根據로 하여 決定되는데, 最近 Blend 技術의 理論은 主成分으로 되는 高價인 Polymer의 特徵 있는 物性을 害치지 않고, 安價인 Polymer을 最大限으로 混和할 수 있는 可能性을 立證하고 있다.

### 3. Polymer의 相溶性

#### 3-1. Polymer의 Blend

2種의 Polymer를 混合할때 過去에는 組成이 틀린

Polymer에 對해서만 생각되어 왔으나, 最近에 와서는 組成이 같아도, 立體構造가 틀리는 Polymer (Isotactic polymer, Syndiotactic polymer)가 合成하게 되어 그들의 混合도 問題가 된다고 생각된다. 同一組成의 Polymer는 相溶性이 있고, 混合하기 쉬우나, 組成이 틀려지면 混合이 어렵게 된다.

2種의 Polymer를 混合한다고 해도, 그 方法도 많고 또한 混合한 Polymer가 相互反應한다는 것도 생각되며, 單只, Polymer를 Blend한다고 해도 그 Mechanism은 複雜하다.

다음 第1表와 第2表는 實驗적으로 求한 各種 高分子 (Plastics 및 Rubber) 相互間의 相溶性을 表示한다. 여러 가지 Polymer가 있으나 서로 相溶性이 적은 것은 매우 적으며, Nitrocellulose, Coumarone resin, Chlorinated rubber는 優秀한 相溶性을 가지고 있으나 大部分의 Polymer는 2相으로 分離한다. 그러나 이들의 結果는 Polymer의 重合度等에 依해서 左右됨으로, 第1, 第2表는 大體的인 傾向에 不過하다.

그러나, 實際로 Polymer를 Blend할때, Polymer相互가 금방 溶解하지 않아도, 어느 程度 親和力이 있으면, 機械적으로 混合한다는 것이 알려져 있다.

第1表 高分子의 相溶性(I)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Polystyrene	1		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×
Polymethyl methacrylate	2	×		×	×	×	×	○	×	○	×	×	×	×	×	×	○
Polyethyl methacrylate	3	×	×		○	×	×	×	×	○	×	×		○	×		○
Polypropyl methacrylate	4	×	×	○		○			×	○	×	×		○	×		○
Polybutyl methacrylate	5	×	×	×	○	○		×	×	○	×	×		○	×		○
Polyisobutyl methacrylate	6	×	×	×	○	○		×	×	○	×	×		○	×		×
Polymethacrylate	7	×	×					○	×	○	×	×				×	
Polyvinyl acetate	8	×	○	×	×	×	○		×	○	×	×	×		×	×	
Cellulose acetate	9	×	×	×	×	×	×	×		○	×	×		×			
Nitrocellulose	10	×	○	○	○	○	○	○	○								
Ethylcellulose	11	×	×	×	×	×	×	×	×			×					
Benzylcellulose	12	×	×	×	×	×	×	×	×		×						
Polyvinyl chloride	13	×					×	×									
Coumarone resin	14	○	×	○	○	○				×							
Polyisobutylene	15	×	×	×	×	×		×								×	
Natural rubber	16	×	×				×	×							×		
Chlorinated rubber	17		○	○	○	×											

○ : 相溶      × : 非相溶

相互가 금방 溶解하지 않아도, 어느 程度 親和力이 있으면, 機械적으로 混合한다는 것이 알려져 있다.

그리고, Polymer를 Roller 등으로 機械的 Blend할때 機械力으로 Polymer가 切斷되어 Radical을 生成

하여 그 再結合으로 Block polymer가 生成한다든지<sup>4)</sup> Nylon 6과 Nylon 66을 溶解하여, 混合하면 兩者 사이에서 Ester 交換反應이 일어나, 共重合化 할 때가 있으며, 보기에는 Polymer를 Blend 하여도, 混合物이

第 2 表 高分子의 相溶性 (II)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Polyethylene	1	○	○	○	○					△				×		
Natural rubber	2	○		×	○	×	○	△		△	△		×	×		
Butyl rubber	3	○	×		×	○	○	△								
SBR	4	○	○	×		○	○			○						
Polybutadiene	5	○	○	○	○											
Silicone rubber	6		×										△			
Chlorosulfonated polyethylene	7	○	○	○				○		○				△		
Neoprene	8		△	△			○									
Polystyrene	9		△	×	○					△						
NBR	10	△	△		○		○		△		○			○		○
Thiokol LP	11		△							○		○			○	○
Urethane rubber	12															
Teflon	13		×			△										
Polyvinyl chloride	14	×	×		×		△			○						
Epoxy resin	15										○					
Phenol resin	16									○	○					

○ : 相溶      △ : 部分相溶      × :

처음 사용한 Polymer의純粹한 혼합이 아닌 경우도 가끔 있다. 그리고, Polymer의 重合工程에서 다른 Polymer를 添加하는 경우도 생각되며 이와 같은 경우에는當然히 Graft polymer가 生成한다.

그럼으로, Polymer를 Blend 하여도, Polymer가 相互溶解하여, 均一하게 녹아 있을 경우와, 單只, 작은 粒子로서 混合하고 있을 경우와, Polymer相互가 어느 程度 反應하는 경우 등을 생각할 수 있다. 이들은 Polymer의 性質, 混合方法等에도 틀려진다.

### 3-2. Polymer의 Blend 方法

Polymer의 Blend 方法은 그 Polymer가 取할 수 있는 狀態에 따라 여러 가지 方法이 經驗적으로 使用되고 있다.

다음 Blend의 方法을 說明하면

#### 3-2-1. 機械的 方法

- 1) Banbury mixer, Roller 等에 依한 混練
- 2) Compounding extruder (混練押出機)에 依한 混合, 融合.
- 3) 粉末狀의 Polymer를 塊狀 Polymer에 混練.
- 4) 粉末狀의 2種 Polymer의 混合.
- 5) 粉末狀 Polymer와 液狀 Polymer를 混合.
- 6) 塊狀 Polymer와 液狀 Polymer를 混合.
- 7) Latex 狀으로 2개의 Polymer를 混合, 凝固시키
- 8) 溶劑를 使用하여 混合시킴.

#### 3-2-2. 熱的 方法

Polymer가 融點을 가질 경우에는 2種의 Polymer를

溶解하여 混合시킬 경우도 있다. 前述한 溶劑를 使用하는 方法과 같이 混合系의 粘度를 低下시켜, 混合을 容易하게 하는 것이다.

그리고 加熱시킴으로, 混合의 初期에서는 Block polymer가 生成하는데, 長時間 加熱하면 漸次 Random Copolymer로 되는 傾向이 있다고 한다.

#### 3-2-3. 其他

Polymer-Polymer의 混合 以外에, 때에 따라서는 重合 或은 樹脂化의 工程에서 다른 Polymer를 混合시킨다.

窒素下에서 Polymer를 機械적으로 切斷 할때, 다른 Monomer가 存在하면, 切斷에서 生成한 Polymer radical에 依해서 重合이 일어나며, Block polymer가 生成한다. 그리고 Polymer 中에 (側鎖等에) Peroxide를 가지는 Polymer를 使用하여, 다른 Monomer를 重合시키든지, 重合中의 連鎖移動을 利用하여 Graft polymer를 만드는 것도 널리 使用되고 있다.

이와 같이 하여, 널리 使用되고 있는 것의 하나에는 不飽和 Polyester에서 Styrene을 使用하여 硬化反應을 시켜 優秀한 樹脂를 얻고 있는 것이 있다.

其他, 實際로는 많은 混合方法이 使用되고 있으나, Polymer의 性質, 形態, 工場設備, 加工法, 經濟性, 設備問題(設備價格, 取扱, 所要面積) 등 여러 Factor를 充分히 檢討하여 決定해야 한다.

다음 第3表에 Roller 混練의 結果의 一例를 表示한다. 여기서 注意해야 할 것은 Blend의 方法에 따라서 混合狀態가 大幅 달라진다는 事實이다. 예를 들면 같은

第3表 Two-roll, 150°C 10分後에서의 Blend 狀態

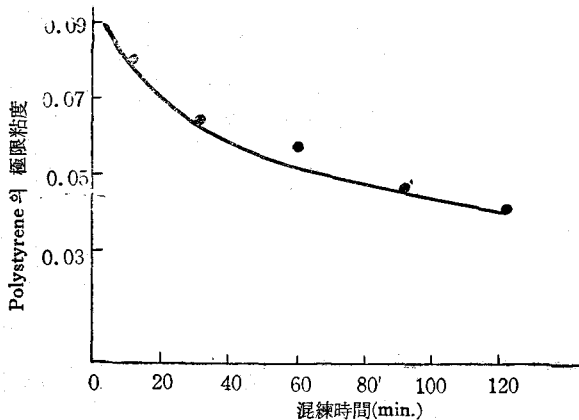
第1物質 \ 第2物質	P	P	P	P	N	S	N	C
	V	S	E	M	R	B	B	R
P V C		T	T	A	T	T	A	A
P S	T		T	T	T	T	T	T
P E	P	P		P	A	A	A	A
P M M A	A	T	I		I	A	A	I
N R	P	P	A	P		A	A	A
S B R	T	T	A	P	A		A	A
N B R	A	T	A	P	A	A		A
C R	A	P	A	P	A	A	A	

註: A: 混練可能  
T: 混練可能하지만 白濁함  
P: 粒狀分散  
I: 混練不能

Roller 混練을 한다 해도, 그 溫度나 壓力, 或은 霧塵氣 등의 作業條件의 相違에 따라 解重合이나, 熱的劣化가 일어나든지, 或은 反對로 混合物에 그치지 않고 Graft 型 共重合體로 되는 등의 경우가 일어날 수 있음으로서이다. 例를 들면, Watson 等<sup>9)</sup>은 窒素氣流下에서 Vinyl monomer 共存下에 고무 或은 Vinyl polymer를 素練하여, Polymer 主鎖가 切斷함으로써 생긴 Radical이 Vinyl 重合을 開始한다는 것을 發表하고 있고, 또한 Polystyrene 과 Polyethylene 과를 140°C에서 Roller로 素練했을 때에는, 第1圖와 같이 Polystyrene의 分子量이 低下한다.<sup>6)</sup>

### 3-3. Polymer blend에 끼치는 因子

2種 以上の Polymer를 混合할 때, 混合比는 勿論,



第1圖 Roll混練에 의한 Polystyrene의 分子量低下

Polymer의 狀態, 性質(例를 들면 相溶性, 結晶性等) 및 混合方法으로 크게 影響을 받는다.

### 3-3-1. Polymer의 狀態

Polymer는 塊狀, 粉末狀, Emulsion, 溶液, 熔融(液體 Polymer도 包含) 등의 狀態를 가지며, 그것에 따라 混合方法도 自然히 適當한 것이 選擇된다. Plastics에 고무狀物質을 加하면 一般적으로 耐衝擊性이 좋게 되며, 反對로 고무에 Polymer를 添加하면 補強性이 나타난다.

그리고, 경우에 따라서는 架橋해 있는 Polymer나 分歧 Polymer를 混合시킬 때도 있으나, 一般적으로는 困難하다.

### 3-3-2. Polymer의 性質

#### (i) 重合度

Polymer blend에서 重合도가 큰 Polymer는 Polymer 相互의 凝集 Energy(分子全體로서)가 큼으로, 重合도가 작은 Polymer의 경우 보다는 어렵다.

Polymer-Polymer의 Blend는 後述하는 바와 같이 完全히 分子狀으로 서로 溶解하고 있지 않으나, 溶解系의 경우와 같이 相이 分離되지 않는 것은, Polymer의 重合도가 크고, 系의 粘度가 크기 때문이라고 생각된다.

#### (ii) 結晶性

結晶性 Polymer는 分子間力이 強하기 때문에 Blend가 困難하다. 例를 들면, 低壓 Polyethylene과 高壓 Polyethylene을 混合하여도, 低壓 Polyethylene의 結晶性은 거의 影響을 받지 않는다.

#### (iii) Polymer의 反應性

2種의 Polymer가 容易하게 化學反應을 일으켜, 相互架橋할 경우도 생각할 수 있으나, 이와 같은 경우, Roll上에서의 Blend는 도리어 困難하다. 溶液狀에서 Blend하여도 架橋해 버림으로, 成型加工이 어려울 때가 있다.

그리고, 고무와 같이 試藥을 使用하여 混合고무系를 架橋할 때, 加黃고무의 性質이 좋지 않다. 그리고 架橋가 異種 Polymer 사이에서 어느 程度 일어나느냐가 問題가 된다. 이와 같이 單純한 Polymer blend系와 틀려, 化學反應이 일어나는 경우의 Blend polymer의 研究는 더욱 複雜하게 된다.

#### (iv) 相溶性

우리는 經驗上 「Like dissolve like」 即 「비슷한 性質의 化合物은 녹기 쉽다」 라는 것을 잘 알고 있다.

Polymer中에서도, 結晶性을 가지지 않는, 或은 낮은 結晶率의 것이면, 常溫에서 適當한 溶劑를 選擇함으로써 녹일 수가 있다. 이 때 極성이 큰 Polymer는 極성이 높은 溶劑를 使用하며, 極성이 낮은 Polymer는

第4表 Polymer 와 溶劑에 對한 SP 의 關係

溶 媒	S 乾 燥	P 性	Polymer																			
			計算 實測	Polytetrafluoroethylene	Polyisobutylene	Polyethylene	Natural rubber	Polybutadiene	Butadiene/styrene	Butadiene/styrene	Butadiene/styrene	Polystyrene	Butadiene/Acrylonitrile	Polymethyl acrylate	Neoprene	Polyvinyl acetate	Polyvinyl chloride	Polymethyl acrylate	Dinitrocellulose	Polymethacrylate	Cellulose diacetate	Polyacrylonitrile
			0.2	7.7	8.1	8.15	8.38	8.48	8.54	—	9.12	9.25	9.25	9.38	9.4	9.55	10.1	10.48	10.7	11.35	12.75	
			—	8.15	7.9	7.9	8.4	8.50	8.09	8.6	9.10	9.38	9.0	8.18	—	—	—	10.56	—	10.90	—	
n-Pentane	7.0	빨음																				
Ether	7.7	"																				
n-Octane	7.8	"																				
Aminobenzene	8.5	낮음		可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
四鹽化炭素	8.6	빨음		可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Xylene	8.8	中位		可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Toluene	8.9	"		可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Ethyl acetate	9.1	빨음									可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Benzene	9.2	"		可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Chloroform	9.4	"		可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Methylethylketone	9.3	"						可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Trichlorethane	9.3	"							可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Methyl acetate	9.6	"									可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
1,2-Dichloroethane	9.8	"		可				可	可	可	可	可	可		可	可	可	可	可	可	可	可
Dioxane	10.8	中位									可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Cyclohexane	9.9	"										可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Cel	9.9	"											可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Acetone	9.8	빨음									可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Pyridine	10.8	中位									可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
Isopropylalcohol	11.5	"														可	可	可	可	可	可	可
Acetonitrile	11.9	빨음														可	可	可	可	可	可	可
Dimethylformamide	12.1	中位																		可	可	可
Nitromethane	12.7	빨음																				可
Ethyl alcohol	23.4	中位													可							可

極性が 작은 溶劑를 使用한다.

極性が 높다는지, 낮다는지 하는 것은 매우 抽象的 이며, Monomer, 或은 分子量이 작은 化合物은 別途로 하고, Polymer 에서는 가끔 解釋하기 어려울 때가 많다. 例를 들면 酢酸Cellulose 는 酢酸 Ester 類에 잘 녹는다는 것이 從來의 생각하는 方式이다. 그러나, 酢酸Cellulose 는 酢酸Ethylester 에는 잘 녹는데, 酢酸Butyl 에는 잘 녹지 않는다는 것은 矛盾된 일이다. 이 것에 對해서 「酢酸 Ethylester 는 酢酸 Butylester 보다 極性が 높음으로」라는 한 마디로 處理하는 것이 常例이다. 이럴 때, 極성에 일차만한 高低가 있으며, 어느 程度의 差가 있으면 溶解하느냐에 對한 溶解能의 限界를 數字로 表示할 수 있으면, 여러 가지 現象을 說明

하는데 參考가 될 것이다. 이와 같은 相溶性이란 概念을 數字化하여 定量化한 것이 溶解能, 即 Solubility parameter(略하여 SP)이다. 有機化合物이면 그 SP를 正確히 求할 수 있다. Polymer 의 SP를 알면, 當然히 이것을 녹이는 溶劑를 求할 수 있다.

그럼으로, 고무의 SP를 알면, 어떠한 軟化劑, 可塑劑가 眞溶解型인가, 難溶解型이 되기 쉬운가를 解明할 수 있다.

SP 는 다음과 같은 式부터 求하고 있다.

$$SP = \sqrt{\frac{\delta}{M}(\Delta H - RT)} \dots\dots\dots(1)$$

δ : 物質의 密度 (g/cc)

M : 物質의 g 分子量 (g/mole)

$\Delta H$ : 物質의 蒸發潛熱(cal/mole)

R: gas定數

T: 絕對溫度

그리고, SP 値는 凝集 Energy 密度(Cohesive energy Density 略하여 CED)와 다음 式과 같은 關係가 있음이 알려져 있다.<sup>7)</sup>

$$SP = (CED)^{\frac{1}{2}} = (Evap/V)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2)$$

Evap: 蒸發 Energy(cal/mole)

V: 分子容

Polymer 의 SP 値 或은 CED 値는 (2)式을 使用하여 直接 求할 수는 없으나, 若干 架橋시킨 Polymer 를 CE D 或은 SP 値를 알고 있는 溶媒中에서 膨潤시켜 最大의 膨潤量을 表示하는 溶媒의 SP 値를 가지고 그 Polymer 의 SP 値로 本다는 方法이 쓰여지고 있다.

이와 같이 求한 SP 値 或은 CED 値가 서로 近接하고 있는 Polymer 同志가 相溶性이 좋다. 即 서로 混合하기 쉽다는 것이 된다. 다음 第5表에 各種 Polymer 의 SP 値를 表示한다.

그러나, 單只 이 SP 値가 近接해 있다고 하는 것만으로는 相溶性이 좋다고 斷定할 수는 없다. 그것은 先述한 重合度, 極性, 結晶性 등이 이 相溶性에 關與해 음으로서 이다.

第5表 各種 Polymer 의 SP 値<sup>8)</sup>

Polymer	SP 値
Teflon	6.2
Silicone rubber	7.3
Polyethylene	7.9
Polyisobutylene	7.8
Natural rubber	8.1
Polybutadiene	8.1
GR-S(Butadiene/Styrene=75/25)	8.1
Polystyrene	8.56
Neoprene	8.6
Polymethylmethacrylate	9.08
Buna-N(Butadiene/Acrylonitrile=75/25)	8.9
Polyvinyl acetate	9.4
Polyvinyl chloride	9.53
Ethylcellulose	10.3
Polymethacrylonitrile	10.7
Polyethylene terephthalate	10.7
Cellulose acetate	10.9
Epoxy resin	10.9
Polyrinyhidene Chloride	12.2
Nylon 66	13.6
Polyacrylonitrile	15.4

이와 같은 SP 의 測定方法으로서는 蒸發潛熱法, 物理恒數에 依한 Hildebrand 法, 分子構造부터 推定하는 方法 등이 있으나 여기서는 分子構造부터 推定하는 興味 있는 方法을 紹介한다.

Small 은 “分子間引力恒數”를 經驗的으로 求한 表(第6表)를 發表하여, 化合物의 分子構造와 密度부터 SP 를 推定하였다. 分子間恒數 G 는 分子式 全體의 置換基의 總和로, G 와 SP 의 關係는 다음과 같다.

$$SP = \frac{d \sum G}{M}$$

$\sum G$ : 分子式中的 原子와 原子團의 分子間引力恒數의 總和

d: 密度

M: 分子量

第6表 Small 의 分子間引力恒數(25°C)

置換基	G	置換基	G
-CH <sub>3</sub>	214	>C=	19
-CH <sub>2</sub> -	113	CH≡C-	285
 -CH 	28	Phenyl	785
 -C 	-98	Phenylene	658
CH <sub>2</sub> =	190	Naphthyl	1146
-HC=	111	5員環	105~115
6員環	95~105	-COO-	310
共軛結合	20~30	CN	410
活性水素	80~100	Cl(平均)	260
-O-	70	Cl(1개)	270
-CO-	275	(Cl)>CCl <sub>3</sub>	260

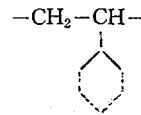
Small 의 分子間引力恒數表를 使用한 計算例를 表示하면 다음과 같다.

例 1 天然고무의 計算例

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

CH <sub>3</sub>	1개	214	$SP = \frac{d \sum G}{M} = \frac{0.91 \times 610}{68} = 8.15$
-CH <sub>2</sub> -	2개	133×2	
>C=1	1개	19	
-CH=	1개	111	
計 610			

例 2 Polystyrene 의 計算例



-CH-	1 개	111	$SP = \frac{(1.05 \sim 1.07) \times 896}{94} = 9.04 \sim 9.1$
-CH-	1 개	28	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1 개	735	

計 896

그리고, Polymer 相互間의 相溶性의 有無를 判斷하는 하나의 手段으로써, Blend時의 混合熱을 測定하는 方法도 提唱되고 있다.<sup>9)</sup> 即, 發熱時에는 서로 녹으며, 吸熱時에는 2 相으로 分離한다는 傾向을 發見한 Slonimuskii 의 實驗結果에 基因하는 것이다. 이 外에 溶液狀態에서 混合했을 때, 混合 前後의 Polymer 密度의 變化量과 相溶性과의 사이에 明確한 相關性을 認定했다는 報告가 있다. 即 Methacrylic acid 를 含有하는 合成고무와 PVC, 或은 低壓法 Polyethylene 과 Ploypropylene 과를 各各 任意의 比로 共通溶液中에서 混合했을 때, 各各의 Polymer 密度의 和가 混合으로 減少했을 때에 限해서, 均一한 分子狀, 分散에 가까운 混合狀態의 Blend 物이 얼어진다는 것으로, 混合後의 密度差 ΔV 를 Parameter 로 할 수 있다는 結論을 얻고 있다. 第7表에 Slonimuskii 의 實驗結果를 表示한다.

第7表 各種 Polymer 와 Polymer 와의 混合熱과 相溶性과의 相關性

Polymer (I)	Polymer (II)	溶 劑	混合熱 (Cal.Qx/2g)	相溶性
Polybutadiene	SBR 30	Benzene	+0.5	×
Polybutadiene	SBR 30	Gasoline		×
Polybutadiene	Polystyrene <sup>1</sup>	Benzene	+0.3	×
Polybutadiene	Polystyrene <sup>2</sup>	Benzene	+0.6	×
Polybutadiene	Ethylbenzene	Benzene	-0.4	○
Natural rubber	SBR 30	Benzene	-0.3	×
Natural rubber	Polybutadiene	Benzene	+0.3	○
Benzyl cellulose	Polystyrene <sup>3</sup>	Cyclohexane	-1.5	×
Benzyl cellulose	Polystyrene <sup>3</sup>	Chloroform	-3.9	×
Nitrocellulose	Acetyl cellulose (56%)	Acetone	+5.9	○
Nitrocellulose	Vinyl acetate	Acetone	+0.9	○
Acetyl cellulose (56%)	Acetyl cellulose (56%)	Acetone	-8.0	×
Acetyl cellulose (56%)	Vinyl acetate	Acetone	-2.9	×

Poly-methacrylate	Polybutyl methacrylate	Acetone	0	×
Poly-methacrylate	Polymethyl methacrylate	Acetone	-2.5	×
Polymethyl methacrylate	Polybutyl methacrylate	Acetone	-0.3	×
Polymethyl methacrylate	Vinyl acetate <sup>2</sup>	Acetone	-1.0	×
Polymethyl methacrylate	Acetyl cellulose (56%)	Acetone		×
Vinyl acetate	Polybutyl acrylate	Acetone	-0.4	×
Acetyl cellulose (48%)	Vinyl acetate <sup>2</sup>	Acetone		×
Polybutyl acrylate	Polybutyl methacrylate	Acetone	-0.4	×

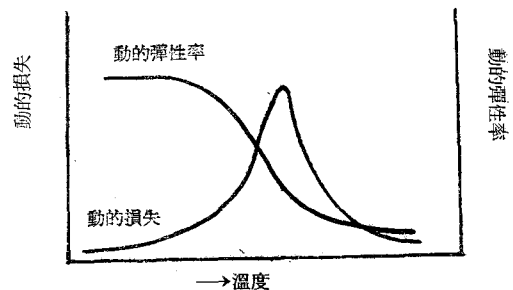
註: 相溶性의 ○印은 均一系, ×印은 2相으로 分離함을 表示한다.

### 3-4. Blend 狀態

實際로 Blend 한 後의 混合狀態를 明白히 한다는 것은 重要한 것이다. 이 때문에 直接의인 方法으로서는 位相差顯微鏡,<sup>10)</sup> 電子顯微鏡<sup>11)12)</sup>을 使用하여 肉眼으로 判定하는 方法, 或은 X線回析法으로 微細構造를 確認하는 方法 등이 있고 間接의인 方法으로서는 示差熱分析 등에 依해서 熱的舉動을 追跡하는 方法, 誘電方法, 或은 NMR 를 使用하는 方法 등이 있으나, 特히 Blend 前後의 Polymer 의 粘彈性的 舉動의 變化를 追跡함으로써 分散混合狀態를 檢討하는 方法이 比較的 많이 使用되고 있으며, 이 面에 關한 報文도 몇 가지 發表되고 있다.<sup>13)</sup> 다음에 그 一例<sup>14)</sup>를 紹介한다.

Polystyrene 의 耐衝擊性을 改良함을 目的으로 하여 合成고무를 Blend 했을 때, 그 粘彈性的 舉動이 如何히 變化하느냐를 振動法에 依해서 測定한 實例이다.

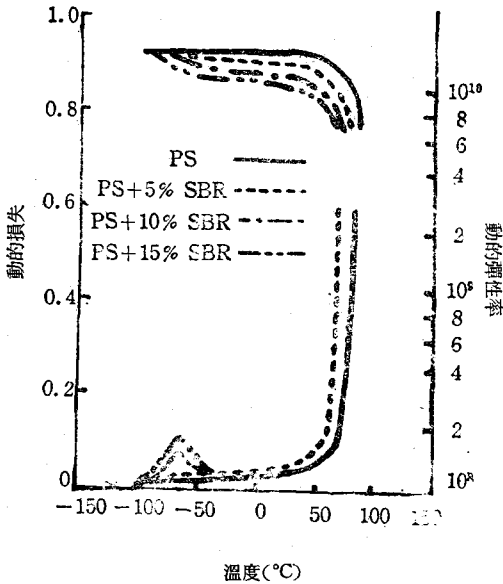
一般的으로 熱可塑性樹脂의 粘彈성은 溫度變化에 依存하며, 第2圖와 같은 舉動을 表示한다.



第2圖 熱可塑性樹脂의 粘彈性的 溫度依存性

여기서 動的彈性率의 屈曲點 및 動的 損失의 極大點에 對應하는 點을 溫度分散이라 부르며 이미 주어진 條件下에서는 그 Polymer 獨自의 分散學動을 表示한다.

그럼으로 2種의 Polymer 를 漸漸 機械的으로 Blend 하여 그 粘彈性의 溫度變化를 檢討해 보면 各各 Blend 된 Polymer 固有의 分散이 나타나게 된다. 例를 들면 Polystyrene 에 SBR 을 機械的으로 Blend 했을 때에는 第3圖에 表示한 바와 같이 Straight polystyrene 에 볼 수 없었던  $-59^{\circ}\text{C}$  附近의 動的 損失의 Blend 가 나타남

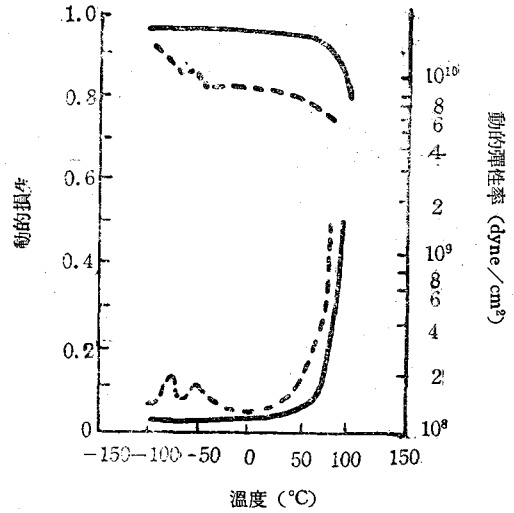


第3圖 機械的 Blend 物의 粘彈性

과 同時에 動的彈性率의 屈曲點이 低溫側으로 移行한다. 이것은 明白히 Blend 된 SBR 에 依한 軟化效果를 表示하는 것으로 Blend 物의 耐衝擊性的의 向上과 剛性率의 低下를 暗示하는 것이다. 더욱 여기에 Polybutadiene 을 加하면 그 粘彈性學動은 第4圖와 같이 變化한다.

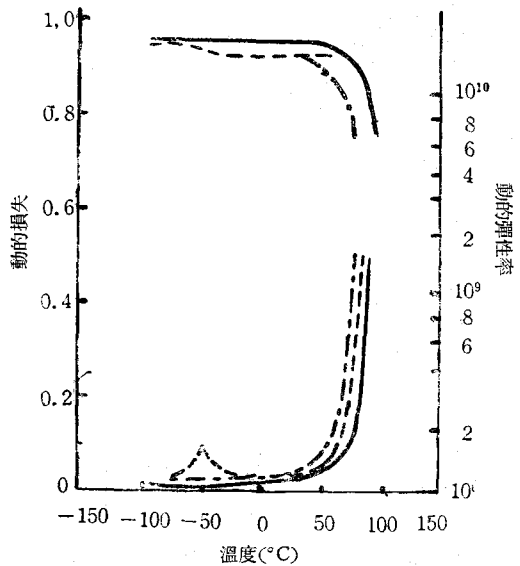
Polybutadiene 의 動的 損失의 極大點이 加해짐과 同時에 彈性率이 顯著히 低下되어 있다.

이와 같이 Polystyrene 에 合成고무를 Blend 함으로써 初期의 目的인 耐衝擊性的의 向上은 우선 達成되었으나 彈性率의 低下即 Polymer 의 軟化란 좋지 않은 現象이 二次的으로 나타난다는 것도 判明됐다. 이 點을 改善하기 爲하여 機械的 Blend 만이 아니고, SBR 을 Styrene monomer 속에 溶解한後 重合을 하여 (SBR 含量 5%) 所謂 化學的 Blend 物을 合成하여, 그 粘彈性을 測定한 바 第5圖와 같은 結果를 얻었다. 第3圖 및



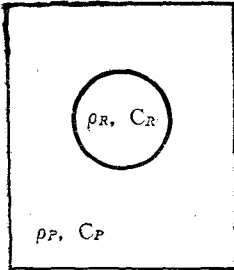
第4圖 Polybutadiene 을 加했을 때의 粘彈性學動

第4圖와 比較하면 彈性率의 低下하는 程度가 작으며 動的 損失의 Peak 의 크기도 機械的 Blend 物에 比하면 2~3 倍크게 되어 있다는 것도 알 수 있다. 即 附隨的으로 Polymer 의 剛性率의 低下 없이 衝擊強度를 올리는데 成功하고 있다. 이와 같은 粘彈性學動의 解析부터 機械的 Blend 物과 化學的 Blend 物과의 各各의 混合狀態를 Model 化하면 第6圖와 같이 된다.



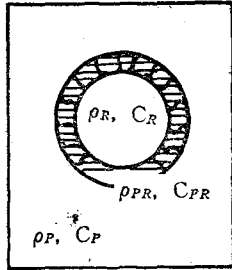
第5圖 機械的 Blend 와 化學的 Blend (Graft) 와의 差異





機械的 Blend

c: 應力傳播速度  
 $\rho$ : 密度  
 R: 고무  
 P: Pleastics



化學的 Blend

第 6 圖 Blend 狀態의 模型

即 後者의 경우에는 Graft 結合이 일어나서 고무粒子(SBR)와 Polymer 의 界面에서의 應力傳達이 緩和되어 있다고 推定된다.

4. Polymer Blend 의 工業的 應用

上述한 여러 가지 理由로 Polymer 의 品質改良의 便利한 手段으로서 工業的으로 많이 利用되고 있다.

오늘날 利用되고 있는, Polymer 의 實用的인 改質目標로는 다음과 같은 事項을 들 수 있다.

1) 剛性高分子 (Plastics, Resin) 에, 이것과 相溶하는 彈性高分子 (Rubber) 를 Blend 하여 柔軟한 彈性 Polymer 을 얻는 경우.

2) 一種의 加工助劑 (Processing aid) 로서 Blend 를 하여 加工性을 向上시키는 경우.

3) 耐熱, 耐寒, 耐衝擊, 耐摩耗 耐引裂, 耐老化, 耐藥品性等的 特定한 物理的 乃至 化學的 性質의 改善.

4) Polymer 特性을 그다지 害하지 않고 安價인 高分子을 Blend 하여 原料費를 引下시키는 경우等을 들 수 있다.

다음, 熱可塑性樹脂, 熱硬化性樹脂, 및 고무를 主體로 하는 것에 對한 Polymer blend 技術의 工業的 應用的 代表的 實例 몇 가지에 對하여 說明한다. 여기에 紹介하는 解説은 極히 一部의 것이며, 先進國에서의 實情은 더욱 進歩되고 있음은 勿論이다.

4-1. 熱可塑性樹脂의 Polymer blend

4-1-1. PVC

PVC 에 異質 Polymer 를 Blend 하는 目的은 主로, 加工性의 改良, 熱的性質의 改良, 衝擊強度의 改良, 및 加工性이나 衝擊強度에도 關係하지만 可塑劑로서의 利用도 있다.

(1) 加工性의 改良

PVC 의 加工性을 改質하는 目的으로 Styrene-Acrylonitrile 共重合體를 添加하는 例가 있다. 이 共重合體를 PVC 에 對하여 5~10% 添加하면 Roller 의 混練時間을 短縮할 수 있고, 꺼낸 Sheet 는 表面이 平滑하며, 光澤이 좋고 Calender 加工이 不可能한 Straight PVC 도 그 Blend 效果 때문에 容易하게 加工할 수 있게 된다. 이 外에 Styrene-MMA 共重合體도 硬質 PVC Sheet 의 加工性을 改良한다고 하며, Methacrylate,<sup>16)</sup> Ethylene-Vinylacetate 共重合體,<sup>17)</sup> Acrylonitrile-Styrene-鹽素化 Polyethylene 의 Graft polymer,<sup>18)</sup> Rohm & Haas 社의 "Acryloid" 等の 添加는 모두 加工性의 改良에 도움된다.

(2) 可塑劑로서의 利用

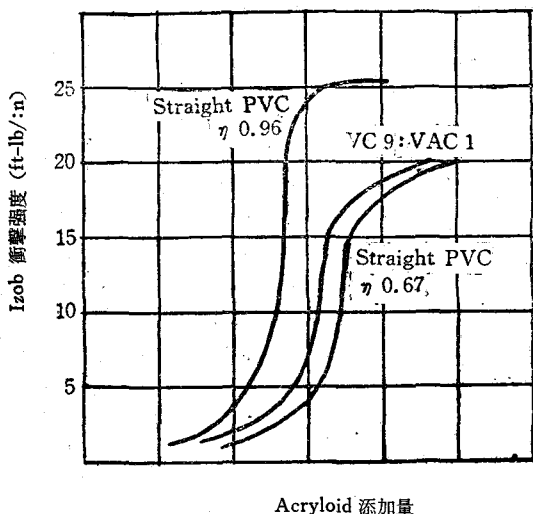
PVC 의 可塑化에 使用되고 있는 一般的인 Monomeric 可塑劑는, 揮發性, 移行性, 抽出性, 耐油性等이 떨어져서, 이것을 使用한 製品은, 長時間의 使用中에 彈性이 低下하고 硬化하는 傾向이 있기 때문에, Nitrile rubber 와 같은 彈性體로 可塑化하면 半永久的으로 彈性, 柔軟性을 가지게 하는데 그 利用 目的이 있다. Nitrile rubber 만이 아니고, 다른 여러 가지의 고무를 똑같은 目的으로 使用한 報告도 있다.<sup>19)</sup> 最近, 井本<sup>20)</sup> 等은 NBR-PVC blend 系에서 NBR 의 一部를 다른 고무類, NR, IR, BR, IIR, SBR, EPR, CR 等으로 置換한 三成分系의 Polymer blend 에 對하여 詳細한 報告를 하고 있다. 이것에 依하면, PVC 와 고무와의 Blend 에서 小고무량과 PVC 가 50:50 으로 되었을 때 相의 變化에 依한 諸性質의 變曲點이 있고, 同時에 NBR 의 一部를 다른 고무와 置換하여 可塑劑의 役割을 시킬 수 있음을 確認하고 있다. 上述한 것은 PVC 를 可塑劑로서 利用하려고 한 것 이지만 그뿐만 아니고 例를 들면 NBR 와 같이 軟質 PVC 의 感觸을 改良하고 反面 NBR 의 耐候性의 改良을 意圖하는 경우도 있다.

(3) 衝擊性의 改良

PVC 의 Polymer blend 中에서도 가장 關心이 큰 分野가 이 耐衝擊性改良에 關한 것이다. PVC 의 衝擊強度를 改良하기 爲해서는, 고무狀 物質의 Blend 가 效果的이라는 것은 많은 特許에 表示되고 있으며 NBR, ABS 樹脂, Polychloroprene, Polybutadiene 等에 依한 實施例가 많다. 이 外에도 Polyethylene 을 鹽素化, 或은 Chlorosulfon 化한 것, Acrylonitrile 과 Chloroprene 共重合體, PVC-Ethylene 共重合體, Polyethylene 과 Methacrylate 의 混合物, Acryloid (Paraloid) 等 많은 特許가 公告되고 있다.

이 中 Rohm & Haas 社의 Acryloid 는 Acryl 系 Polymer 로서 Acryloid KM 220, KM 227, 및 KM 228

이發賣되고 있고 KM 220은 硬質PVC의 加工性 및 耐衝擊性 改良劑로서, KM 228은 KM 227의 改良品이라 하며 모두 耐衝擊性 改良劑로서 有效하다. 第7圖는 Acryloid KM 228을 重合度가 틀리는 PVC에 添加했을 때, 그 衝擊強度가 如何히 變化하는가를 表示한 것이다. PVC에 對하여 10~20%의 Acryloid KM 228의 添加로써 그 衝擊強度는 大幅 向上함을 알 수 있고 그 效果는 PCV의 重合度가 높은 것이 보다 크다. 第



第7圖 Acryloid KM 228에 依한 衝擊強度의 改良效果

7表는 硬質 PVC의 耐衝擊性 및 低溫脆化性を 改良하기 爲하여 ABS樹脂를 Blend했을 경우의 物性變化를 表示한 것이다.

第7表 PVC-Cyclocac의 Blend物의 物性

Cyclocac 添加量(%)	衝擊強度 Izod(ft-lb/in)	Rockwell 硬度
0	0.88	111
10	1.45	112
20	3.2	108
30	20.17	105
40	17.15	101
50	14.14	99
60	12.0	96
70	8.4	91
80	5.27	88
90	5.15	85
100	4.87	86

(註) Cyclocac은 Polybutadiene 30에 Styrene 45와 Acrylonitrile 25와를 Graft 重合한 것을 사용.

#### (4) 熱的性質의 改良

이것은 硬質 PVC의 軟化溫度, 或은 變形溫度를 低下시키지 않는다는 意味에서 重要하다. 加工性 或은 衝擊強度改良의 目的으로 Polymer blend를 行할 때, 그 많은 改質劑는 軟化溫度를 내려 熱變形溫度를 低下시킨다. 이와 같은 것을 防止하면서 衝擊強度도 同時에 向上시키는 例로서 Acryloid (Paraloid), Isobutylene-Styrene 共重合體 등이 있다. Styrene-Acrylonitrile 共重合體의 5~10% 添加는 PVC의 加工性を 改良하며 또한 원 PVC의 軟化點 163~170°F의 것을 172~173°F까지 높였다는 報告도 있다. 이와 같은 PVC Polymer blend의 應用例를 整理해 보면 다음 第8表와 같다.

#### 4-1-2. Polystyrene 樹脂

Polystyrene은 耐衝擊성이 적고 軟化點이 낮다는 매우 致命的인 缺點이 있음으로 主로 이 두 가지 點을 改善하기 爲하여 우선 最初에 共重合이 생각되었고 그後 共重合體同志의 Blend로 進展하여 더욱 繼續하여 Graft型 Blend에 發展해 왔다. 以上과 같은 經緯로 만들어진 Styrene系 Blend polymer의 性質이 Straight-polymer부터 如何히 改善되어 왔는가는 第9表부터 금방 알 수 있다.

#### 4-1-3. Polyethylene 樹脂

Polyethylene은 優秀한 加工性, 電氣特性, 機械特性을 가지며 또한 安價여서 電線被覆, Film, Pipe 등에 널리 使用되고 있으나 周知하는 바와 같이 어떤 種類의 藥液(특히, 界面活性劑)과 接觸하면 應力龜裂이 생기는 缺陷이 있다. 그러므로 Polyethylene의 Polymer blend에 依한 改質은 耐應力龜裂性的 向上에 關한 것이 가장 많다. Polyisobutylene, Butyl rubber를 Blend한다는지 分子量 30,000 以上の Polybutene-1과의 Blend도 耐應力龜裂性的 改良에 有效하다. 그리고 低密度 Polyethylene의 耐應力龜裂성은 高密度 Polyethylene의 Blend에 依하여도 改良된다고 한다.<sup>21)</sup>

低壓法 Polyethylene과 高壓法 Polyethylene을 Blend했을 때의 結晶化도와 平均分子量의 關係는 第8圖에 表示한 바와 같고 그 때의 化學構造의 變化는 第9圖<sup>22)</sup>와 같이 된다.

#### 4-2. 熱硬化性樹脂의 Polymer blend

熱可塑性樹脂에서는 새로운 Engineering plastics 등의 開發이 많이 行하여지고 있으나 熱硬化性樹脂의 新製品開發은 새로운 樹脂를 만든다는 것 보다는 現製品을 改質하는 點에 重點을 두고 있다. 이에 對한 總說<sup>23)</sup>도 發表되고 있어 여기서는 最近의 進展을 主로 說明하기로 한다.

熱硬化性樹脂의 Polymer blend도 熱可塑性樹脂의

第8表 PVC Polymer blend 의 應用例

目的	Blend 하는 Polymer	利點 (○), 缺點 (×)
可塑劑使用에 의한 缺點의 改善 (對軟質 PVC)	NBR	○ 彈性, 引裂強度, 低溫柔性的 改善 ○ 可塑化效率은 DOP 의 1/2 로 充分 ○ Filler 에 對한 親和力 增大 × 光, 熱로 若干 黃變
	低重合度 Polyester	× 配合量大
	Polyamide, Polyurethane	○ 耐油性 向上
耐衝擊性, 低溫脆化性的 改善 (對硬質 PVC)	NBR	× 加工中 變色大
	ABS (Cycolac)	○ 熱變形溫度의 向上 × 若干白濁
	鹽素化 Polyethylene	○ 低溫衝擊性的 向上 × 軟化溫度, 引張強度低下 × Cost 高
	Paraloid (Acryloid)	○ 低溫衝擊性的 向上 ○ 軟化溫度의 向上
	Chlorosulfon 化 polyethylene	○ 流動性 增大
熱硬化性附與	變性 Phenol 樹脂 Epoxy 樹脂 Melamine 樹脂	

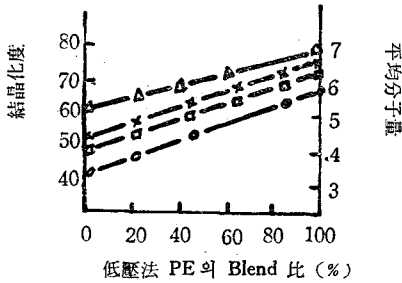
第9表 各種 Styrene 系 Plastics 의 一般物性

物性	試驗法	Straight Polystyrene	St-AN Copolymer	中耐衝擊性 Polystyrene	高耐衝擊性 Polystyrene	Blend 型 ABS	Graft 型 ABS
Izod 衝擊強度 (ft-lb/in)	BS-2782						
23°C		0.25	0.35	0.7	1.6	9	5
-30°C		—	—	—	—	0.6	3.5
抗張力(kg/cm <sup>2</sup> )	ASTM D638—58T	527	703	352	210	352	316
伸度 (%)	ASTM D638—58T	2	3	17	35	20—50	20—40
Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	ASTM D638—58T	3.5×10 <sup>4</sup>	3.5×10 <sup>4</sup>	2.8×10 <sup>4</sup>	2.1×10 <sup>4</sup>	1.8×10 <sup>4</sup>	1.8×10 <sup>4</sup>
軟化溫度 (°C)	BS 2782	95	100	85	80	100	100
比重	BS 2782	1.05	1.06	1.05	1.05	1.05	1.01
Rockwell 硬度	ASTM D785—51	M80	M80	—	M80	R100	R85
燃燒性		徐燃	徐燃	徐燃	徐燃	徐燃	徐燃
Blend rubber 種類		—	—	SBR	SBR	NBR	Graft 型 Polybutadiene

Polymer blend 와 똑같이 樹脂의 改質의 效果를 主目的으로 한다는 것은 變換이 없으나 Blend 되는 樹脂의 構造가 熱可塑性樹脂와 틀리기 때문에 Polymer blend 로서의 思考方式이나 取扱上 틀리는 點이 많다. 熱硬化性樹脂의 Polymer blend 를 理解하는 데 有益하다고 생각됨으로 熱可塑性樹脂의 Blend 와의 基本的인 相違

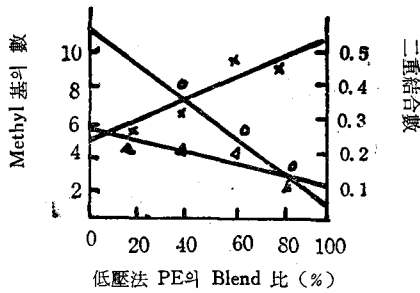
點을 列擧하여 說明한다.

(1) Blend 할 때의 熱硬化樹脂의 平均分子量은 數百 ~ 數千程度의 Prepolymer 일 것. 故로 熱硬化性樹脂의 Blend 에서는 적어도 Blend 의 初期에는 Prepolymer-Prepolymer, 或은 Prepolymer-Polymer 의 混合系로 되어있다.



第 8 圖 Blend 後의 PE 의 結晶化度와 平均分子量

- : 密度測定에 의한 結晶化度
- × : 赤外吸收에 의한 結晶化度
- △ : NMR 에 의한 結晶化度
- : 平均分子量에 의한 結晶化度

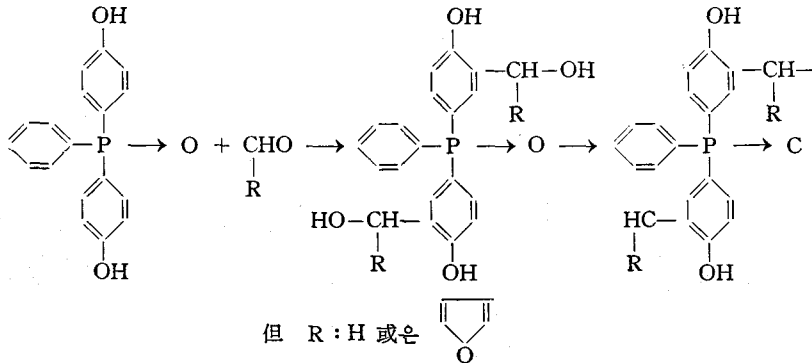


第 9 圖 Blend 後의 PE 의 化學構造

- : Methyl 基數
- △ : Vinylidene 基數
- × : 炭素原子 1000 個當의 二重結合數

(2) 熱硬化性樹脂의 Prepolymer 는 反應性의 官能基를 가진 것. 代表的인 熱硬化性樹脂 Prepolymer 는 다음과 같은 官能基를 가지며 加熱 或은 架橋劑를 添加함으로 化學反應이 일어나 樹脂는 三次元化 한다.

이 時의 反應은 大概是 同一樹脂 사이에서 進行하지만 Blend 한 다른 樹脂와의 사이 에도 若干 認定된다.



官能基	熱硬化性樹脂
-CH <sub>2</sub> OH	Phenol 樹脂, Urea 樹脂, Melamine 樹脂
-CH <sub>2</sub> OR	Urea 樹脂, Melamine 樹脂
-CH=CH-	不飽和 Polyester
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Diallyl phthalate 樹脂
-CH-CH <sub>2</sub> -   O	Epoxy 樹脂

(3) 硬化反應이 進行함에 따라 相溶性이 低下한다는 것. Blend polymer 의 官能基에 의한 硬化反應의 結果로서 일어나는 樹脂의 三次元化, 平均分子量이 增加함에 따라 Blend 한 樹脂에 對한 相溶性이 低下할 時가 많다. 그 때문에 Prepolymer 의 狀態에서는 均一하게 分散하여도 硬化하면 相溶性이 低下하기 때문에 分離하는 경우가 가끔 있다. 一般적으로 熱硬化性樹脂에 Blend 되는 熱可塑性樹脂의 量이 낮은 것은 相溶性이 나쁘다는 것에도 基因하지만 反應에 의한 相溶性의 低下도 原因의 하나로 생각된다.

#### 4-2-1. 石炭酸樹脂

石炭酸樹脂에 다른 樹脂를 Blend 한다는 것에 對해서는 이미 많이 研究되어 있고 이 中에서 가장 代表的이며 가장 많이 實用化되고 있는 것은 固體인 石炭酸樹脂에 Elastomer 를 Blend 하여 耐衝擊性이나 接着層의 剝離強度를 向上시키자는 것이다. 一般적으로 NBR 와의 Blend 가 가장 많이 使用되고 있으며 다음 第 10 圖에 石炭酸樹脂와 NBR 과를 Blend 했을 時의 機械的性質을 表示한다. 그리고 이와 같이 오래된 Rubber phenol 에도 若干의 새로운 進展을 볼 수 있다. 即, 有機磷化合物이 難燃性을 가진다는 性質을 利用하여 DH PPO (Di-(p-hydroxy phenol)-phenyl phosphine oxide) 와 Formaldehyde 或은 Furfural 이 다음 式과 같이 反應하여 難燃性樹脂를 만드는 데 이와 같은 舍磷石炭酸樹脂에 NBR 을 Blend 하여 塗料로 使用해서 塗膜의 脆弱性을 改良하며 耐衝擊性을 附與하는 研究가 試圖되고 있다.<sup>24)</sup>

그리고 고무에 石炭酸樹脂를 Blend 하여 樹脂加黃或은 樹脂에 의한 補強을 시킨다는 것은 옛부터 使用되고 있고 이것에 對해서는 詳細한 總說<sup>25)</sup>도 發表되고 있어 여기서는 省略한다. 그러나, 이것과 類似한 것으로 Polyurethane rubber 에 石炭酸樹脂를 Blend 하여 架橋시키는 方法<sup>26)</sup>도 使用되고 있다. 그리고 以上과 같은 耐衝擊性的의 改良 및 石炭酸樹脂에 의한 架橋效果 外에 電氣的性質, 耐藥品性, 成型時의 流動性, 接着性的의 改良을 目的으로 한 많은 Blend 가 行하여지고 있다.

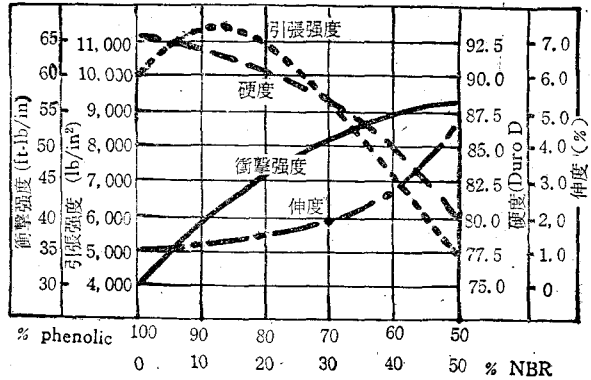
試驗配合 : Hycar 1411                    0~50  
 Durez 12687                            100~50  
 木粉                                        100  
 Stearic acid                            2  
 162.5°C×15min (Curing)

이 중에서 興味있는 것으로는 石炭酸樹脂와 Epoxy 樹脂의 Blend 에 의한 石炭酸樹脂 成型材料의 改質을 들 수 있다.<sup>27)</sup> Epoxy 樹脂는 石炭酸樹脂에 比하여 電氣的性質, 耐化學藥品性, 耐熱性等이 優秀하므로 이것을 石炭酸樹脂에 Blend 하여 石炭酸樹脂 成型材料의 性能을 向上시키는 것으로 第11圖에 表示한 바와 같이 衝擊強度, 壓縮強度, 其他 耐電壓과 같은 電氣的性質, 熱變形溫度, 吸收率等의 諸性質이 大幅 改良되는데 流動性은 低下하는 傾向이 보인다.

이 外에도 成形材料의 成型時 材料의 Flow의 改良에는 石炭酸과 Furfural를 縮合시켜 이것을 石炭酸樹脂에 Blend 함으로써 硬化時間을 늦추지 않고 流動性を 改良하고 있다.<sup>28)</sup> 그리고 石炭酸樹脂는 接着劑로서 金屬, 木材, 電氣部分品用, 接着劑로서 使用되며 이때에 Polyvinyl acetal, NBR, Nylon, Neoprene 등을 Blend 하여 接着力, 耐寒性, 耐衝擊性向上에 改質의 效果를 올리고 있다.<sup>29)</sup>

#### 4-2-2. Amino 系樹脂

Amino 系樹脂의 Polymer blend 中에서 가장 興味가 있고 注目되고 있는 것은 Acryl 酸 Copolymer 와 Methyl 化 Melamine 樹脂의 Blend 이다. 이 Blend 는 所謂 熱硬化性 Acryl 樹脂의 塗料로서 實用되고 있는 것으로 Acryl 系塗料가 耐候性等에 많은 長點을 가지고 있으면서 熱可塑性이기 때문에 耐熱성에 難點이 있었으



第 10 圖 木粉充填石炭酸樹脂와 NBR Blend (未加黃配合)

나 Methyl 化 Melamine 樹脂를 Blend 함으로써 熱硬化型으로 되어 自動車, 家庭用 電氣器具等의 塗裝에 使用하게끔 되었다.

그리고 Amino 系의 被塗裝體에 接着을 잘시키기 爲하여, Urea 樹脂나 Melamine 樹脂塗料에 鹽化비닐, 酢酸비닐, 비닐알콜의 三元重合體를 Blend 함으로써 Amino 系樹脂塗料가 附着하기 힘든 極性的의 塗裝面에 對한 接着性を 改良할 수가 있다.

#### 4-3. 고무에서의 Polymer blend

고무工業에서 實際로 行하여지고 있는 Polymer blend 에는 고무狀 彈性體와 고무狀 彈性體, 고무狀 彈性體와 熱可塑性樹脂, 고무狀 彈性體와 熱硬化性樹脂, 그리고 세 가지 成分의 Blend도 考慮되고 있으나 歷史的으로 는 다음과 같은 經過를 表示하고 있다.

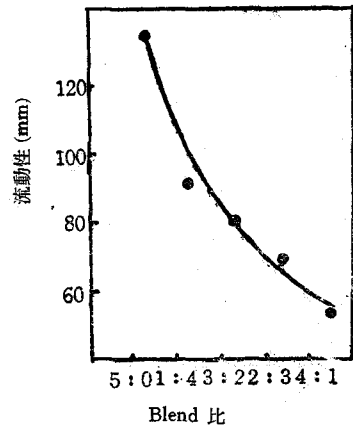
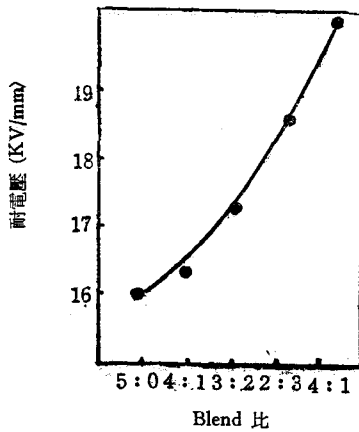
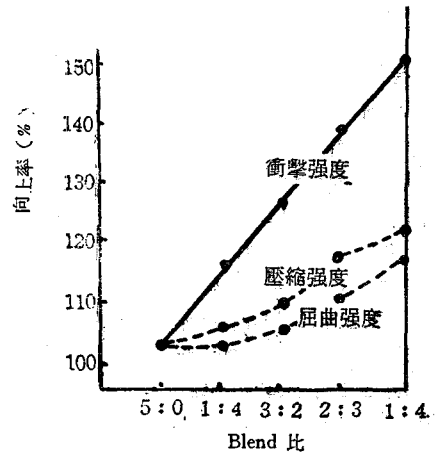
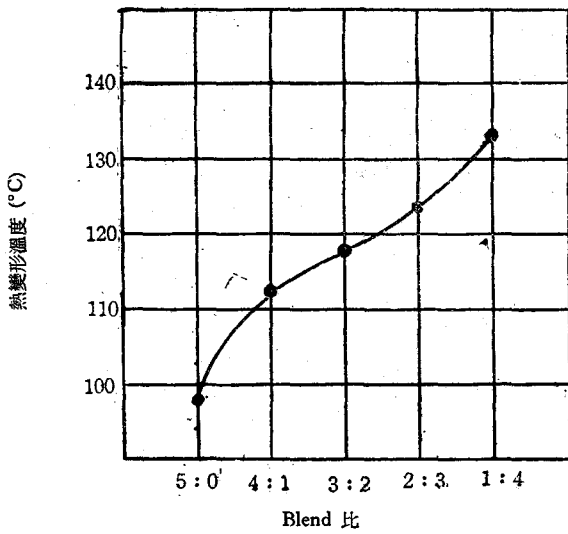
- (1) 天然고무와 SBR 의 Blend
- (2) 天然고무와 低級天然고무의 Blend.
- (3) NBR 와 PVC 의 Blend.
- (4) 고무狀 彈性體와 熱可塑性 或은 熱硬化性樹脂와 의 Blend.

이것은 우선 少量의 Plastics 를 混和함으로써 SBR의 加工性, 物性を 矯正 補強하고, NBR의 密着性, 接着性を 向上시키는 일부터 始作되어 이 效果가 認定되어 天然고무 및 其他의 合成고무狀 彈性體로 普及된 것이다. 熱可塑性樹脂로서는 Coumarone resin, 熱硬化性樹脂로서는 變性石炭酸樹脂를 들 수 있다.

(5) 耐油性的의 改良을 目的으로 한 天然고무와 NBR 의 Blend. (分散이 困難)

(6) SBR 과 다른 合成고무(NBR, CR, IIR, Chloro-sulfon 化 Polyethylene)의 Blend.

이들 再生고무와의 Blend에서도 非均一系 Blend p-



(Blend 比는 石炭酸樹脂 : Epoxy樹脂)

第 11 圖 Epoxy 樹脂를 Blend 한 石炭酸樹脂 成形材料의 性能

olymer의 特徵을 表示한다. 그리고 天然고무 代身 새로운 cis-1,4-Polybutadiene 과 SBR 와의 Blend 가 行하여지고 있다.<sup>30)</sup>

(7) SBR 과 高 Styrene SBR 과의 Blend, 이것으로 硬質 및 微細氣泡性 Compound 가 만들어지고 있다.

(8) SBR 과 Polyethylene 의 Blend.

이것으로 加工性을 改良시킵고 同時에 Polyethylene 의 特性인 電氣絶緣性, 耐摩耗性的 附與, 더욱 最近에 와서는 高分子量의 材料를 使用 함으로써 機械的物性的 改良, 電氣的 特性의 附與, 耐化學藥品性的 改良, 高度의 防水性, 防濕性 및 氣密性的 發見等이 報告되고 있다.

다음은 고무工業에서의 最近數年間的 Polymer blend

의 傾向을 整理하면 다음과 같다.

(1) 고무狀彈性體는 天然고무, SBR, NBR, IIR, CR, Chlorosulfon 化 Polyethylene 부터 EPR, Polyurethane 에로 새롭고 特徵있는 Polymer 로 바뀌어져 가고 있다.

(2) 單重合體부터 共重合體, 더욱 三成分系의 重合體가 採用되고 있으며 고무狀彈性體間의 Blend 에서는 成分하나에 Graft polymer 를 使用하는 傾向이 있다.

(3) 고무狀 彈性體間의 Blend 보다, 고무狀 彈性體와 Plastics 가 많이 使用되고 있다.

(4) Plastics 로서는 Styrene, MMA, Polyethylene Polypropylene 等을 들 수 있으나 PVC 를 對象으로 하는 것이 아직도 大端히 많다.

(5) 混合方法은, 一般的으로 固體와 固體가 많으나, Latex 도 使用되며, 特殊한 目的에는 溶液이 使用된다.

(6) Polymer blend 의 目的은 우선 Blend polymer 의 補強에 있고, 다음 相 分離等 特殊한 加工性의 確立에도 應用된다.

### 5. 結 論

以上 Polymer blend 의 理論과 몇 가지 工業的應用에 對하여 解說하였다.

앞으로도 Polymer blend 의 實用性은 그 範圍를 繼續 擴大할 것이고 Polymer blend 의 發展부터 지금까지 없던 性質을 가지는 重合體가 出現한다는 것은 容易하게 豫想할 수 있다. 고무, Plastics 工場, 또는 이 方面을 專攻하는 諸賢들에게 參考가 되어 준다면 多幸한 일이다.

追記: Polymer blend 의 重要性에 비추어 仁荷學誌에 投稿한 內容과 많이 중복되어도 무방하다는 諒解下에 提出한 것이오니 讀者 諸位께서도 諒解하여 주시기 바랍니다.

### 參 考 文 獻

- 1) 箕浦等: 工業材料, **13**, (No.13) 7(1965)
- 2) 佐久間: *Japan Plastics*, **16**, (No.12) 15(1965)
- 3) 河合, 二宮. 箕浦: 高分子, **12**, 752 (1963)
- 4) W.F. Watson: *J. Polymer Sci.*, **18**, 129(1955)
- 5) D.J. Angier, W.F. Watson: *J. Polymer Sci.*, **34** 699 (1959)
- 6) 藤井, 後藤: 高分子化學, **17**, 385 (1960)
- 7) A.V. Tobolsky: "Properties and Structure of Polymer" p.65
- 8) G.M. Bristow: *Trans. Fraday Soc.*, **59**, Nou. (1 958)

- 9) G.L. Slonimuskii: *J. Polymer Sci.*, **30**, 625 (19 59)
- 10) M.H. Walters, D.N. Keyte: *Trans I.R.I.* **38**, T40 (1962)
- 11) 飯野, 司, 箕浦: 고무協會誌, **35**, 405 (1962) **36**, 523 (1963)
- 12) 箕浦, 司, 飯野: *J. Polymer Sci.*, **8**, (No.5) 2199 (1964)
- 13) H. Kawai: *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, (No.5) 2147 (1964)
- 14) S.G. Turley: *J. Polymer Sci.*, Part C. No. 1 101 (1963)
- 15) 日特公昭 29—5246
- 16) 日特公昭 40—5311
- 17) 日特公昭 39—24117
- 18) 日特公昭 39—25186
- 19) W.J. Smith: *Rubber. Age* **74**, 552, (1954)
- 20) 井本他: 고무協會誌, **38**, 659—665 (1965)
- 21) 細田: 고무協會誌, **35**, 2 (1962)
- 22) S. Fujiwara: *J. Polymer Sci.*, Prat B, **1** 139 (1963)
- 23) 英: 工業材料, **11**, (11), 20 (1963)
- 24) L.M. Kindleg *SPE Trans*, **4**, 137 (1964)
- 25) 箕浦: 工業材料, **11** (12) 76 (1964) **12**, (1) 95 (1965)
- 26) O.C. Elmer: *Rubb. Age*, **94** 438 (1963)
- 27) M. Mysona: *Plaste u. Kuutschnak* **11**, (12) 741 (1964)
- 28) J.A. Moker: *J. Polymer Sci.*, **53**, (1961)
- 29) 中里: 工業材料, **11**, (11) 32 (1963)
- 30) A.C.C.: *Rubb. Age*, **94**, 1757 (1963)

### 【海外短信】

#### 고무와 Polyethylene의 接着

프랑스의 Kléber-Colombes (Paris)社는 Polyethylene 을 모든 種類의 合成고무 및 天然고무에 接合시킬수 있는 새로운 技術을 發展시켜 特許를 얻었다. 그 方法은 100萬 以上の 分子量을 갖는 Polyethylene 粉末을 용융접착시키는 것으로서 接合 시키려는 彈性體와 合

成樹脂사이에 Polyethylene 粉末을 살포하고 加熱 壓縮하면 130°C에서 끊어지지 않는 結合力이 생긴다.

이 方法에 依하면 Ethylene-propylene, 或은 Butyl 고무를 天然고무나 SBR等을 포함하는 다른 여러 고무들에도 亦是 接合 시킬수 있고다 한다. (Chemical & Engineering News, 1966, 12月號)