

고무의 동적가황과 블렌드에서의 응용

하 창 식 · 조 원 제

1. 서 론

고무의 가황 공정은 최종 물성에 강도를 부여하기 때문에 고무 산업에서 대단히 중요시 된다. 불포화계 고무의 경우 황에 의한 가황이 주류를 이루지만 포화계 고무의 경우 가황이 불가능하기 때문에 유기 과산화물이 사용되기도 한다. 유기 과산화물의 경우, 적당한 온도에서 분해되어 radical을 형성하기 때문에 가교반응을 일으킬 수 있다.

재래의 가황 혹은 가교 반응은 주로 압축 성형 등에 의해 이루어지게 되므로 한번 가황(혹은, 가교)되면 고무에 강도는 부여할 수 있지만 scrap의 재생이 불가능하고 때로는 후가황공정에 의한 에너지 손실 등이 필연적으로 수반되기 때문에 이에 대한 문제 해결이 요구되어 왔던 게 사실이다.

고무를 가교시키면 고무의 구조는 완전한 그물 구조를 이루게 되어 열가소성을 잃게 된다. 그러나, 고무의 가교를 전단력(shear force)이 가해지는 가운데 수행하게 되면 전단력에 의한 고무의 network는 끊어지게 된다. 이런 개념으로 도입된 것이 바로 동적가황(dynamic vulcanization) 가공법이다.

1973년과 1974년에 Fischer는 EPDM과 PP로 열

가소성 탄성체를 만드는 새로운 제조 방법에 관한 2편의 특허를 출원하였는데^{1,2)} EPDM을 일정한 shear stress하에서 peroxide로 가교시킴과 동시에 PP를 블렌딩하는 이른바 “dynamic vulcanization” 기술을 최초로 소개하였다. 이러한 작업은 open roll mill, Banbury mixer 또는 extruder 등에서 수행된다.

Dynamically vulcanized blends, 즉 동적 가황된 블렌드는 고무 성분의 가황 혹은 가교 반응을 열가소성 수지와 혼합과 동시에 수행하기 때문에 혼합 반응 중의 가교되는 고무상이 완전한 3차원적 network를 이루지 못하고 shear stress에 의해 network가 끊어져 microgel구조를 가지게 되는 것으로 알려져 있다. (그림 1) 이러한 독특한 morphology 특성에 기인하여 비록 가교 고무상을 한 성분으로 가지는 블렌드이지만 PP나 PE 같은 결정성 수지의 physical crosslinks와 어울려 우수한 기계적 물성을 갖지만 압출이나 사출 성형과 같은 열가소성 수지 가공 방법에 의해 가공이 가능하고 따라서 scrap을 재사용할 수 있고 후가황이 필요하지 않는 등의 상당한 잇점이 있다.³⁻⁹⁾

본 총설에서는 주로 본 연구실에서 발표한 연구결과를 중심으로 동적 가황된 EPDM과 Polyolefin 블렌

표 1. 동적 가황법을 이용하여 제조된 블렌드의 주요 연구 동향

연구자	성분	연구내용
A. M. Gessler(1962) ¹⁸	PP/Butyl Rubber	roll mill 사용. 이 방법의 최초 연구
W. K. Fischer ^{1, 2} (1973, 1974)	PP/EPR PP/EPDM	Banbury mixer 사용, "dynamic curing" 용어 최초 사용(1974). PP/EPDM 단순 블렌드 보다 영구 변형 특성 향상.
P. F. Hartman ¹⁹ (1975)	LDPE/Butyl Rubber HDPE/Butyl Rubber	페놀 수지를 경화제로 사용. Allied Chem.사에서 상용화.
J. R. Falender, et al. (1976) ²⁰	PE/High Mol. wt. Polydimethylsiloxane	전기적 물성 개선
J. Schnetger, et al. (1977) ²¹	Polyolefin/Semicrystalline EPDM	Polyolefin/EPDM 단순 블렌드 보다 인장 강도 향상
E. N. Kresge(1978) ²²	PP/EPR or PP/EPDM	dynamic vulcanization에 관한 요약 논문
A. Y. Coran and R. Patel (1980-87) ³⁻⁵	EPDM/PP, EPDM/PE, Nylon/NBR, Epichlorohydrine rubber/Poly(alkyl methacrylate) etc,	9종의 열가소성 플라스틱과 11종의 고무 조합 75종의 dynamic vulcanization에 의한 블렌드 제조
D. J. Elliott (1981) ²⁴	Natural Rubber/Polyolefin	Meknor Apex사에서 TELCAR DVNR; Vitacom사에서 DVNR 상업화. (DVNR은 dynamically vulcanized natural rubber의 약자)
L. F. Ramos-Devalle (1982) ²³	LDPE-Guayule Rubber	레올로지 물성 측정
K. C. Dao ^{25, 26} (1982, 1984)	PP/EPDM	가교도, 고무함량등이 블렌드의 기계적 물성에 미치는 영향을 중점 고찰함.
B. Kuriakose, et al(1985) ²⁷	PP/Natural Rubber HDPE/Natural Rubber	황, 과산화물 혹은 황/과산화물을 혼합 사용시 dynamic vulcanization이 레올로지 물성 응용 특성 및 기계적 물성에 미치는 영향 조사
B. Kuriakose, et al (1987) ²⁸	Same as Above	레올로지 물성 및 형태학적 고찰
H. K. Lee and S. C. Kim (1984) ²⁹	HDPE/EPDM	레올로지물성 및 압축 성형재료와 물성 비교
C. S. Ha, D. J. Ihm and S. C. Kim(1986, 1988) ^{12, 15}	PP/EPDM	Brabender mixer 사용. blend-cure 및 cure-blend 레올로지 결정화 거동 연구
C. S. Ha and S. C. Kim (1988, 1989) ^{15, 13}	PP/HDPE/EPDM	레올로지, 결정화 거동, 인장강도 연구
D. H. Kim and S. C. Kim (1989) ¹⁶	HDPE/EPDM	압출기 사용. 전단력의 영향을 정량화함

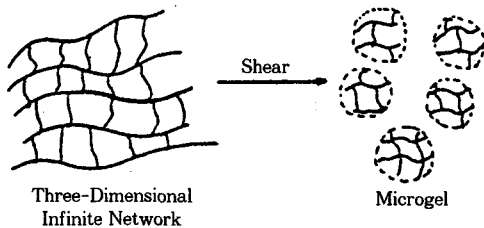


그림 1. dynamic vulcanization에 의해 삼차원적 그물 구조(network)가 끊어져 microgel이 형성되는 과정의 개략도

드의 물성에 대해 살펴보고자 한다.¹⁰⁻¹⁷⁾

2. 연구 및 개발 동향

표 1은 동적 가황법을 사용하여 블렌드를 제조한 연구결과를 요약한 것으로 지난 30여년간 많은 연구가 이뤄져 오고 있는 것을 알 수 있다. 연구자와 연구년도, 블렌드 성분 및 주요 연구내용을 요약하였

표 2. Coran과 Patel이 연구한 고무/플라스틱 배합의 배합비 및 기본 물성(1981)^a

Rubber ^b Plastic ^c	EPDM ^a PP	EPDM PS	EPDM SAN	EPDM PA-6,66	EVA ^a PP	EVA PS	EVA SAN	EVA PA-11	NBR ^o PP	NBR PS	NBR SAN	NBR PA-69
Zinc oxide	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Stearic acid	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfur	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TMTD ^d	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MBTS ^e	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HVA-2 ^f	-	1.2	1.2	-	-	0.9	0.9	-	0.9	-	-	0.6
MgO ^g	-	-	-	-	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	-	-	-
TAC ^h	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-
L-101 ⁱ	-	0.6	0.6	0.6	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	-
SR-351 ^j	-	-	-	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-
Polygard ^k	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-
Flectol H ^l	-	-	-	-	0.6	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
σ_B , MPa	24.3	7.9	5.6	11.1	17.8	12.7	12.9	18.6	17.0	7.7	25.8	21.5
$\sigma_{100\%}$, ϵ MPa	8.0	-	-	-	9.9	11.3	12.9	14.9	12.2	-	18.6	12.6
E, MPa	58	131	274	183	76	143	176	130	129	215	162	121
ϵ_B , %	530	69	5	52	349	166	109	190	204	20	196	320
Hardness, D	42	38	35	48	40	44	45	38	39	46	40	42
Tension Set, %	16	-	-	-	36	70	-	65	31	-	55	44
σ_B^* , MPa	153	13.4	5.9	16.9	80	33.8	26.9	53.9	51.7	9.3	76.4	90

^a Parts by wt. ^b 60 part. ^c 40 Parts. ^d Tetramethylthiuram disulfide.

^e 2-Benzothiazolyl disulfide. ^f m-Phenylenebismaleimide (du Pont).

^g Maglite D (Merck). ^h Triallyl cyanurate (American Cyanamid).

ⁱ Lupersol 101 peroxide curative (Lucidol).

^j Trimethylolpropane triacrylate (Sartomer).

^k Trisnonylphenylphosphate. ^l Antidegradant (Monsanto).

^m Epsyn 70A (Copolymer). ⁿ Polyethylene-co-vinyl acetate (100°C ML₁₊₄=18)

^o Uncar 1002.80 (Goodrich)

으므로 도움이 될 것으로 생각된다.

동적 가황법의 개념은 1962년 Gessler가 처음으로 제창하였으나,¹⁸⁾ 동적 가황법이 공업적으로 응용된 것은 Fischer에 의해 시도되었다. 처음엔 과산화물에 의한 가황이라는 의미에서 가황(vulcanization)이란 용어 대신 동적 가교(dynamic curing)라는 용어가 사용되었으나, 오늘날 가황이 비단 황에 의한 가황 뿐만 아니라 비록 과산화물에 의한 가황이라도 가황 물질이 가황과 같은 물리적, 화학적 특성을 가지므로 넓은 의미에서 가황 즉 vulcanization의 용어는 curing

과 혼용이 되어 사용되고 있다. 연구 초기에는 주로 고무와 플라스틱 2성분계 배합물에 대해 연구개발이 이루어져 왔으나 본 연구 그룹에서는 삼성분계 배합물에 대해 연구를 확장한 바 있다.¹³⁾

또한 표 2는 그 중에서 대표적으로 이 분야 연구의 선도적 역할을한 Coran과 Patel이 연구한 고무/플라스틱 배합의 배합비 및 기본물성으로 σ_B 는 탄성한계에서의 인장강도, $\sigma_{100\%}$ 는 100% 탄성율에서의 인장강도, E는 탄성률, ϵ_B 는 파단신율 및 σ_B^* 는 블렌드의 인장강도를 의미한다. 이 표에서 Coran과 Patel이 연

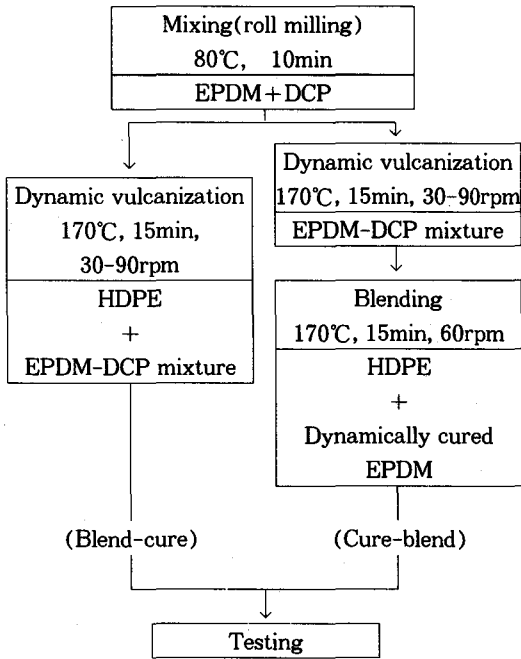


그림 2. Blend-Cure와 Cure-Blend의 차이

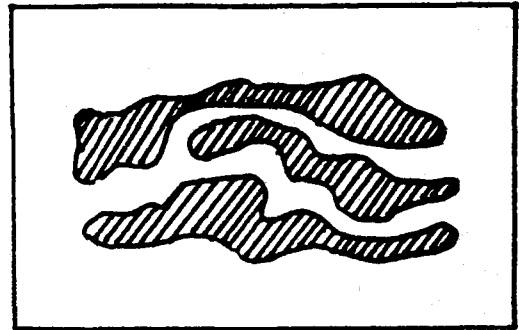
구한 동적 가황 블렌드는 EPDM과 EVA 및 NBR과 PP, 폴리스티렌(PS), 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체(SAN) 및 나일론6, 나일론66(PA6, PA66)등을 주성분으로 하였다.

3. 제조 방법 및 블렌드의 물성에 영향을 미치는 인자들

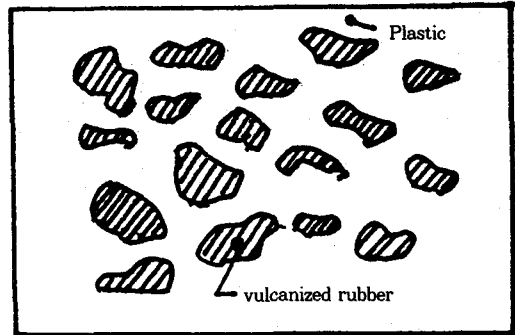
동적 가황된 블렌드의 물성에는 여러가지 인자들이 영향을 미치는데 그중 중요한 것들을 요약하면 다음과 같다.

3.1 제조 방법 : Blend-Cure와 Cure-Blend

제조 방법은 크게 두 가지로 대별되는데 플라스틱과 고무의 혼련과 동시에 가황반응을 일어나도록 하는 Blend-Cure 방법과 고무 성분의 동적 가황반응을 먼저 시킨 다음 플라스틱과의 혼련을 하게 하는 Cure-Blend가 그것이다.



(a)



(b)

그림 3. (a) 단순 블렌드 (b) 동적 가황된 고무/플라스틱 블렌드의 형태

그림 2에 Blend-Cure와 Cure-Blend의 차이를 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 EPDM블렌드의 경우로 예를 보였다. 여기서, EPDM은 과산화물의 일종인 dicumyl peroxide(DCP)로서 가황시켰으며, 동적 가황 반응은 Bra-bender roller mixer를 사용하여 170°C에서 15분간 수행하였으며 전단력의 세기에 대한 영향을 알아보기 위해 rotor의 회전속도를 30~90rpm으로 변화시켜 본 것이다. blend-cure와 cure-blend 결과물의 물성은 큰 차이가 없으나, 동적 가황 방법이 아닌 재래식의 프레스에 의한 압축 성형에 의해 제조된 블렌드물은 일단 가황 후 열 경화성이 되어 재생이 불가능하였으나, blend-cure 및 cure-blend의 제조 방법에 관계없이 동적 가황된 블렌드는 우수한 흐름성을 보였다.

그러나, 공정상의 경제성을 생각하면 blend-cure가 cure-blend보다는 다소 우수함을 알 수 있다.

3.2 동적 가황된 고무 블렌드의 개념적 Morphology

그림 3은 동적 가황된 고무/플라스틱 블렌드의 형태적 특징을 단순 블렌드의 것과 비교를 한 그림으로서 동적 가황된 블렌드가 가황된 고무를 한 성분으로 가지면서도 가공성이 있는 이유를 개념적으로 잘 보여 주고 있다. 즉, 단순 블렌드에 비해 동적 가황 블렌드는 고무 성분의 가황이 동적, 즉 전단력이 가해지는 가운데 이루어지기 때문에 고무성분이 전단력 하에서 절단이 되어 이른바 microgel 형태의 작은 입자로 되고, 이것이 플라스틱의 기질(matrix)에 분포된 형태를 가짐으로써 기계적 강도와 아울러 가공 성형성을 갖게 된다. 이러한 형태적 특징은 동적 가황된 블렌드의 특징 중 가장 중요한 것 중의 하나이다.¹⁹²⁴⁾

3.3 동적 가황에 의한 혼련 장치

동적 가황시 고무성분에 전단력을 가해주는 방법으로는 여러 가지 혼련 장치가 가능한데, 대표적인 장치로는 roll mill, Banbury mixer 및 extruder 등을 들 수 있다. 압출기를 이용하여 동적 가황할 경우, 압출기의 다이 전면에서 전단력 부가 장치를 부착하면 훨씬 효율적임이 보고되어 있다.¹⁶⁾ 동적 가황된 블렌드의 구조와 물성에 미치는 인자로는 고무와 플라스틱 각 성분의 조성, morphology를 결정해 주는 가교 반응의 조건으로 가교제의 함량 및 전단력의 크기 등이 있다. 이를테면, 고무 성분의 조성이 큰 블렌드의 경우 열가소성 탄성체로 응용이 가능한 반면에 플라스틱 성분의 조성이 큰 블렌드의 경우 고무로 강화된 플라스틱(rubber toughened plastics)으로 응용될 수 있다.

3.4 고무 입자의 영향

분산상 입자의 크기는 최종 블렌드의 물성에 큰 영향을 미친다. 마찬가지로 동적 가황된 블렌드에서 플라스틱의 기질에 분산되어 있는 고무 입자의 크기가 블렌드의 기계적 물성에 큰 영향을 미치며, 분산 입자

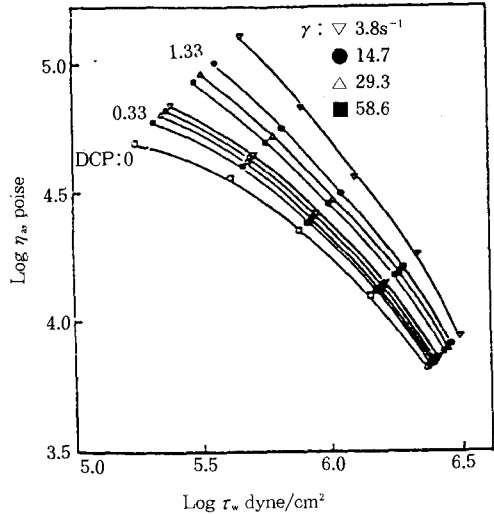


그림 4. 동적 가황된 85:15 HDPE:EPDM 블렌드의 200°C에서의 점도에 미치는 DCP함량 및 전단력 $\dot{\gamma}_d$ 크기의 영향. (□: linear blend)

의 크기가 작을수록 기계적 물성 향상에 유리하다.

Coran과 Patel에 의하면 Microgel 입자의 크기가 1 μ m 정도이면 열경화성 수지의 응력-변형 특성을 가질 정도로 우수한 기계적 강도를 보이는 것으로 보고하였다. 이러한, micro-gel 입자의 크기는 주로 전단 속도의 영향을 크게 받으며 가교제의 함량에도 어느 정도 영향을 받는 것으로 보고되어 있다.

3.5 가교제 함량과 Shear rate(전단속도)의 영향

그림 4는 EPDM/HDPE 블렌드 경우(가교제: DCP)에 블렌드의 물성에 미치는 가교제 함량의 영향을 나타낸 것이다. 이 그림에서 HDPE와 EPDM 조성은 85/15이며 200°C에서 모세관 용융점도를 측정하였다. 여기서, DCP를 사용하지 않은 HDPE/EPDM 블렌드는 단순 블렌드(linear blend)라고 부른다. 또한, 그림 5는 모세관 점도계를 이용할 때 전단 속도가 29.3sec⁻¹ 인 경우 얻은 압출물의 그림 4와 같은 블렌드의 응력-변형 곡선이다. 가교제인 DCP의 함량이 0.33-1.33phr로 증가할수록 용융점도가 증가하는데,

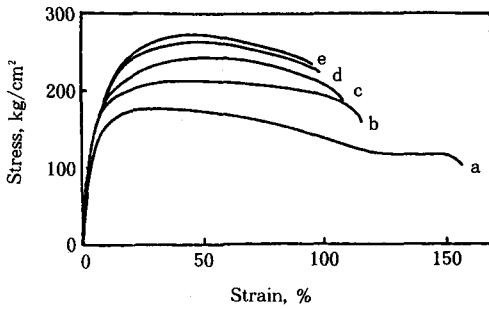


그림 5. 85:15 HDPE : EPDM의 응력-변형 곡선
[DCP conc. (phr) : (a) 0, (b) 0.33, (c) 0.67, (d) 1.00, (e) 1.33 $\dot{\gamma}_d$: $29.3s^{-1}$

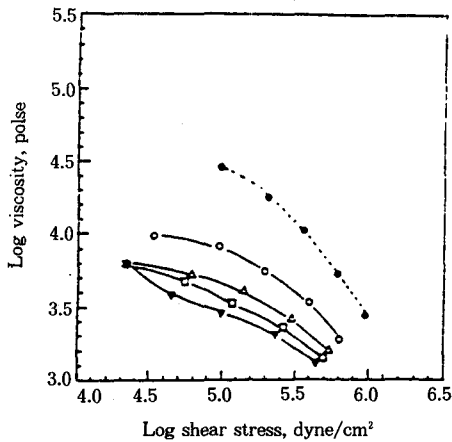


그림 6. 75:25 PP:EPDM 블렌드의 200°C에서의 점도에 미치는 DCP함량의 영향(Mixer speed: 60 rpm((●) 0.00 ; (○) 0.33 ; (△) 0.67 ; (□) ; 1.00 ; (▼) 1.33) (phr).

이는 가교제의 증가로 인해 고무인 EPDM의 화학적인 가교결합도가 증가하기 때문이다.

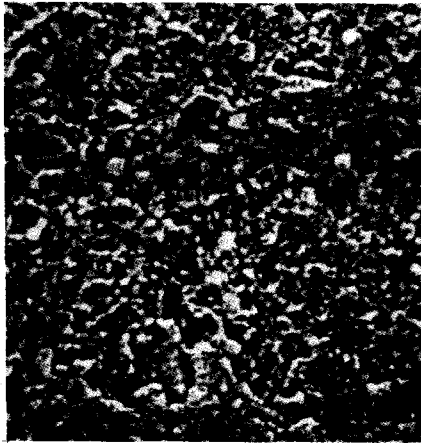
고무의 화학 결합에 의해 가교도가 증가하면 기계적 강도 또한 증가하는데 그림 5에서 볼 수 있듯이 가교제인 DCP함량의 증가에 따라 인장 강도는 증가하고 반면에 신장률은 감소하게 된다. 동적 가황법의 장점은 shear rate 즉 전단속도의 영향에서 더 잘 나타나는데 그림 5에서, 전단속도($\dot{\gamma}_d$)가 $3.8s^{-1}$ 에서 $58.6s^{-1}$ 로 증가할수록 DCP의 함량에 관계없이 용융점도가 감소함을 알 수 있다. 이것은 즉, 동적 가황법에 의해

제조된 블렌드물은 기계적 강도가 우수할 뿐만 아니라, 동시에 전단속도의 영향에 의해 용융점도의 감소를 가져옴으로써 가공상 매우 유리한 잇점을 가지게 되어 결과적으로 열경화성 수지 혹은 가황고무 같은 강한 물성을 가지면서도 압출기나 사출기 같은 가공장치로 언젠든지 가공이 가능한 열가소성 재료를 만들 수 있게 된다. 그러나, EPDM/PP 블렌드의 경우(가교제는 DCP사용)와 같이 사용하는 재료에 따라 다른 거동을 보임에도 주목할 필요가 있다. 그림 6은 PP/EPDM의 조성이 75/25인 블렌드의 200°C에서의 용융점도에 미치는 DCP함량의 영향을 나타낸 것이다. PP와 같은 재료는 가교제의 선택 여하에 따라 다른 물성을 갖게 되는데 특히 DCP와 같은 peroxide계 가교제를 선택할 경우 HDPE와는 달리 오히려 PP에 기계적이고 화학적인 분해(mechano-chemical degradation)를 일으켜 가교제의 함량 증가에 따라 오히려 용융점도가 감소하고 아울러 물성도 약화되는 경우도 있으므로 이럴 때는 노화방지제 같은 첨가제의 사용이 필수적임을 알아야 한다.²⁵⁻²⁷⁾

그림 6은 DCP의 함량이 증가함에 따라 PP/EPDM 블렌드 재료의 용융점도가 급격히 감소함을 잘 보여주고 있는 실험 예이다. 그림 7은 전단속도가 $3.8sec^{-1}$ 일 때와 $29.3sec^{-1}$ 일 때의 압출물 단면의 표면 주사전자현미경(S. E. M.) 사진을 나타낸 것이다. 동적 가황된 EPDM과 HDPE 블렌드의 예로 HDPE/EPDM의 조성이 85/15이며 DCP의 함량은 1.0phr를 사용하였다. 전단속도의 조절은 morphology 결정에 직접적인 영향을 주기 때문에 매우 중요하다. 즉, 전단력의 크기에 따라 morphology가 변하게 되는데, morphology란 전자현미경으로 관찰된 정도의 작은 미세 구조를 말하며, 블렌드 경우 보통 1-10 μm 정도의 작은 고무 입자가 플라스틱 matrix에 분포되어 있다. 전단력의 크기가 커질수록 고무입자의 크기가 작아지는데 그림 7의 경우 전단속도가 7배 정도 빨라지면 크기가 1.2 μm 정도에서 0.8 μm 정도로 감소한다. 그러면, 3-4절에서 설명하였듯이, 기계적 강도는 웬만한



(a) $\dot{\gamma}_d$



(b) $\dot{\gamma}_d$

그림 7. 동적 가황된 85:15:1.00 HDPE : EPDM : DCP 블렌드의 SEM 사진 [(a) $\dot{\gamma}_d$: $3.8s^{-1}$ (b) $\dot{\gamma}_d$: $29.3s^{-1}$]

가황고무보다 더 우수하게 된다.

그림 8은 200°C에서 동적 가황된 EPDM/PP 블렌드의 점도에 미치는 전단력 크기의 영향을 보인 것이다. 가교제로 사용된 DCP의 함량은 0.67phr로 고정하였다. PP와 EPDM의 조성에 관계없이 EPDM/PP 블렌드에서의 전단력의 크기가 점도에 미치는 영향은 앞서 그림 6의 가교제 함량의 영향에서 보았듯이, 20rpm에서, 80rpm으로, 전단력의 크기가 커질

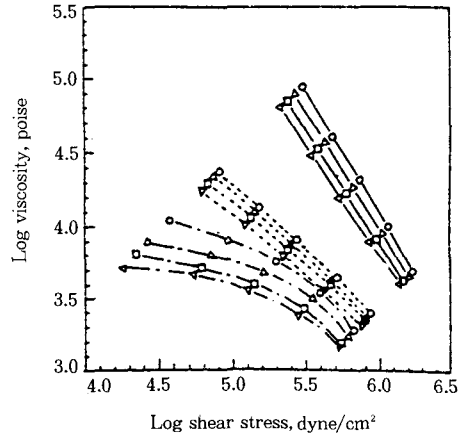


그림 8. 200°C에서의 EPDM/PP 블렌드의 점도에 미치는 전단력 크기의 영향 [(DCP concn; 0.67phr): (—) 25:75 PP:EPDM; (---) 50:50 PP:EPDM; (- · -) 75:25 PP:EPDM (○) 20rpm; (△) 40rpm; (□) 60rpm (▽) 80rpm]

수록 PP의 분자사슬을 끊게 되는 mechano-chemical degradation에 의해 용융점도가 감소함을 알 수 있다. 또한 이때 기계적 강도 또한 감소하므로, PP의 경우 노화방지제의 첨가가 필수적이다. 이러한 경향은 PP의 조성에 관계없이 나타난다.

3.6 그 밖의 고려해야 될 인자들

블렌드를 제조할 때는 고무와 플라스틱 간의 상용성, 계면 점착력 등이 매우 중요하다. 일반적으로 두 성분간의 상용성이 좋을수록 물성이 양호하기 때문에 두 성분간의 계면 성질, 두 성분 고유의 결정도 등을 블렌딩 전에 알아 둘 필요가 있다. Coron과 Patel은 각 성분들의 인장강도와 신장률들로부터 블렌드의 인장강도와 신장률을 추정하는 계산식을 제안하였다.⁵

— 계면장력(γ_c), σ_B : 블렌드의 인장 강도, σ_H : plastic성분의 인장 강도, ϵ_B (%) : 파단 신장률, $\Delta\gamma_{SH}$ (mN/m) : 계면 장력차, 및 ω_C : plastic상의 결정도 등을 parameter로 하여

표 3. 주요 재료들의 기본 물성치

Polymer	$\gamma_c, mN/m$	ω_c	σ_H^*, MPa	E, MPa
PP	28	0.63	30(Y)	660
PS	33	0.0	42(B)	1550
SAN	38	0.0	58(B)	1730
Nylon11	31	0.25	43(Y)	850
Nylon69	39	0.25	46(Y)	1250
Nylon 6,66	40	0.25	29(Y)	700
EPDM	28	0.0	-	3
EVA	34	0.0	-	3
NBR	39	0.0	-	3

* Y : Yield Strength; B : Stress at Break

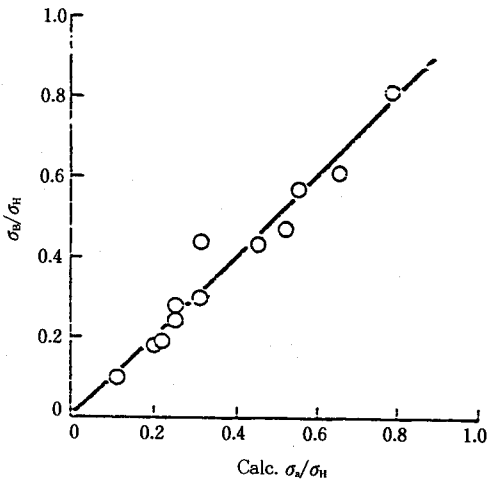


그림 9. 인장 강도의 이론치 및 실험치 비교

$$\sigma_B/\sigma_H = 0.337 - 0.0224 |\Delta\gamma_{SH}| + 0.704\omega_c$$

$$\epsilon_B (\%) = 198 - 23.7 |\Delta\gamma_{SH}| + 466\omega_c$$

식을 제안하였다. 이 식에 사용되는 주요 재료들의 기본 물성치를 표 3에 정리해 두었다.

그림 9와 10은 각각 그들이 제안한 식과 실험 data를 그린 것으로 이론치와 실험치가 잘 일치함을 볼 수 있다. 여기서 Coran과 Patel의 연구를 설명하는 이유는 성분들간의 제반 성질로부터 블렌드의 물성을 예측하는 이론식을 유도하게 되면 많은 실험을 거치지 않고도 각 성분의 물성만을 알면 블렌드의 물성을 예측할 수 있기 때문에, 원하는 최종 물성을 얻

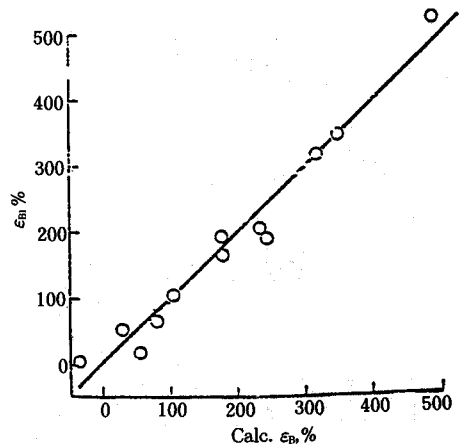


그림 10. 파단 신장률의 이론치 및 실험치 비교

기 위한 재료의 배합설계에 이러한 연구가 대단히 중요함을 강조하고 싶다.

4. 동적 가황된 블렌드의 응용과 전망

이상에서 동적 가황된 블렌드를 EPDM과 polyolefin 블렌드에서의 구조와 물성을 중심으로 연구 결과들을 정리하였다. 최근 수년동안 동적 가황된 블렌드는 제조사에 따라 열가소성 가교물(thermoplastic vulcanizate : TPV), 전단력하에서 가교된 블렌드(dynamically vulcanized alloy : DVA) 및 용융 가공용 고무(melt processible rubber : MPR) 등의 이름으로 불리우면서 상품화 되어 왔는데 그 중 중요한 것으로 Monsanto사의 Santoprene, Exxon사의 Trefsin 및 Du Pont사의 Alcryn 등을 들 수 있다. Santoprene은 동적 가황된 EPDM과 PP 블렌드이며 Alcryn은 EVA/PVC 블렌드이다. 한편, DVA는 polypropylene matrix와 butyl rubber mirogel의 블렌드를 호칭하는데 사용되었다.

동적 가황된 블렌드는 서론에서도 밝혔듯이 가교된 고무를 블렌드의 한 성분으로 가지면서도 가공이 용이하고 물성이 우수하다. 그 때문에 강도를 요구하는 고무 제품 대응으로 flexible diaphragm, gasket, seal,

압출용 profile, bumper, valve, torque coupling, handless 및 grips등에 응용되고, 자동차 부품용으로 진공 tubing, air conditioning hose cover, seal, grommets, electrical components, connector, body plug, bushings, steering gear boots, shock isolators, fuel-line hose cover 등에 응용될 수 있다. 또한, 산업용 호스에도 응용되는데 농업용 spray, paint spray, mine hose등에 사용되며, 전기 용품으로 plug, wire 및 cable 절연체, connector, strain relief, bushing, enclosure, 및 terminal ends 등에 응용할 수 있다.³²⁾

따라서, 차후로도 동적 가황된 블렌드의 이론적인 연구는 물론이고, 더욱 더 많은 블렌드가 상업화 될 전망이기 때문에 고무산업에서의 기술적 검토도 또한 증대될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. W. K. Fischer, U. S. Pat., 3,758,648 (1973).
2. W. K. Fischer, U. S. Pat. 3,806,558 (1974).
3. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 781 (1980).
4. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 91 (1981).
5. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 892 (1981).
6. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 210 (1983).
7. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 1045 (1983).
8. A. Y. Coran, *Polymer Process Eng.*, **5**(3 & 4), 317 (1987-88).
9. C. S. Ha, Research Report, PNU, 27,329 (1984).
10. C. S. Ha, Research Report, PNU, 31,201 (1986).
11. C. S. Ha, D. J. Ihm, and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6281 (1986).
12. C. S. Ha, and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2211 (1988).
13. C. S. Ha, and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 317 (1986).
14. D. J. Ihm, C. S. Ha, and S. C. Kim, *Polymer (Korea)*, **12**, 249 (1988).
15. D. H. Kim, and S. C. Kim, *Polymer Bull.*, **21**, 401 (1989).
16. D. H. Kim, Ph. D. Thesis, KAIST, Seoul (1989).
17. A. M. Gessler, U. S. Pat., 3,037,954 (1962).
18. P. F. Hartman, U. S. Pat., 3,909,463 (1975).
19. J. R. Falender, S. E. Lindsey, and J. C. Saam, *Polymer Eng. Sci.*, **16**, 54 (1978).
20. J. Schnetger, M. Neck, G. Marwede, and G. Pampus, U. S. Pat., 4,141,732 (1979).
21. E. N. Kresge, "Rubbery Thermoplastic Blends", Chap. 20, in D. R. Paul and S. Newman, ed., "Polymer Blends", Vol. II, Academic Press, N. Y. (1978) : see also, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **39**, 37 (1984).
22. L. F. Ramos-Devalle, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1341 (1984).
23. D. J. Elliot, *NR Technol.*, **12**, 3,59 (1981).
24. K. C. Dao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4799 (1982).
25. K. C. Dao, *Polymer*, **25**, 1527 (1984).
26. B. Kuriakose and S. K. De, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 630 (1985).
27. S. Akhtar, B. Kuriakose, P. P. De, and S. K. De, *Plast. & Rubber Proc. and Appl.*, **7**, 11 (1987).
28. H. K. Lee and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **9**, 44 (1985).
29. J. F. Auchter, *Rubber World, Fed.*, **21** (1982).
30. R. C. Puydak and D. R. Hazelton, *Plast. Eng.*, Sep. 37 (1988).
31. A. K. Bhowmick and H. L. Stephens, "Handbook of Elastomer", Marcel Dekker (1988).