

# IIR와 NR 또는 Diene 고무와의 블랜드에 관한 연구

Studies On Rubber Blends.  
(Part I : IIR/NR or Diene Rubber)

白 南 哲\*

## 1. 序 論

近來 “新素材, 하이테크高分子材料” 등의 새로운用語들이 많이 쓰이고 있다. 新素材라고 불리우는 것들 중에서 三大素材라고 하면 金屬과 세라믹스 및 高分子이다. 約 50餘年の 高分子科學의 發展으로 高分子化學분야는 勿論이고 物性論面에서도 成熟期에 이르렀다는 高分子材料는 참으로 廣範圍한 用途에 適應할 수 있게 되었으나 보다 많은 分野에서 견딜 수 있는 새로운 特性이 要求되고 있다.

그동안 많은 高分子가 開發, 利用되고 있으며 새로운 用途에 適應할 수 있도록 하는 새로운 加工技術들이 속속 研究되고 있는 實情이다. 따라서 單一材料로서의 性能은 거의 限界點에 到達한 것 같은 느낌이며 새로운 要求條件에 對應할 수 있도록 하기 위하여는 高分子材料의 複合化, 共重合化 또는 블랜드化 등이 必要不可缺한 要件으로 되어있다. 이와같은 事實은 이미 無機材料의 例에서 보아왔던 것으로서 複合體, 混合體 등을 생각하게 되는 것은 當然한 일인 것으로 高分子材料의 경우 金屬이나 無機材料에 比較하여 歷史가 짧아서 複合化나 블랜드化에 關한 技術開發이 늦어졌다고 보아도 無理가 아닐 것이다.

金屬이나 無機材料 또는 高分子材料에 있어서

도 單一素材의 利用 時代는 거의 幕을 내렸다고 보아도 過言이 아닐 것이다. 金屬의 世界에서는 合金이라는 이름으로 金屬과 金屬, 金屬과 無機材料의 複合系가 支配의이며 無機材料에 있어서는 거의 모두가 처음부터 複合 또는 混合系였었다.

여기에 比하여 高分子材料는 많은 高分子混合系 또는 複合系가 開發되었다고는 하지만은 아직도 開發의 餘地가 많이 남아 있다고 볼수가 있는 것이다. 高分子 複合系가 가지고 있는 可能性이란 實로 매우 넓은 것으로서 素材로서의 폴리머 뿐만 아니라 各種 모노머로부터 出發할 수가 있다는 것과 素材의 狀態도 氣體, 液體, 固體, 溶液, 에멀젼 등 多樣하며 複合의 프로세스도 單純한 機械的手段뿐만 아니고 化學的 또는 物理化學的 手段을 素材의 狀態와 目的에 따라서 活用할 수가 있다는 것과 그 結果로서 複合構造가 粒子分散狀態, 纖維狀, 積層狀, 網狀 등 여러가지로 있을 수 있다는 것 등이다.

## 2. 高分子의 相液性

(Compatibility of Rubber)

相液性이란 뜻은 2種 또는 多種의 高分子가 서로에 親和力을 가지고 均一化된 溶液 또는 混合物를 形成하는 物質을 말한다. 예를들면 塩化비닐樹脂나 셀룰로스에스테르에 對한 可塑劑 및 폴리스티렌과 SBR, PVC와 NBR, PE와 폴리이소브티렌

\*慶熙大學校 工大 化工科

등의 폴리블렌드時에는 서로 相液性이 있다. 이것을 混和性이라고도 한다. 그러나 두 物質間의 親和力이 낮은 경우에는 均一化 즉, 블렌드(blend)가 잘 안될 수도 있다. 예를들면 IIR와 SBR, BR, NR등의 디엔고무와는 블렌드가 균일하게 되지 않는 것으로 되어있다.

따라서 本 研究에서는 이점에 對하여 詳細한 理論的, 實驗的인 究明을 하고자 한다.

高分子의 相溶性에 關한 初期의 研究는 溶液에 있어서의 溶解現象의 觀察로 부터 始作되었다. 1941年 Flory-Huggins<sup>1, 2)</sup>의 高分子溶液에 關한 理論을 Scott,<sup>3)</sup> Tompa<sup>32)</sup>가 高分子 混合系에 應用하였다. 實驗的으로는 Dobry, Boyer-Kawenoki<sup>4)</sup>나 櫻田, 關係가 三成分溶液系(2成分高分子, 1成分溶媒)로 廣範圍한 相平衡에 關한 實驗을 滴定法으로 測定하여 相分離條件을 발견하였다. 또한 詞合, 中村<sup>6)</sup>는 1954年 同一한 三成分溶液系의 浸透壓測定으로부터 高分子(1)-高分子(2)間的 相互作用 파라미터를 求하여 高分子間에서의 相溶性이 나타나는 예를 PVA<sub>c</sub>(폴리초산비닐)/N.Cell(니트로셀룰로스) 2成分系에서 具體的으로 指摘하였다. 그 後에 混合熱<sup>7)</sup>의 測定이나 動的粘彈性的의 測定등 다음에 나타내는 여러 實驗法에 따라서 相溶性이 이루어진다는 2成分系의 研究에가 報告되었다.

이들 中에서 2成分의 化學構造가 다르며(組成만이 다른 共重合體類 除外) 前 組成比에 걸쳐서 相溶性이 達成되는 系를 順序로 들면 動的粘彈性的의 測定으로 PVC/NBR系<sup>8, 9)</sup>, 데이라이트메트리로 유리轉移點 T<sub>g</sub>의 舉動이 測定된 NR/SKB(Na부타디엔 共重合體=1.2結合이 많은 부타디엔고무, Russian)계<sup>10)</sup>가 있고 粘彈性 舉動이 블렌드 造成화와 同一 組成을 갖는 共重合體의 舉動과 一致하는 것을 나타낸 系로서 PMA(폴리아크릴酸메틸)/PVA<sub>c</sub>系가 있다. 그러나 이系는 別途로 非相溶性이라는 報告<sup>12)</sup>도 있다. 또한 混合熱<sup>13, 14)</sup>과 動的粘彈性的의 測定으로부터 PVA<sub>c</sub>/N.Cell, PMMA/N.Cell, PMA/N.Cell, 各 相溶系<sup>15)</sup>가 있고, 데이라이트메트리에 依한 T<sub>g</sub>測定으로부터는 PIPA(폴리아크릴酸이소프로필)/PIPMA(폴리메타크릴酸이소프로필)系<sup>16)</sup>도 그의 相溶性이 밝혀졌다.

其他 高무를 含有한 系의 動的粘彈性으로부터 相溶性의 達成이 認定된 예로는 SBR/BR系<sup>17)</sup> NBR/페놀樹脂系<sup>18)</sup> PVC/P(E.VA<sub>c</sub>.SO<sub>2</sub>) (폴리에틸렌醋酸비닐 2酸化황) 三元共重合體系 등<sup>19)</sup>이 있다.

그 外에 PVN(폴리질산비닐)/PVA<sub>c</sub> 및 PVN/EVA<sub>c</sub>(에틸렌醋酸비닐 共重合體, 86.0wt% 醋酸비닐 含量) 各系 20~24)가 여러 測定(誘電損失熱<sup>23)</sup> 混合熱<sup>24)</sup> 등 方法에 따라 相溶性이 있다는 것이 밝혀졌다. 最近에는 誘電緩和의 測定에 依하여 PPO(폴리디메틸페닐렌옥사이드)/P(S-ClIS)(스티렌·클로로스티렌共重合體)系<sup>25)</sup>의 相溶性이 報告되었으며 磁氣緩和의 測定에 依하여 PVF<sub>2</sub>(폴리弗化비닐리덴)/PMMA, PVF<sub>2</sub>/PEMA(폴리메타크릴酸에틸) 各系<sup>26)</sup>의 相溶性이 報告되었다. 또한 여러가지 方法에 따라 PMMA/PSAN(스티렌아크릴로니트릴共重合體)系<sup>27)</sup>의 相溶性이 檢討 되었고 廣範圍한 物性이 同時에 測定되었다. Krause<sup>28)</sup>는 近年 지금까지의 研究를 集約하여 相溶系, 條件에 따른 相溶系, 非相溶系를 包含하여 廣範圍하게 分類하여 集大成하였다.

그中 全組成領域에서 相溶系라고 볼 수 있는 系를 새로이 골라보면 PVC/ $\alpha$ -메틸 스티렌-메타크릴니트릴-아크릴酸에틸 三元共重合體系<sup>29)</sup> 및  $\alpha$ -메틸 PS/PPO系<sup>30)</sup> 등이 있다.

3成分系에 對하여는 高分子-高分子-溶媒의 3成分系에 關한 Scott,<sup>3)</sup> Tompa<sup>31, 32)</sup>, Hsu<sup>33)</sup>의 理論으로의 研究, Robard와 Patterson에 依한 實驗報告<sup>34)</sup>가 있다. 固相에서의 高分子 3成分系의 研究例는 많치 않으나 지금까지의 研究例를 보면 PVF<sub>2</sub>/PMMA/PEMA系<sup>35)</sup>, P(SMA)(스티렌 메타크릴酸 메틸共重合體)/PS/PMMA系<sup>36, 37)</sup>, CR/PVC/PV<sub>2</sub>系<sup>38)</sup>, CR/PAN/PVC系<sup>38)</sup>, CR/PAN/PVA<sub>c</sub>系<sup>38)</sup>, PE/PVC/PEMVA(폴리에틸렌N, 메틸N 비닐아세트아미드共重合體)系, PVC/PCL(폴리카프로락톤)/PEMVA系<sup>39)</sup>, BR/NR/SBR系<sup>40)</sup>, PVN/EVA<sub>c</sub>PVA<sub>c</sub>/系<sup>40)</sup>가 있다.

最近, BR-IR의 블럭共重合體/BR-IR 3成分系<sup>41)</sup>에 對하여도 相溶成이 檢討되었다.

다음의 Table 1은 櫻田<sup>42)</sup>에 依하여 作成된 2成分高分子블렌드의 相溶性을 나타내는 初期의 表

Table 1. 高分子의 相溶性(樓田<sup>42)</sup>)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
PS	1	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	I	I	
PMMA	2	I	I	I	I	I	I	S	I	S	I	I	I	I	I	I	S
PEMA	3	I	I	S	S	I	I	I	I	S	I	I	I	S	I	I	S
P <sub>n</sub> PMA	4	I	I	S	S	S	S	I	I	S	I	I	I	S	I	I	S
P <sub>n</sub> BMA	5	I	I	I	S	S	S	I	I	S	I	I	I	S	I	I	S
PIBMA	6	I	I	I	S	S	S	I	I	S	I	I	I	S	I	I	I
PMA	7	I	I	I	S	S	S	S	I	S	I	I	I	I	I	I	I
PVAc	8	I	S	I	I	I	I	S	I	S	I	I	I	I	I	I	I
Ac.cell	9	I	I	I	I	I	I	I	I	S	I	I	I	I	I	I	I
N.cell	10	I	S	S	S	S	S	S	S	S	I	I	I	I	I	I	I
Et.cell	11	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Ben.cell	12	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
PVC	13	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Cuma R	14	S	I	S	S	S	S	S	S	S	I	I	I	I	I	I	I
PIB	15	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
NR	16	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
CR	17	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S

Table 2. 相溶性 高分子(Bohn<sup>43)</sup>)

成分 1	成分 2	成分1의 數量 %	브랜드 性質	極性	溶解 파라미터의 差, $\Delta\delta$
1. Poly(vinyl chloride)	Butadiene/acrylonitrile copolymer	90-20	L, M	++	0.5
2. Poly(vinyl acetate)	Poly(methyl acrylate)	50	L, M	++	0.7
3. Butadiene/acrylonitrile 82/18 copolymer	Same-60/40	0-100	M	++	1.4
4. Natural rubber	Polybutadiene(Russinn)	0-100	M	--	0.2 0.5
5. Chlorinated polyethylene 62% Cl	Same-66% Cl	0-100	L, M	++	0.2
6. Styrene/acrylonitrile ca. 80/20	Butadiene/acrylonitrile ca. 65/35	70-100	M	++	~0
7. Poly(methyl methacrylate)	Poly(ethyl acrylate)	21	P	++	0
8. Poly(vinyl acetate)	Vinyl chloride/vinyl acetate ca. 90/10 copolymer	<40-50<	M	++	<0.5
9. Butadiene/acrylonitrile 60/40 copolymer	Cellulose acetobutyrate	<20-90<	M	--	<0.5
10. Polystyrene	Butadiene/styrene 75/25 copolymer	<40	M	--	<0.5
11. Ebonite	Polysulfide	95-80	M	++	-
12. Polystyrene	Poly( $\alpha$ -methyl styrene)	44-50	B	--	-
13. Styrene/acrylonitrile 79.5/20.6 copolymer	Same-76/24	50	M	--	<0.5

※ L=Mixtures from solution, P=Graft copolymers, M=Mixtures from melt, B=Block copolymers

이다. Bohn은 그 후에 固相에서 相溶性을 나타내는 2成分系에 關하여 研究를 모아서 적어도 어떠한 組成域에서 相溶成을 나타내는 13種의 高分子쌍을 다음의 Table 2에 나타내었다.

Table 3은 秋山<sup>40)</sup>에 의한 粘彈性, 熱光度分析 및

Table 3. 高分子의 相溶性(秋山<sup>40)</sup>)

S - 相溶, I - 非相溶, D - 測定困難						
高分子	$\delta^*$	1	2	3	4	5
1. PVN	9.7		S	S	S·I	I
2. PVAc	9.4	S		I	S	I
3. PVAc	9.1	S	I		D	-
4. PMA	9.7	S·I	S	D		I
5. PMMA	9.5	I	I	-	I	

屈折率의 測定 등에 따라 測定한 예이다.

Table 4 및 Table 5는 混合熱의 測定結果이다.

Table 8은 Tg의 測定結果를 나타낸 것이다.

Table 11, Table 13은 고무系の 相溶性을 전자 현미경으로 관찰한 예이다. 또한 Table 13은 Gardiner<sup>47)</sup>에 의한 表로서, 클로로부틸/IIR系만이 相溶性 블렌드임을 보여주고 있다.

Table 1~Table 13에 따라 또한 Krause의 總說<sup>28)</sup>에서 表示된 相溶性系를 參考로 異種高分子쌍에 對하여 a) 호모폴리머/호모폴리머, b) 호모폴리머/코폴리머, c) 코폴리머/코폴리머를 다시 分類하면 Table 14와 같이 된다. 또한 一定 組成에서 相溶成이 이루어진 3成分系의 예를 d)에 나타내었다. 이 表 中에는 最近의 새로운 報告도 들어있다.

Table 4 高分子의 混合熱(Slonimski<sup>7</sup>)

高分子의 溶解熱				溶 媒	A, B 溶液의 溶解熱 cal/2g	混合高分子의 溶解熱 cal/2g	블렌드의 混合熱 cal/2g
A Polymer	A의 溶解熱 cal/g	B Polymer	B의 溶解熱 cal/g				
SKB <sup>1</sup>	- 1.55	SKS-30	- 0.73	Benzene	0	- 2.75	+0.5
SKB <sup>2</sup>	- 1.73	PS <sup>1</sup>	+ 6.55	"	0	+ 4.50	+0.3
SKB <sup>2</sup>	- 1.73	PS <sup>2</sup>	+ 5.47	"	0	+ 3.18	+0.6
SKB <sup>3</sup>	- 1.66	Ethyl benzene	- 1.08	"	0	- 2.37	-0.4
NK	- 2.38	SKB <sup>1</sup>	- 1.55	"	0	- 4.26	+0.3
NK	- 2.38	SKS-30	- 0.73	"	0	- 2.85	-0.3
B·cell	+ 3.47	PS <sup>2</sup>	+ 6.38	Cyclohexanone	0	+11.60	-1.3
B·cell	+ 8.95	PS <sup>2</sup>	+ 3.96	Chloroform	0	+16.78	-3.9
N·cell	+18.78	Ac·cell			0		
N·cell	+18.78	(56%)	+10.65	Acetone	-0.25	+23.56	+5.9
Ac·cell		PVA <sup>d</sup>	+ 0.68	"	0	+18.36	+0.9
(56%)	+10.65	PVA <sup>d</sup>	+ 0.68	"	0	+14.24	-2.9
Ac·cell		Ac·cell		"	-0.36	+26.70	-8.0
(56%)	+10.65	(48%)	+ 8.46	"	-0.66	- 3.13	0
PMA	0	PBM	+ 8.46	"	-0.40	+ 9.26	-2.5
PMA	0	PMM	- 2.41	"	0	- 2.07	-0.6
PBA	- 0.2	PBM	+ 7.12	"	-0.25	+ 4.78	-0.3
PMM	+ 7.18	PBM	- 2.44	"	-0.24	+ 2.57	-1.0
PVA <sup>d</sup>	+ 0.18	PMM	- 2.44	"	-0.53	+ 0.39	-0.6
PVA <sup>d</sup>	+ 0.68	PBA	- 0.2	"			

Table 5. 高分子混合系の 溶媒에서의 舉動 (Slonimski<sup>7</sup>)

混 合 高 分 子	溶 媒	溶 液 의 舉 動
SKB+SKS-30	Benzene	2 相 分 離
SKB+SKS-30	Gasoline	"
SKB+PS <sup>1</sup>	Benzene	"
SKB+PS <sup>2</sup>	"	"
SKB+Ethyl benzene	"	均 一 相
NK+SKS-30	"	2 相 分 離
NK+SKB	"	均 一 相
B. cell+PS <sup>1</sup>	Cyclohexanone	2 相 分 離
B. cell+PS <sup>1</sup>	Chloroform	"
N. cell+Ac. cell (56%)	Acetone	均 一 相
N. cell+PVAc <sup>1</sup>	"	"
Ac. cell (56%)+Ac. cell (48%)	"	2 相 分 離
Ac. cell (56%)+PVAc <sup>1</sup>	"	"
PMA+PBM	"	"
PNA+PMM	"	"
PMM+PBM	"	"
PMM+PVAc <sup>2</sup>	"	"
PMM+Ac. cell (56%)	"	"
PVAc <sup>1</sup> +PBA	"	"
Ac. cell (48%)+PVAc <sup>2</sup>	"	"
PBA+PBM	"	"

Table 6. 高分子의 混合熱 (30°C) (市原, 畑<sup>12</sup>)

高分子 A 0.5 g	高分子 B 0.5 g	試 料 No.	混 合 熱 (cal/g)
NC	PMMA		1.8
NC	PVAC	B 11	4.4
PMMA	PVAc	B	-0.6
PMMA	PVAc	B 12	-0.5
PMMA	PVAc	B 13	-0.3

表에 따르면 a) b) c)의 順으로 相溶成 블랜드의 數가 적어진 것은 흥미로운 일이다.

즉, 호모폴리머쌍이 가장 相溶系가 많고 코폴리머系는 相溶系가 쉽게 이루어지지 않는다는 事實을 알 수가 있다. 이 事實은 블랜드의 相溶性이

단지 作用基의 反應만으로 定하여지는 것이 아니고 分子의 屈曲性의 相異, 立體障害 등의 다른 要因에도 크게 依存한다는 것을 나타내고 있다. 코폴리머쌍에서는 相溶性을 期待할 수 있는 作用基의 組合은 比較的 많이 짝지울 수 있지만은 主鎖間의 獰힘은 반드시 좋아지지 않는다는 것이 하나의 原因일 것이다. 그러나 이 表에 나타난 相溶系는 一般的인 概念으로의 相溶性에 따라 集約한 것이므로 嚴密한 뜻에서의 分子狀(세그먼트狀) 混合을 모든 系에서 망라한 것이 아님을 말해둔다.

### 3. 非相溶系 블랜드에서의 相溶性化

極性溶媒와 非極性溶媒, 물과 기름을 시험관에

Table 7. 高分子의 混合熱(30°C) (Akiyama<sup>24</sup>)

高 分 子 高 分 子	重 量 比	열 熱 (cal)	Q 溶 解 熱 (cal/g)	$\Delta Q_M (\equiv -\Delta H_M)$ 混 合 熱 (ral/g)
Blended PVN / PVAc	5 / 5	0.141	2.21	0.70±0.1
Unblended PVN+PVAc	5 / 5	0.141	2.91	
Blended PVN / EVAc	5 / 5	0.188	2.18	0.38±0.1
Unblended PVN+EVAc	5 / 5	0.141	2.56	

Table 8. 高分子 블랜드 필름의 狀態와 유리轉移點(Hughes, Brown<sup>12</sup>)

高分子 블랜드	組 成	轉 移 點(°C)		필름 透明性
		T <sub>g</sub> <sup>1</sup>	T <sub>g</sub> <sup>2</sup>	
PMA / PMMA	65 / 35, MEK	5		透明, 매우 透明
PMA / PMMA	65 / 35, MEK (heated)	6	98	" , "
PMA / PMMA	50 / 50 (CHCl <sub>3</sub> )	3	105	" , 약간 흐림
PMMA / (MA)	50 - (50)	6	-	" , 매우 透明
PMA / PMMA	75 / 25, MEK	5	-	" , 약간 흐림
PMA / PMMA	75 / 25 (CHCl <sub>3</sub> )	2	-	" , 약간 흐림
PMA / PS	50 / 50, MEK	6	60~65	히다, 半透明
PMA / PS	50 / 50, MEK (heated)	1	76	" , "
PMA / PS	50 / 50 (benzene)	7	88	半透明, 白色
PMA / PMMA	50 / 50, MEK	-28		透明, 흐림
PMA / PMMA	21 / 79 (CHCl <sub>3</sub> )	-28	~50	" , "
PMA / (MMA)	79 - (21)GCP	-28	~5	흐림
PMA / PVAc	50 / 50, MEK	6	30	透明
PMA / PVAc	50 / 50 (acetone)	2		" , 매우 透明
PMA / PnBMA	50 / 50, MEK	-31	5~20	" ,
PMA / PnBMA	50 / 50 (CHCl <sub>3</sub> )	-31	~21	" , 織目

넣어 흔들어 놓으면 이들은 서로가 溶解되지 않고  
上下 두층으로 갈라진다. 이 試驗管에 마개를 하여  
심하게 흔들어 놓으면 뿌연 白濁液이 된다. 이  
現象은 서로가 完全히 混合되지 않은 液體의 한  
쪽이 다른 한쪽의 液中에서 微細한 방울로 分散  
되어있는 것으로서 emulsion(乳濁液)이라고 한다.  
이 에멀존은 보통 不安全하여 약간 靜置하여두면  
금방 上下 두층으로 갈라진다. 그런데 이 試驗管에

少量의 비누를 가하여 다시 흔들어 두면 이번에는  
상당히 긴 시간동안 에멀존 狀態가 유지된다. 이  
와같이 完全히 混合되지 않는 2種의 液體가 安全한  
에멀존을 만들기 위하여 添加된 三의 物質을 乳  
化劑 또는 界面活性劑라고 한다. 여기서 乳化劑의  
役割은 에멀존의 生成을 손쉽게 하고 이 生成된  
에멀존의 安全性을 向上시키는 일이다.

즉, 非相溶性인 두 種의 폴리머는 앞서말한 물과

Table 9 溶液의 均一성과 필름의 透明성에 따른 高分子의 相溶性(小佐井, 東野<sup>44</sup>)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
PMMA	1																																					
PVAc	2	○																																				
PSt	3	×	×																																			
PVP	4	×	×	×																																		
PVC	5	×	×	×	×																																	
PVB	6	×	×	×	○	×																																
PVCl <sub>2</sub>	7	×	×	×	-	×	×																															
P(VC-VAc)	8	×	×	×	×	○	×	×																														
P(VC-VAc)	9	×	×	×	-	○	×	×	○																													
P(VC-VAc)	10	○	×	×	-	○	×	×	○	○																												
P(VC-VAc)	11	○	×	×	-	○	×	-	○	○	○																											
P(VC-VPr)	12	×	×	×	-	○	×	×	○	○	○	-																										
P(VC-VAc-VA)	13	○	×	×	×	○	×	×	○	○	○	○																										
P(VC-VAc-Mac)	14	×	×	×	×	○	×	-	○	○	○	○	-	○																								
P(VC-VCl <sub>2</sub> -Acryl)	15	×	×	×	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○																								
P(VP-VAc)	16	○	×	×	×	○	○	△	×	×	○	×	△	○	○	○																						
EVA	17	×	×	×	×	○	×	○	○	○	○	○	×	○	○	×																						
EVA	18	×	○	×	×	×	×	△	○	○	×	×	△	○	○	×	○																					
P(St-Moc)	19	○	○	×	-	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○																				
P(St-Mac)	20	×	○	×	-	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○																				
P(St-ME)	21	○	○	×	×	△	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○																			
CISO <sub>2</sub> -PE	22	×	×	×	△	△	×	×	×	○	×	○	×	○	×	○	×	×	×	×	×	×																
black-SBR	23	×	×	×	-	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
SBR	24	×	×	×	-	-	×	×	×	-	-	-	-	-	-	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
NBR	25	×	×	×	-	○	×	×	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	-										
NBR	26	×	×	×	-	○	×	×	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	-	○									
Et-Celi	27	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
NC	28	○	○	×	-	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	△	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Ac-Cell	29	×	×	×	-	×	×	×	×	×	-	×	×	-	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
CAB	30	×	△	×	-	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Polyurethane	31	×	×	×	-	○	×	○	○	×	×	-	×	○	-	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Polyurethane	32	×	×	×	-	○	×	○	○	○	×	-	○	○	-	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
Polyester	33	×	×	×	-	×	×	×	×	×	×	-	×	○	-	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Petroleum Resin	34	×	×	○	-	△	×	×	×	×	×	-	×	×	-	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Cumarone Resin	35	×	×	○	-	×	×	×	△	×	×	-	×	×	-	○	×	×	×	×	×	×	×	△	○	-	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
Indene Resin	36	○	×	○	-	○	×	○	△	○	○	-	×	○	-	○	△	○	○	×	×	×	×	△	○	-	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	○	○

○ : compatible      × : incompatible      △ : uncertain

Table 10. 粘度와 DTA 에 의한 高分子의 相溶性(小佐井, 東野<sup>46</sup>)

폴 리 머-1	9 表의 番号	폴 리 머-2	9 表의 番号	粘 度 法	DTA法
PMMA	(1)	PVAc	(2)	×	×
"	"	P(St-Mac)	(10)	×	×
"	"	P(St-ME)	(21)	×	
"	"	NC	(28)	○	

"	"	Indene R	(36)	×	
PVAc	(2)	EVA	(18)	×	
"	"	P(St-Mac)	(20)	×	×
"	"	NC	(28)	○	○
PVC	(5)	EVA	(17)	○	○
"	"	P(St-ME)	(21)	×	
"	"	NBR	(25)	×	
"	"	"	(26)	×	
PVB	(6)	P(St-Mac)	(20)	○	○
P(VC-VAc)	(8)	EVA	(18)	×	
EVA	(18)	P(St-Mac)	(19)	○	○
"	"	NC	(28)	○	○
"	"	CAB	(30)	×	
"	"	Indene R	(36)	×	

○ : 相溶性      × : 非相溶性

Table 11. 各種混合고무系の 分散狀態(Walters, Keyte<sup>46</sup>)

混 合 高 무	무 니 粘 度	分散粒子徑( $\mu\text{m}$ )	S. P.
高무니-SBR/NR	90/43	6	8.54/8.15
NR/SBR	53/50	2	8.15/8.54
CR/SBR	53/52	0.5	9.38/8.54
부나 85/NR	45/52	0.5	/8.15
BR/NR	50/53	0.5	8.38/8.15
NR/곶타베르가	53/128	0.2~1	8.15/8.15
<i>cis</i> -BR/ <i>trans</i> -BR	46/12	0.5	8.38/8.38
SBR 40/SBR 10	75/68	1	8.65/8.35
NR/IR	53/50	2	8.15/8.15
NR/IIR	53/45	1	8.15/7.7
SBR/BR	50/49	2	8.54/8.38

Table 12. 分散粒子的 平均 지름( $\mu\text{m}$ ) (Hughes, Brown<sup>12</sup>) (C=連續相, I=Network)

Blend	25/75	50/50	75/25
SBR/NR	25/75	5.0/C	C/0.7
SBR/IR	0.3/C	2.0/C	C/2.0
BR/IR	1.3/C	0.3/C	C/0.7
SBR/BR	0.2/C	相 溶	相 溶
SBR/E-BR	相 溶	相 溶	相 溶
NBR-1/IR	相 溶	30.0/C	C/20.0



NBR-1 / SBR	30.0 / C		C / 4.0
NBR-2 / SBR	6.0 / C	1.5I	C / 0.8
CR / NR	0.6 / C	4.0 / C	0.8 / C
CR / BR	2.5 / C		C / 1.0
EPDM / NR	0.3 / C		C / 0.8

주) NBR-1 (高아크릴로니트릴)

NBR-2 (中高아크릴로니트릴)

Table 13. 고무의 相溶性 (Gardiner<sup>47</sup>)

고 무	IIR	클로로부틸	EPDM	SBR	NR	BR
클로로부틸	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

註) M = 相溶, B = 中間 (Network型相分離), I = 完全相分離

Table 14. 相溶性을 나타내는 블렌드의 研究例

a) Homopolymer / homopolymer

1. PVAc / PMA	13. N. cell / PM isoBu
2. NK / SKB (Russian)	14. Chlorinated Rubber / PMMA
3. PEA / PMMA	15. Chlorinated Rubber / PMEA
4. PS / Poly ( $\alpha$ -methyl styrene)	16. Chlorinated Rubber / PMnP
5. Ac. cell / N. cell	17. Chlorinated Rubber / PMnBu
6. N. cell / PVAc	18. PVN / PVAc
7. N. cell / PMA	19. PVF <sub>2</sub> / PMMA*
8. N. cell / PMMA	20. PVF <sub>2</sub> / PEMA*
9. N. cell / PMEA	21. PPO / PS
10. N. cell / PMnP	22. PVC / PCL
11. PIPA / PIPMA	23. PS / PVME*
12. N. cell / PM nBu	24. N. cell / PVME

b) Homopolymer / 共重合體

1. PVC / NBR	8. PVB / P(S - Mac)
2. PVAc / P(VCI - VAc) (90 / 10)	9. BR / SBR
3. PVC / P(E - VA - SO <sub>2</sub> ) (73 / 19 / 9)	10. PS / P(S - pCIS)
4. PS / SBR (25 / 75)*	11. PS / P(S - AN)
5. PVN / EVAc (33 / 67)	12. PPO / P(S - AN)
6. PVC / EVAc (VAc 65 - 75wt %)	13. PMMA / P(S - AN)
7. N. cell / EVAc (Soalex, R - FH)	14. SKB / SKS - 30 (Russian)

## c) 共重合體 / 共重合體

- |  |  |
|--|--|
| 1. P(S-Mac) / EVAc (Soalex, R-FH)                      | 4. P(VCI-VAc) / Polyether-urethane<br>(Estane 5740-X140) |
| 2. P(VCI-VAc) / NBR                                    | 5. SBR / E-BR  |
| 3. P(VCI-VAc) / Polyester-urethane<br>(Estane 5707-F1) | 6. IIR-Cℓ / IIR  |

## d) 三成分系 (部分相溶性)

- |                                   |                                |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1. PVF <sub>2</sub> / PMMA / PEMA | 6. PE / PVC / P(EMVA)          |
| 2. P(S-MA) / PS / PMMA            | 7. PVC / PCL / P(EMVA)         |
| 3. CR / PVC / PVCl <sub>2</sub>   | 8. NR / BR / SBR               |
| 4. CR / PAN / PVC                 | 9. PVAc / PVN / EVAc (33 / 67) |
| 5. CR / PAN / PVAc                | 10. Diblock BR, IR / BR / IR   |

\* 相關가 나타난系, ( ) 内는 共重合體中の 몰比

기름과 같아서 아무리 잘攪拌 혼합하여도 平衡狀態에서는 相分離가 되어버린다. 이와같은 A폴리머와 B폴리머의 非相溶性블렌드系에 對하여 AB블록 또는 AB그라프트 폴리머는 一種의 乳化劑로서의 能力을 발휘한다. 따라서 블렌드系에서의 블럭, 그라프트코폴리머에 關하여 그 能力을 究明하여야 한다.

A폴리머의 存在下에서 B모노마를 重合시키면 重合生成物은 거의 모든 경우에 AB그라프트코폴리머 以外에 A호모폴리머 및 B호모폴리머가 副生한 3成分系가 된다. 이 3成分混合系를 그라프트共重合物이라고 하고 여기서는 그라프트폴리머와 區別하여 사용한다. 그라프트共重合은 폴리머 改質의 手段으로 오래전부터 利用되었으며 1960년까지에 耐衝擊性 폴리스티렌(HIPS)·ABS樹脂·酢酸비닐 그라프트아세틸셀룰로오스·메타크릴酸메틸 그라프트 天然고무 등의 製品을 만들어내게 되었다. 이 關係의 報告는 이미 成書로 發表된 바가 있다.

그라프트共重合 또는 共重合物에 對하여는 방금 記述한 바와같이 많은 研究報告가 있다. 그러나 分子構造나 物性 등에 關한 詳細한 研究는 意外로 적다. 이것은 그라프트共重合物이 AB그라프트폴리머·A폴리머·B폴리머의 混合物이나 이들의 成分폴리머를 完全히 分離하여 分析確證하기는 매우 어려운 경우가 많다. 그라프트폴리머에 關한 物性研究가 블럭폴리머 만큼이나 開發이 되어있지

않기 때문이다.

그러나 最近에는 음이온 重合法에 依하여 正體가 잘 알려진 그라프트폴리머가 合成되어 블럭폴리머에 있어서와 마찬가지로의 微細相分離의 研究가 이루어지게 되었다. 이미 Proce등은 SI그라프트폴리머의 分子顯微鏡寫眞을 製作하였다.

그라프트폴리머의 微細相分離에 關하여는 아직 그 理論이 確立되지 못하고 있다. 그러나 基本的인 思考方式에 있어서는 블럭폴리머의 경우와 큰 差異가 없을 것으로 보아도 無妨할 것이다.

Merritt 등은 天然고무 存在下에 스티렌이나 메틸메타크릴레이트를 重合하여 이 重合生成物을 벤젠에 溶解하여 한 쪽의 成分鎖에 對한 非溶媒를 添加함으로써 浸殿分別을 試圖하였다. 分別過程에서 系가 安定한 졸(Sol)이 생기는 것을 確證하였다. 이 有機系의 졸은 여러 點에서 보통의 라텍스와 비슷한 것으로 부터 “有機라텍스”라고 불리웠다. 이것이 그라프트폴리머의 界面活性劑로서의 性能이 認識된 最初의 研究이다.

Hughes 드는 폴리에틸아크릴레이트(PEA)와 PS를 雙方의 共通溶媒에 용해시킨 溶液에서의 相分離舉動에 미치는 PEA/PS 그라프트폴리머의 添加效果를 調査하였다. 그라프트폴리머를 添加하지 않을 경우에 觀察된 二層分離는 그라프트폴리머를 添加하면 分離層이 보이지 않게되며 그라프트폴리머 添加系는 濁한 溶液이 됨을 發見하였다. Hughes등은 벤젠/물系가 메틸알코올의 添加

로 均一하게 混合되는 樣式과의 類似性으로 부터 그라프트폴리머는 相溶化劑(Compatibilizer)이다 라고 結論지었다. 上述한 Merrett의 認識보다 一步 後退한 셈이된다.

Hughes등의 그릇된 認識은 Molau 에 의한 位相差顯微鏡 實驗으로 올바르게 되었다.

Molau는 이들의 溶媒를 含有하는 高分子 3成分系(AB그라프트폴리머·A폴리머·B폴리머)는 均一溶液은 아니고 에멀존(不均一系)임을 나타내고 이것을 POO-에멀존(Polymeric oil-in oil emulsion)이라고 命名하였다. POO-에멀존의 概念을 다음 그림에 나타내었다.

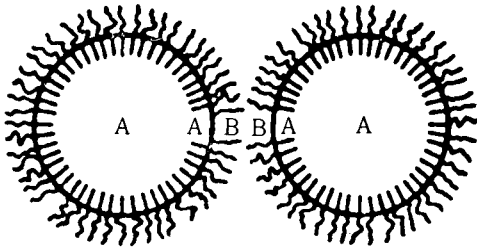


Fig. 1. A-in-B형 POO-에멀존의 모형도.  
A폴리머용액의 방울이 B폴리머용액중에 분산되어 있다. AB그라프트 블럭 폴리머는 界面에 모여있다. Molau

Fig.1에서와 같이 에멀존에 있어서 블럭·그라프트 폴리머의 界面活性力은 그의 分子構造·兩호모폴리머의 分子量·AB간의 非相溶性·溶媒의 性質 등에 依存한다고 생각된다. 그러나 이와같은

高分子에멀존系의 粘度는 매우 크기 때문에 그의 安全性에 關한 實驗은 거의 不可能하다.

#### 4. 고무-블랜드系에서의 共架橋性

實用폴리머의 架橋는 매우 重要視되고 있으며 더욱 고무블랜드系에서 그러하다. 따라서 여기서는 고무블랜드系에서의 共架橋性과 物性에 對하여 생각해 보기로 한다.

고무彈性體가 工業적으로 使用되고 있는 狀況下에서는 主로 性能, 값등의 理由로부터 거의 블랜드物로하여 利用된다.<sup>17)</sup> 實例로서 自動車타이어의 性能에 따라 트래드, 벨트, 카아카스, 싸이드월, 라이나 등에 모두 고무가 使用되고 있지만 이들은 Table 15<sup>18)</sup>에서 볼 수 있듯이 SBR 및 BR, NR 및 BR, NR과 IIR 또는 EPDM들로된 블랜드系로 되어있다.

이와같은 블랜드系의 경우 製品으로 만들기 위하여는 高温에서의 架橋反應이 이루어진다. 때문에 單一블랜드系로 하였을 때에 그의 物性은 兩者의 中間이 되지 않고 오히려 兩者보다도 低下되는 경우가 많다.

이와같은 傾向은 EPDM나 IIR와 같이 특정있는 物性을 가진 고무를 NR, BR, SBR등의 일반용 고무와 블랜드 하였을 때에 현저하게 나타난다. 工業적으로는 A와같은 舉動을 나타내는 경우를 共架橋性이 좋다고 하고 B와 같은 경우를 共架橋性이 나쁘다고 한다.

Fig. 2에서 가로에 블랜드比를 세로에 파괴특성

Table 15. 乘用車 및 트럭用 타이어 各部의 고무材料例

	Passenger	Truck
트래드	SBR-BR	NR <sup>a</sup> -BR or SBR-BR
벨트	NR	NR
카아카스	NR-SBR-BR	NR-BR
싸이드월(흑)	NR-SBR or NR-BR	NR-BR
싸이드월(백)	NR-SBR-EPDM-IIR <sup>b</sup>	-
라이나	NR-SBR or NR-SBR-IIR	NR-IIR

a : IR 포함

b : 할로겐화부틸 포함

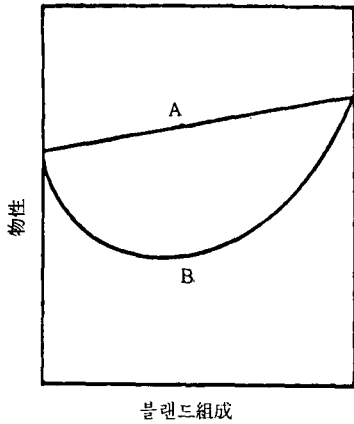


Fig. 2. 고무·블렌드계의 블렌드율과 물성  
A: 共架橋성이 좋은 경우  
B: 共架橋성이 나쁜 경우

과 같은 물성을 취하면 보통은 B와 같은 舉動을 나타내고 A와같이 加成성을 나타내는 예는 드물다. 共架橋성이 좋다고 하는 경우에도 實際로 블렌드된 고무가 서로 分子狀으로 混合되어 架橋를 이루었는지, 系가 非相溶性일지라도 兩相의 境界

에서 架橋가 이루어졌는지 안이루어졌는지의 點은 不分明한 경우가 많다.

고무彈性體의 相溶性和 分散에 關하여 생각하여 보기로 한다. 現在 實用되고 있는 고무彈性體끼리의 블렌드系에서 相溶성을 가지는 예는 극히 드물다고 보아도 좋다.

Fig. 3 및 Fig. 4는 소련에서 發表된 블렌드系의 유리轉移溫度( $T_g$ )가 兩고무 彈性體의 中間에 存在하며 相溶성이 좋다고 보는 블렌드系의 예를 나타내고 있다. 여기서 SKD, SKBM-50, SKB-30, SKB-60 등은 폴리브타디엔系의 고무이며 SKD는 1,2-結合이 3%程度의 主體規則性 폴리브타디엔, SKB와 SKBM-50은 각각 Na 및 Li를 측매로하여 重合시켜 1,2-結合이 40~66% 있는 폴리브타디엔이다. 또 SKI는 폴리이소프렌이다.

SKB-30/SKI, SKB-30/天然고무와 같이 兩 폴리머의  $T_g$ 의 差가 없는 경우의  $T_g$ 의 加成성은 實驗技術上의 問題가 많으나 SKB-60/SKB, SKB-30/SKB-30/SKD 블렌드系와 같이  $T_g$ 의 差가 클 경우에는 確實한 資料 일 것이다. 또한  $T_g$ 의

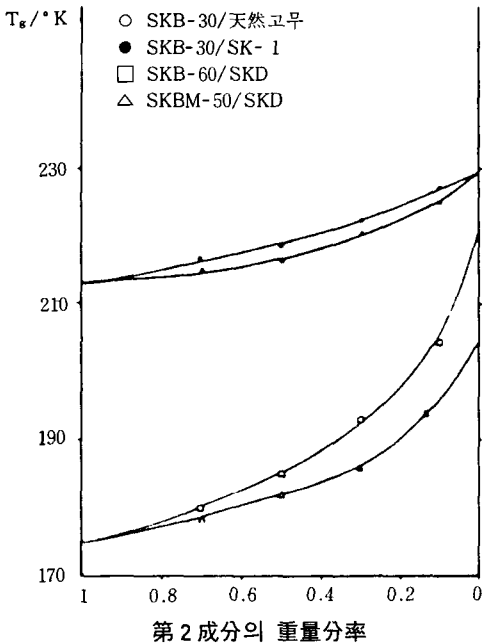


Fig. 3. 相溶성을 나타내는 고무-블렌드의 예

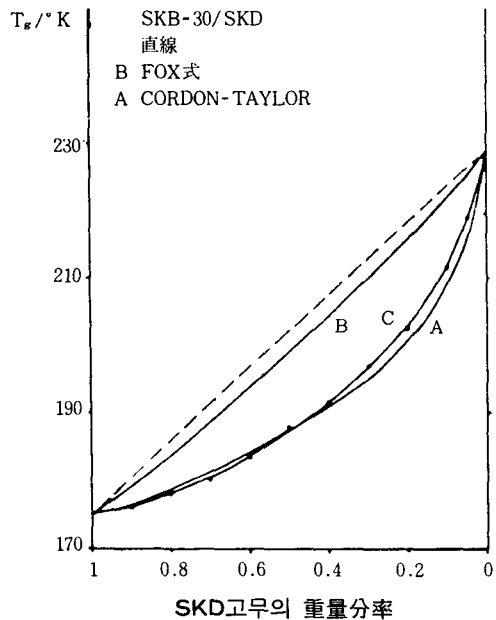


Fig. 4. 相溶성을 나타내는 고무-블렌드의 예

測定에는 라디오 사아모루미네센스라고 하는 특수한 檢出方法을 應用하고 있다.

이 외에 相溶性이 좋다고 알려져있는 블랜드系에 SBR/BR系가 있으나 加黃時에는 적어도 非相溶性인 可能性이 크다. 따라서 고무彈性體의 블랜드는 非相溶系라고 보는 것이 合理的이라고 생각한다. 非相溶系라고 한다면 어느 程度의 크기로 分散되어있는가가 問題가 되지마는 보통은  $1\mu\text{m} \sim$  數 $\mu\text{m}$ 의 크기로 되어있는 것이다. 分散의 程度를 定하는 要因으로는 여러가지를 생각할 수가 있다. 예를들면 고무를 混合하여 分散시키는 過程에서 剪斷力에 의하여 고무가 파괴되어가는 過程과 分散된 고무끼리가 衝突하여 凝集하는 過程

의 平衡을 考慮한 理論<sup>2)</sup>에서는 分散되어 있는 고무의 平均지름R을 가지고 나타내는 方法도 있다.

이제 고무-블랜드系에서의 架橋劑의 擴散, 溶解度 및 分離에 대하여 생각해 보기로 한다.

非相溶系의 블랜드에서 한쪽의 고무를 A, 다른 한쪽을 B라고 하면 이경우에 架橋劑 C를 一定量系에 添加하여 混合하였다고하자. 그러면 C의 濃度は A, B中에서 同一하게 되지를 않는다. 그것은 A相中에서는 C가 어떠한 濃度  $C_A$ 가 될 것이고 B相中에서는 C가 어떠한 濃度  $C_B$ 가 되어 兩相의 化學포텐셜이 同等하여졌을때에 熱力學으로 安定하여 질 것이다. 이 問題는 嚴密하게는 고무A, 고무B, 架橋劑C의 3成分系의 熱力學으로 取扱할

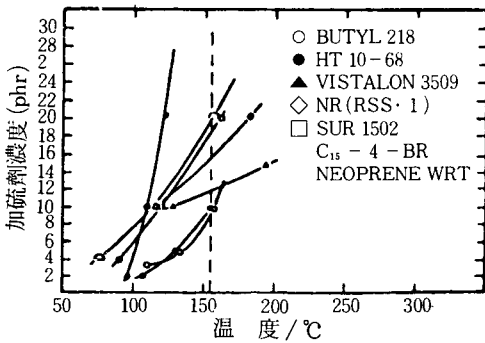


Fig. 5. 硫黃의 各種고무中에서의 溶解度の 溫度依存性

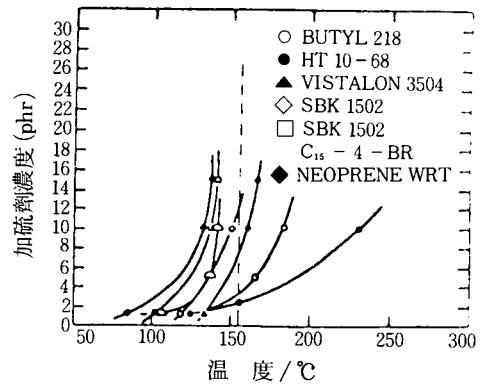


Fig. 7. MBTS의 各種 고무中에서의 溶解度の 溫度依存性

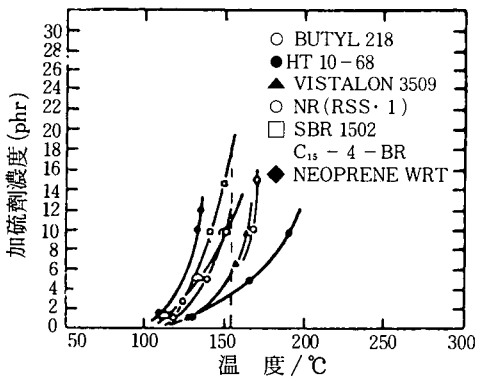


Fig. 6. TMTD의 各種고무中에서의 溶解度の 溫度依存性

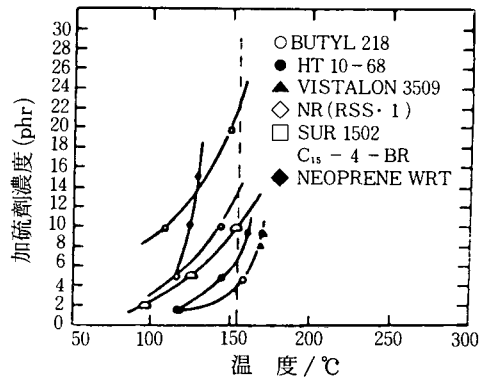


Fig. 8. DOTG의 各種 고무에서의 溶解度の 溫度依存性

수가 있다.

다음에 블렌드를 加黃하는 過程에서 다음과 같은 현상이 일어날 것이다. 우선 架橋劑 C와 고무 A 또는 고무 B와의 反應機構는 同一하여 지기가 어려울 것이다. 예를들면 C와 B의 反應이 빠르다고 생각하면 B相中에서의 C는 먼저 消費되고 말 것이다. 그렇다면 A相中의 C가 B相에 擴散되어서 B相에서의 架橋는 더욱 進行하게 된다. 이렇게 해서 加黃된 블렌드는 A相과 B相과는 完全히 架橋密度가 다른 것이 되고 말 것이다. 이렇게 完全히 架橋密度가 달라지면 兩相의 彈性率도 달라지고 試料에 變形을 주어도 微細의 不均一한 變形이 되어 局部的으로 應力集中現象이 생길 것이다. 따라서 引張強度, 引裂抵抗 등이 낮은 블렌드가 될 可能性이 있다. 또한 應力集中 때문에 老化的히 쉬운 材料가 될 수도 있다.

以上과 같이 간단하게 架橋라고 하여도 블렌드의 경우는 架橋劑의 分配, 溶解度, 擴散, 反應速度 등이 複雜하게 서로 엉켜버리는 現象을 取扱하여야 하는 것이다. 現時點에서는 이들 問題點을 總合적으로 檢討하여 풀어나갈 수 있는 理論的 方法이 없다. 따라서 各 問題에 對하여 個別的으로 考察하여야 한다.

### ㄱ) 溶解度

黃TMTD, MBTS, DOTG와 같은 加黃劑의 고무

中에서의 溶解度の 溫度依存性을 求한 例를 다음 Fig.5~Fig.8<sup>22)</sup>에 나타내었다.

여기서 Butyl-218, HT-10-68 (鹽素化브틸)VI STALON 3509 (EPDM)는 Enjay Chemical 社製, SBR-1502는 Firestone Synthetic Rubber 社製, Cis-4 (PB)는 Philips Petroleum 社製, NEOPRENE WRT는 E. I. du Pont 社製이다.

溶解度の 決定은 고무中에서 架橋劑의 結晶이 析出하는 限度濃度를 求하여 定하였다. 架橋劑의 溶解度は 各溫度에서 많이 달라질 뿐만 아니라 그 溫度依存性도 크게 달라지고 있다. 예를 들어서 黃의 溶解度を 보면 100°C 附近에서 EPDM (Vistalon) 3509와 SBR에 對한 溶解도가 거의 同一하지만 實際로 加黃溫度에 가까운 150°C 附近에서는 SBR에 對한 溶解도가 EPDM에 對한 溶解도보다 많이 높아져 있다. 특히 부틸고무나 EPDM에 對한 架橋劑의 溶解度は 낮을때가 많다. 이 事實은 블렌드를 作成하였을때 架橋劑가 부틸고무나 EPDM中에 들어가기 어렵다는 것을 나타내고 있다.

### ㄴ) 分配

架橋劑와 고무의 溶解度の 相違로부터 블렌드中에서의 架橋劑의 濃도가 다르다는 것을 말하였다. 그 狀況을 보다 定量的으로 나타내기 위하여는 分配係數K를 求하면 된다. 이제 고무A에 對한 架

Table 16. 153°C에서의 分配係數  $S_A / S_B$ 例

클로로브틸	硫黃	MBTS	DOTG	TMTD
EPDM / 클로로브틸	1.25	1.6	0.76	1.52
NR / 클로로브틸	1.56	2.95	1.7	4.8
SBR 1502 / 클로로브틸	1.84	4.25	3.14	>10
BR / 클로로브틸	2.00	2.7	1.43	>10
CR / 클로로브틸	>2.5	>6.	>3.6	>10
NR / EPDM	1.25	1.85	2.22	3.17
SBR / 1520 / EPDM	1.48	2.66	4.15	>6.6
BR / EPDM	1.60	1.60	1.89	>6.6
SBR 1502 / NR	1.18	1.44	1.86	> 2
BR / SBR 1502	1.09	0.64	0.46	-
BR / NR	1.26	0.92	0.85	-

橋劑의 溶解度를  $S_A$ , 고무B에 對하여는  $S_B$ 라고 하면

$$K = \frac{S_A}{S_B}$$

의 關係가 있다.

Fig.5~Fig.8에 있는 바와같이 K는 溫度에 따라 變化하지마는 보다 重要한 것은 加黃溫度에서의 값이다.

Table 16에 加黃溫度를 153°C로 假定하였을 때의 몇개의 블렌드系에 있어서의 K값을 各種의 加黃劑系에 對하여 計算한 예를 나타내었다. 表에서 明白히 나타낸 바와같이 블렌의 種類, 架橋劑의 種類에 따라 K값은 크게 다르다. K가 1 근처이면 架橋劑는 거의 同等하게 分配되어 있을 것이다. 한편 SBR 1502/클로로브틸에 對한 TMTD에서는 K는 10以上으로 配合한 TMTD는 거의 모두가 SBR 1502에 偏在하고 있는 것으로 된다.

ㄷ) 溶解性 파라미터(SP酸)는 架橋劑의 고무와의 相溶性을 추진하는 하나의 方法으로서 架橋劑의 溶解性 파라미터를 求할 수 있게 될 것이다. SP값으로는 CR(8.85), BR(8.44), SBR(8.33), NR(8.10), EPR(7.95), IIR(7.95) 등이 있다. 定性적으로 SP값이 가까운 架橋劑와 고무는 溶解도가 크다고 보아도 좋다.

(다음 號에 계속)

## 참 고 문 헌

- P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660(1941)
- M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440(1941)
- R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279(1949)
- A. Dobry, F. Boyer-Kawenoki, *J. Polym. Sci.*, **2**, 90(1974)
- 樓田一郎, 関厚二, 工化年会要旨集(1945)(1946)
- 河合 徹, 中村好雄, 工業化學雜誌, **57**, 4(1954)
- G. L. Slonimskii, *J. Polym. Sci.*, **30** 625(1958)
- L. E. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1435(1953)
- 高柳素夫, 플라스틱, **13**, 1(1962)
- G. M. Bartenev, G. S. Kongarov, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 668(1963); *Vysokomol. Soedin, Ser. A* **2**(11), 1692(1960)
- L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers." published in New York, Reinhold Publishing Corp. (1962)
- L. J. Hughes, G. L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 580(1961)
- 市原祥次, 畑 敏雄, 高分子化學, **26**, 249(1969)
- 小山友之, 井上幸彦, 小島陽之助, 高分子化學, **17** 335(1960)
- V. A. Kargin, *J. Polym. Sci., Part C* **4**, 1601(1963)
- S. Krause, N. Roman, *J. Polym. Sci.*, **3**, 1631(1965)
- P. A. Marsh, A. Voet, L. D. Price, T. J. Mullens, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 344(1968)
- 野村繁三, 高分子化學, **12**, 47(1955)
- J. J. Hickman, R. M. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym., Phys. Ed.*, **11**, 1713(1973)
- 秋山三郎, 稻葉尚弘, 金子六郎, 高分子化學, **26**, 529(1969)
- S. Akiyama, *Bull. Chem. Soc., Japan* **45**, 1381(1972)
- 秋山三郎, 金子六郎, 高分子論文集, **31**, 12(1974)
- S. Akiyama, Y. Komatsu, R. Kaneko, *Polym. J.*, **7**, 172(1975)
- S. Akiyama, K. Miasa, *Polym. J.*, **11**, 157(1979)
- R. E. Wetton W. J. Macknight, J. R. Fried, F. E. Karasz, *Macromolecules*, **11**, 158(1978)
- D. C. Douglass, V. J. McBrierty, *Macromolecules*, **11**, 766(1978)
- K. Naito, G. E. Johnson, D. L. Allara, T. K. Kwei, *Macromolecules*, **11** 1260(1978)
- S. Krause: in "Polymer Blends." Vol 1, (D.

- R. Paul and S. Newman, ed.) Academic, New York, San Francisco, London, p. 15-113 (1978)
29. J. F. Kenney, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 123 (1976)
30. L. M. Roberson, M. Matzner, L. J. Fetters, J. E. McGrath, in "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks." (L. H. Sperling, ed.), Plenum, New York, p. 281 (1974)
31. T. Tompa, "Polymer Solutions" Butterworth, London, (1956)
32. H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45** 1142 (1949); C. H. Bamford, H. Tompa, *ibid.*, **46**, 310 (1950)
33. C. C. Hsu, J. M. Pransnitz, *Macromolecules*, **7**, 320 (1974)
34. A. Robard, D. Patterson, *Macromolecules*, **10**, 1021 (1977)
35. T. K. Kwei, H. L. Frish, W. Radingan, S. Vogel, *Macromolecules*, **10**, 157 (1977)
36. A. Banderet, C. Tournut, G. Riess, *J. Polym. Sci., C*, **16**, 2601 (1967)
37. G. Riess, J. Kohler, C. Tournut, A. Bandret, *Makromol. Chem.*, **101**, 58 (1967)
38. V. L. Alekseenko, I. U. Mishustin, *Zh. Fiz. Khim.*, **33**, 757 (1959)
39. J. E. McGrath, M. Matzner, U. S. Patent 3, 798, 289 (March 19, 1974)
40. 秋山三郎, 博士論文(東京工業大学), (1975)
41. R. E. Cohen, A. R. Ramos, *Macromolecules*, **12**, 131 (1979)
42. 桜田一郎, 現代膠質学展望第一集, p. 78 (1958)
43. L. Bohn, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 495 (1968)
44. 小佐井興一, 東野 剛: 日本接着協会誌, 11 No. 1, 2 (1975)
45. D. Feldman, M. Rusu, *European Polym. J.*, **6**, 627 (1970)
46. M. H. Walters, D. N. Keyte, *Trans. I. R. I.*, **38**, 740 (1962)
47. J. B. Gardiner, *Rubber Chem. Technol.*, **43** 370 (1970)

## 學會誌 合本 案内

本學會에서는 會員 여러분의 便宜와 永久保存을 위하여 韓國고무技術의 學術文獻의 集大成이며 發展史인 本學會誌를 創刊號부터 1984년까지 發刊된 모든 刊行誌를 이번 에 아래와 같이 全七卷으로 合本(布크로스洋裝) 販賣하오니 필요하신 分께서는 本學會로 連絡주시기 바랍니다.  
 ☎ (02) 266-7229

1. 合本區分
  - 第1卷 Vol. 1 ~ Vol. 5 (1966年 ~ 1970年) 總 6冊
  - 第2卷 Vol. 6 ~ Vol. 8 (1971年 ~ 1973年) 總 6冊
  - 第3卷 Vol. 9 ~ Vol. 11 (1974年 ~ 1976年) 總 6冊
  - 第4卷 Vol. 12 ~ Vol. 13 (1977年 ~ 1978年) 總 8冊
  - 第5卷 Vol. 14 ~ Vol. 15 (1979年 ~ 1980年) 總 8冊
  - 第6卷 Vol. 16 ~ Vol. 17 (1981年 ~ 1982年) 總 8冊
  - 第7卷 Vol. 18 ~ Vol. 19 (1983年 ~ 1984年) 總 8冊
2. 合本販賣 各 20,000원
3. 지년號 販賣 Vol. 1 ~ Vol. 11의 각호 各 4,000원  
 Vol. 12 ~ Vol. 23의 각호 各 3,000원