

Table 1. Mixing and molding temperature and approximate characteristics

| Polymer | $\gamma_{c,m}$ N/m | W_c | σ_H^a MPa | E^b MPa | Mixer oil bath temperature, % | Mixing stock tmeperature, % | Molding temperature, % |
|------------|--------------------|-------|------------------|-----------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| PP | 28 | 0.63 | 30(Y) | 660 | 180 | 185-190 | 210 |
| PS | 33 | 0.0 | 42(B) | 1550 | 170-180 | 170-190 | 210 |
| SAN | 38 | 0.0 | 58(B) | 1730 | 170-180 | 170-190 | 210 |
| Nylon 11 | 31 | 0.25 | 43(Y) | 850 | 185 | 185-190 | 210 |
| Nylon 69 | 39 | 0.25 | 46(Y) | 1250 | 210 | 210 | 220 |
| Nylon 6,66 | 40 | 0.25 | 29(Y) | 700 | 220 | 210-220 | 220 |
| EPDM | 28 | 0.0 | - | 3 | - | - | - |
| EVA | 34 | 0.0 | - | 3 | - | - | - |
| NBR | 39 | 0.0 | - | 3 | - | - | - |

^aThe strength of the hard phase material is stress at yield(Y) for crystalline polymers or stress at break(B) for glassy materials.

^bAs in the strength determinations, the values of tensile(Young's) modulus E were determined in the same way as for the blend compositon, by using compression molded specimens.

Table 2. Rubber-Plastic compositions and the resulting of the testing

| Rubber | EPDM | EPDM | EPDM | EPDM | EVA | EVA | EVA | EVA | NBR | NBR | NBR | NBR |
|---------------------------------|------|------|------|---------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| plastic | PP | PS | SAN | PA-6,66 | PP | PS | SAN | PA-11 | PP | PS | SAN | PA-69 |
| Zinc oxide | 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Stearic acid | 0.6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sulfur | 1.2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TMTD | 0.6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| MBTS | 0.3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| HVA-2 | - | 1.2 | 1.2 | - | - | 0.9 | 0.9 | - | 0.9 | - | - | 0.6 |
| MgO | - | - | - | - | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | - | - | - |
| TAC | - | - | - | - | 0.9 | - | - | - | - | - | - | - |
| L-101 | - | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | - |
| SR-351 | - | - | - | 2.4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Polygard | - | - | - | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | - |
| Flectol | - | - | - | - | 0.6 | - | - | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| σ_B , MPa | 24.3 | 7.9 | 5.6 | 11.0 | 17.8 | 12.7 | 12.9 | 18.6 | 17.0 | 7.7 | 25.8 | 21.6 |
| $\sigma_{100\% \epsilon}$, 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 |
| Ten. Set, % | 16 | - | - | - | 36 | 70 | - | 65 | 31 | - | 55 | 44 |
| σ_B^* MPa | 153 | 13.4 | 5.9 | 16.9 | 80 | 33.8 | 26.9 | 51.7 | 51.7 | 9.3 | 76.4 | 90 |

- 1)Rubber/plastic=60/40 2) TMTD: Tetramethylthiuram disulfide. 3) MBTD: 2-Benzothiazolyl disulfide.
 4) HVA-2: *m*-Phenylenebismaleimide. 5) TAC: Triallyl cyanurate. 6) SR-351: Trimethylolpropane triacrylate.
 7) Polygard: Trisnonylphenyl phosphate. 8) Flectol: Antidegradant.

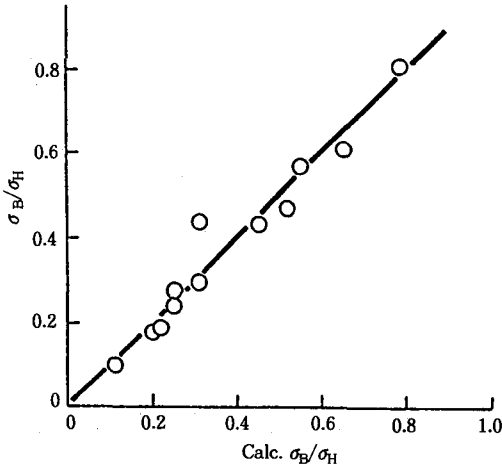


Fig. 1. The agreement between calculated [Equation(1)] and determined relative tensile strengths

의 실험결과와 비교하고자 한다. 모든 TPV의 조성은 40/60의 조성이다. 이들 4가지 플라스틱과 3가지 고무를 선택한 이유는 TPV 기계물성의 90% 이상을 설명할 수 있기 때문이다.

과단응력(σ_B): σ_B 는 경질상의 σ_H , 경질상과 연질상간의 $\Delta\gamma_{SH}$, 경질상의 W_c 와 관계되며, σ_H 는 극한값이므로 상대인장강도(σ_B/σ_H)로 나타낸다. 이는 다음식처럼 $\Delta\gamma_{SH}$ 의 절대값과 W_c 와 관계된다.

$$\sigma_B/\sigma_H = 0.337 - 0.0224 |\Delta\gamma_{SH}| + 0.704W_c \quad (1)$$

이식의 오차에 대한 자유도는 9이고 σ_B/σ_H 변화의 94.3%를 설명한다. 식1과 PP-EPDM TPV의 경우를 통해 알 수 있듯이 $\Delta\gamma_{SH}$ 값이 작을수록 경질상과 연질상간의 계면장력은 작아지고, 고무입자크기도 작아진다. 그 결과 강도는 증가한다. 실제 W_c 의 영향은 $\Delta\gamma_{SH}$ 의 영향보다 크데, 항복과 연신에 의한 배향은 파괴에너지를 분산시켜 배향방향으로의 강도를 증가시킨다. Fig. 1은 식 1을 통한 σ_B/σ_H 의 계산치와 실험치간의 일치성을 보여준다.

과단신율(ϵ_B): ϵ_B 도 σ_B/σ_H 와 비슷하게 $\Delta\gamma_{SH}$ 와 W_c 에 관계하고, 다음의 식으로 표현된다.

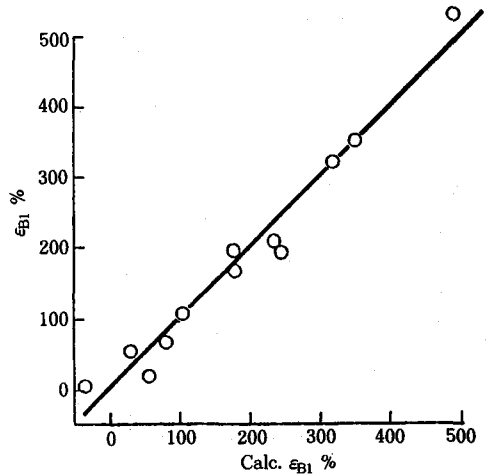


Fig. 2. The agreement between calculated [Equation(2)] and determined values of strain at break.

$$\epsilon_B, \% = 198 - 23.7 |\Delta\gamma_{SH}| + 466W_c \quad (2)$$

이 식의 오차에 대한 자유도는 9이고 ϵ_B 변화의 96.3%를 설명한다. ϵ_B 에 미치는 $\Delta\gamma_{SH}$ 와 W_c 의 효과는 σ_B/σ_H 와 같으나, ϵ_B 의 경우에는 σ_B/σ_H 와는 달리 경질상의 기계물성과는 관계가 없다. Fig. 2는 ϵ_B 의 계산치와 실험치의 일치성을 나타내고 있다.

100% 신율에서의 응력(σ_{100}): σ_{100} 은 σ_B , σ_B 및 응력-변형곡선의 형태와 관계되고, 그 관계는 다음의 식으로 표현된다.

$$\sigma_B/\sigma_{100} = 0.778 \exp 0.00254\epsilon_B \quad (3)$$

이 식의 오차에 대한 자유도는 6이고, σ_B/σ_{100} 와 ϵ_B 변화의 97.8%를 설명한다. Fig. 3은 σ_B , σ_{100} 및 ϵ_B 의 관계를 나타내고 있다. 각각의 혼련물에 대한 응력-변형곡선이 비슷한 것은 경질상과 연질상의 부피분율의 비가 비슷하기 때문이고, 경질상과 연질상의 상대밀도차에 의해 달라진다.

영구 인장늘음률(Tension set: ϵ_s): ϵ_s 는 탄성회복과는 반대되는 개념으로 σ_B ϵ_B 에서 처럼 $\Delta\gamma_{SH}$ 가 작을수록 그리고 W_c 가 높을수록 좋으며 다음 식처럼 $\Delta\gamma_{SH}$

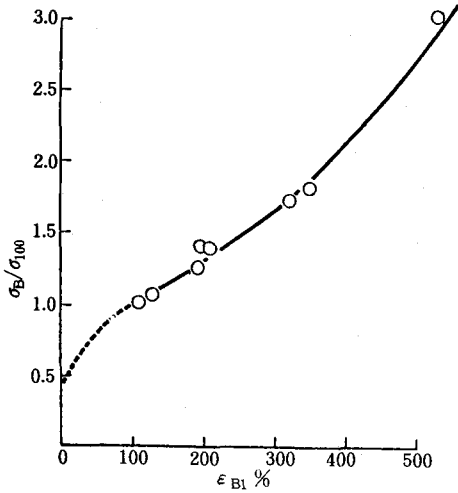


Fig. 3. The relationship between stress at break, stress at 100% strain and strain at break [Equation(3) for solid line].

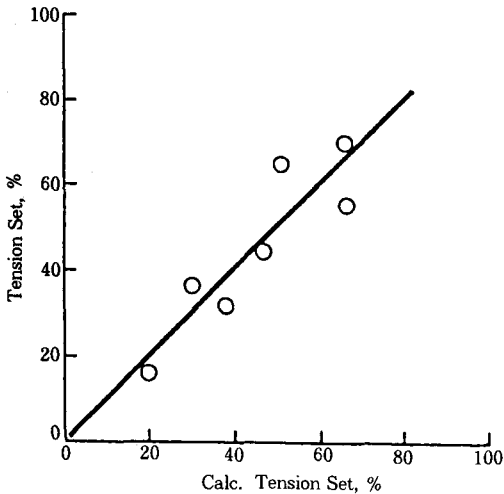


Fig. 4. The agreement between calculated [Equation(4)] and determined values of tension set.

와 W_c 에 관계한다.

$$\text{Tension set, \%} = 64.2 + 1.59 |\Delta\gamma_{SH}| - 70.0W_c \quad (4)$$

이 식의 오차에 대한 자유도는 4이고 ϵ_S 변화의 81/1 %를 설명한다. $\Delta\gamma_{SH}$ 의 값이 클수록 경질상과 연질상

의 접착성은 떨어지고 이것은 큰 변형에 대해 공동화 (cavitation)를 허용하여 고무입자와 플라스틱 matrix간의 회복력을 방해한다. W_c 의 영향은 명확하지 않다. Fig. 4는 계산치와 실험치의 일치성을 나타낸다.

Young 탄성율(E): E는 전단탄성율(G')과 같은 방식으로 분석되는데, G' 에서 사용되었던 식들을 다시 인용해보면 다음과 같다.

$$G' = \varphi_H^n (n\phi_S + 1) (G'_U - G'_L) + G'_L \quad (5)$$

여기서 φ_H 와 ϕ_S 는 각각 경질과 연질성분의 부피분율을 나타내고, G'_U 와 G'_L 은 각각의 탄성율로서 다음과 같이 표현된다.

$$G'_U = \varphi_H G'_H + \varphi_S G'_H \quad (6)$$

$$G'_L = (\varphi_H G'_H + \varphi_S / G'_H)^{-1} \quad (7)$$

여기서 G' 대신 E를 대치하면 Young 탄성율에 대한 것이 된다. 미가황 블랜드에서와는 달리 동적가황된 TPV에서 n은 다음 식처럼 $\Delta\gamma_{SH}$ 와 W_c 에 의존한다.

$$n = 2.39 - 0.0103(\Delta\gamma_{SH})^2 - 2.70W_c + 5.46W_c^2 \quad (8)$$

이 식은 n변화의 95.3%를 설명하고, 오차에 대한 자유도는 8이다. Fig. 5는 변수 n과 $\Delta\gamma_{SH}$ 의 관계를 나타내고 있는데, 표면장력차가 클수록 n값은 작아지고,

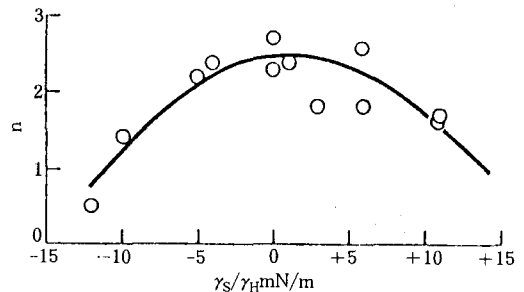


Fig. 5. The relationship between the parameter n, of Equation(5) (an inverse function of Young's Modulus E), and surface energy mismatch.

E는 증가함을 알 수 있다(식 5). Fig. 6은 이렇게 추정된 n과 식 5~7을 사용하여 계산한 값과 실험치와의 일치성을 나타낸다.

이상과 같이 고무와 플라스틱 성분의 $\Delta\gamma_{SH}$, σ_H , W_c 로 표현되는 TPV의 여러 기계물성에 관한 식들을 통해 TPV의 극한기계물성(σ_B 와 ϵ_B)과 탄성회복은 $\Delta\gamma_{SH}$ 에 반비례하고, W_c 에는 비례함을 알 수 있다. 한편 TPV의 견고성(E)은 $\Delta\gamma_{SH}$ 와 비례관계에 있음을 알 수 있다.

3. TPV용 고분자 선택

의도하는 물성을 갖춘 TPV를 만들기 위한 고분자의 선택용량을 기술하기 위해서는 앞서 논의된 12가지 TPV경우의 기계물성경향은 확장되어야 한다. 그러므로 여기에서는 11가지 플라스틱과 9가지 고무로부터 가능한 100여 가지 TPV의 경우를 고려한다. 앞서 논의된 Young 탄성율과 100% 신율에서의 응력은 고려하지 않는다. 그 이유는 고무-플라스틱 블랜드

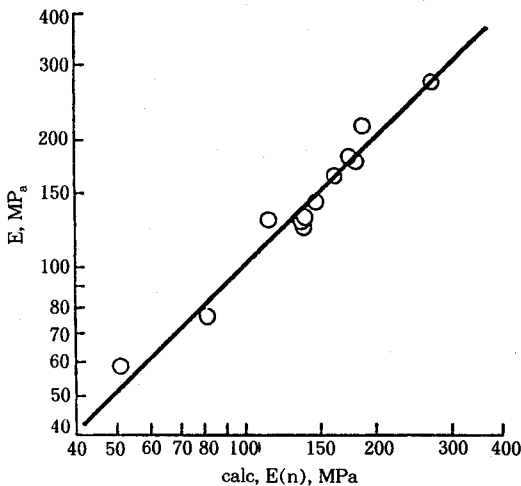


Fig. 6. The agreement between calculated and determined values of Young's Modulus E. Each calculated value E was obtained from Equation(5) containing a value of n obtained from Equation(8).

에서 적당한 고분자의 선택은 극한강도물성과 탄성회복을 토대로 하는데, 경도, Young 탄성율, 100%신율에서의 응력 등과 같은 TPV의 견고성은 고무와 플라스틱의 조성에 의해 주로 결정되고,^{3,4} 조성이 비록 TPV의 극한성질과 회복성질에 영향을 미친다 하더라도 본래 의미로서의 TPV를 얻는데에는 크게 중요하지 않기 때문이다. Table 3에는 TPV의 물성에 영향을 미치는 9가지 고무와 11가지 플라스틱 성분들의 특성치를 나타내었는데, 앞서와 같이 이하 설명될 이론적인 식들에 Table 3의 값들을 대입해봄으로써 얻을 수 있는 계산결과와 Table 4, 5, 및 6에 있는 실험결과를 비교해 볼 수도 있을 것이다.

Table 3. Approximate polymer characteristics

| | σ_{G_H} MPa | E, MPa | γ_c (mN/m) | N_c | W_c (wt) |
|--|-----------------------|----------|----------------------|-------|---------------|
| Polypropylene(PP) | 30.0 | 660 | 28 | - | 0.63 |
| Polyethylene(PE) | 31.7 | 1218 | 29 | - | 0.70 |
| Polystyrene(PS) | 42 | 1550 | 33 | - | 0.00 |
| ABS | 58 | 865 | 38 | - | 0.00 |
| SAN | 58 | 1730 | 38 | - | 0.00 |
| Polymethylmethacrylate(PMMA) | 61.3 | 1316 | 39 | - | 0.00 |
| Polytetramethylene terephthalate(PTMT) | 53.3 | 1322 | 39 | - | 0.31 |
| Nylon 6, 9(PA) | 46 | 850 | 39 | - | 0.25 |
| Polycarbonate(PC) | 66.5 | 1255 | 42 | - | 0.00 |
| IIR | - | 3 | 27 | 570 | 0.00 |
| EPDM | - | 3 | 28 | 460 | 0.00 |
| Poly - trans - pentamer(PTPR) | - | 3 | 31 | 417 | 0.00 |
| IR(NR) | - | 3 | 31 | 454 | 0.00 |
| BR | - | 3 | 32 | 416 | 0.00 |
| SBR | - | 3 | 33 | 460 | 0.00 |
| Ethylene - vinylacetate rubber(EVA) | - | 3 | 34 | 342 | 0.00 |
| ACM | - | 3 | 37 | 778 | 0.00 |
| Chlorinated polyethylene(CPE) | - | 3 | 37 | 356 | 0.00 |
| CR | - | 3 | 38 | 350 | 0.00 |
| NBR | - | 3 | 39 | 290 | 0.00 |

Table 4. Tensile strength σ_B of 60-40 rubber-plastic TPVs

| Rubber | PP | PE | PS | ABS | Plastic SAN | PMMA | PTMT | PA | PC |
|--------|------|------|------|------|-------------|------|--------|-------|------|
| IIR | 21.6 | 14.9 | 0.9 | 1.7 | 4.3 | 5.4 | 1.4 | 4.0 | 1.3 |
| EPDM | 24.3 | 16.4 | 7.9 | 3.2 | 5.6 | 6.0 | 12.2 | 7.7 | 15.7 |
| PTPR | 22.7 | 12.1 | 6.9 | 11.0 | 13.4 | 4.7 | 12.1 | 10.8 | 2.5 |
| NR | 26.4 | 18.2 | 6.2 | 5.8 | 8.4 | 1.8 | 10.9 | 5.7 | 6.7 |
| BR | 20.8 | 19.3 | 11.6 | 9.9 | 8.3 | 3.5 | 12.8 | 16.3 | 2.1 |
| SBR | 21.7 | 17.1 | 15.8 | 10.8 | 8.1 | 5.7 | 21.7 | 14.6 | 7.3 |
| EVA | 17.8 | 18.9 | 12.7 | 9.6 | 12.9 | 9.3 | (3.4) | 10.9 | 9.6 |
| ACM | 4.04 | 4.21 | 11.4 | 9.4 | 7.7 | 6.21 | 14.6 | 16.1 | 5.2 |
| CPE | 12.3 | 10.5 | 14.0 | 13.7 | 17.9 | 17.0 | (13.0) | 17.3 | 20.8 |
| CR | 13.0 | 13.8 | 15.5 | 12.8 | 12.5 | 8.9 | (13.5) | (3.2) | 14.7 |
| NBR | 17.0 | 17.6 | 7.7 | 13.6 | 25.8 | 10.8 | 19.3 | 21.5 | 18.2 |

Values are in MPa.

Table 5. Ultimate elongation ϵ_B of 60-40 rubber-plastic TPVs

| Rubber | PP | PE | PS | ABS | Plastic SAN | PMMA | PTMT | PA | PC |
|--------|-----|-----|-----|-----|-------------|------|-------|-----|-----|
| IIR | 380 | 312 | 3 | 18 | 7 | 6 | 156 | 34 | 161 |
| EPDM | 530 | 612 | 69 | 18 | 5 | 6 | 102 | 30 | 66 |
| PTPR | 210 | 280 | 35 | 15 | 10 | 10 | 47 | 60 | 5 |
| NR | 390 | 360 | 85 | 56 | 14 | 58 | 62 | 42 | 21 |
| BR | 258 | 229 | 73 | 64 | 12 | 5 | 52 | 121 | 5 |
| SBR | 428 | 240 | 89 | 70 | 12 | 15 | 102 | 201 | 19 |
| EVA | 349 | 349 | 166 | 102 | 109 | 59 | (126) | 160 | 84 |
| ACM | 18 | 20 | 20 | 144 | 18 | 21 | 135 | 163 | 140 |
| CPE | 314 | 224 | 140 | 197 | 151 | 146 | (159) | 160 | 136 |
| CR | 144 | 390 | 67 | 96 | 7 | 5 | (65) | (6) | 94 |
| NBR | 204 | 190 | 20 | 164 | 196 | 56 | 350 | 320 | 130 |

Values are in %

1. 기계물성경향의 일반화

파단응력(σ_B): 고강도의 플라스틱 성분을 사용함으로써 고강도의 TPV를 얻을 수 있으며³ 상대인장강도는 다음의 식처럼 $\Delta\gamma_{SH}$, W_c 및 N_c 와 관계한다.

$$\sigma_B/\sigma_H = 0.244 + 1.02W_c - 0.000032(\Delta\gamma_{SH})N_c - 0.0296(\Delta\gamma_{SH})W_c - 0.00076N_cW_c \quad (9)$$

이 식은 σ_B/σ_H 변화의 77.3%를 설명하고, 오차에 대

한 자유도는 90이다. 식 1과 마찬가지로 고무와의 표면장력이 비슷하고 고강도의 결정성 플라스틱을 사용하면 고강도의 TPV를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 덧붙여, 낮은 N_c 혹은 높은 꼬임밀도의 고무를 사용하면 또한 고강도의 TPV 획득이 가능하다. 이는 혼련 동안에 파단이 일어나기 전 고무의 더 큰 연신을 가능하게 만들기 때문이다.^{5,6} $\Delta\gamma_{SH}$, N_c , W_c 가 강도에 미치는 효과는 Fig. 7 하단에, 식 9에 의한 σ_B/σ_H 의 계산치와 실험치간의 일치성은 Fig. 8에 나타내었다.

Table 6. Tension set of 60-40 rubber-plastic TPVs

| Rubber | PP | PE | PS | ABS | Plastic SAN | PMMA | PTMT | PA | PC |
|--------|----|----|----|-----|-------------|------|------|-----|----|
| IIR | 23 | 28 | - | - | - | - | - | - | 26 |
| EPDM | 16 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PTPR | 20 | 27 | - | - | - | - | - | - | - |
| NR | 24 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BR | 27 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| SBR | 30 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| EVA | 36 | 36 | 70 | - | - | - | (-) | 25 | - |
| ACM | - | - | - | - | - | - | 41 | 56 | 17 |
| CPE | 55 | 58 | - | 65 | 91 | 82 | (40) | 59 | 85 |
| CR | 38 | 37 | - | - | - | - | (-) | (-) | - |
| NBR | 31 | - | - | - | 55 | - | 25 | 44 | - |

Values are in %.

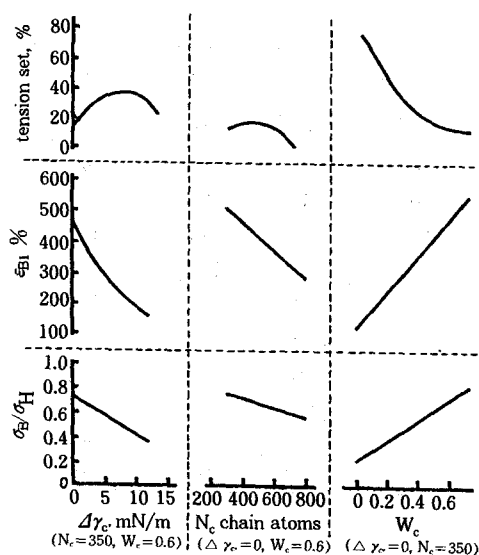


Fig. 7. The effect of pure component characteristics on the properties of thermoplastic vulcanizate compositions.

식 9를 통한 실험치와의 일치성은 식 1을 통한 것보다는 좋지 못하나 많은 자료를 생각하면 여전히 중요하다. 참고로 N_c 는 다음 식을 이용해 구한다.²

$$N_c = 275 + 10.5(M_o/Z) \quad (a)$$

$$N_c = 125 + 10.2(M_o/Z) \quad (b)$$

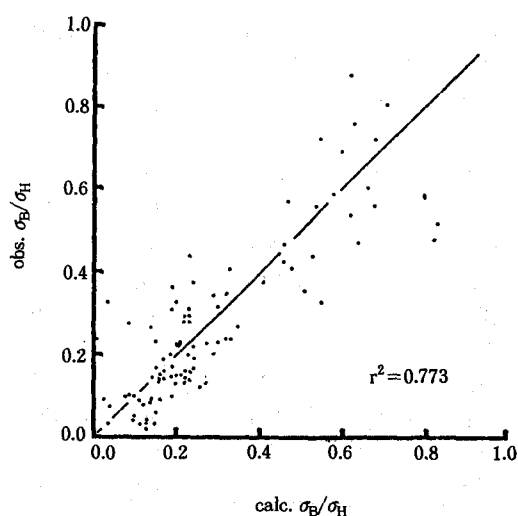


Fig. 8. The agreement between observed and calculated relative strengths.

(a)는 IIR, EPDM, PTPR, IR, BR, SBR과 같은 순수한 탄화수소고무의 경우에, (b)는 EVA, ACM, CPE, CR, NBR과 같은 고무의 경우에 사용된다. 공중합체 고무의 경우, M_o/Z 는 적당한 비로 단량체 전부를 갖는 큰 반복단위를 가정하여 평균분자량으로써 계산된다.

과단신율(σ_B): $\Delta\gamma_{SH}$, W_c 및 N_c 와 관련된 ϵ_B 식은

다음과 같다.

$$\begin{aligned} \epsilon_B = & 130.8 - 24.07\Delta\gamma_{SH} + 858.5W_c + 1.39(\Delta\gamma_{SH})^2 \\ & - 32.07(\Delta\gamma_{SH})W_c - 0.742N_cW_c \end{aligned} \quad (10)$$

이 식은 ϵ_B 변화의 79.0%를 설명하고 오차에 대한 자유도는 89이다. ϵ_B 에 미치는 $\Delta\gamma_{SH}$, W_c 및 N_c 의 효과는 σ_B/σ_H 에서 설명한 것과 같고, Fig. 7에 나타나 있다.

영구 인장늘음률(Tension set: ϵ_S): 다음 식은 $\Delta\gamma_{SH}$, W_c 및 N_c 의 함수로서 ϵ_S 를 나타낸다.

$$\begin{aligned} \epsilon_S = & -0.2125 + 0.297N_c - 127.9W_c - 0.3441(\Delta\gamma_{SH})^2 \\ & - 0.000197N_c^2 + 146.7W_c^2 + 9.148(\Delta\gamma_{SH}) \\ & W_c - 0.1926N_cW_c \end{aligned} \quad (11)$$

이 식은 ϵ_S 변화의 80.1%를 설명하고, 오차에 대한 자유도는 20이다. ϵ_S 에 미치는 $\Delta\gamma_{SH}$, W_c , N_c 의 영향은 Fig. 7상단에 나타내었는데, $\Delta\gamma_{SH}$ 와 N_c 가 증가함에 따라 ϵ_S 는 증가후 감소하는 것으로 보아 $\Delta\gamma_{SH}$ 와 N_c 의 중간정도에서 탄성회복력이 가장 나쁘고, W_c 가 증가할수록 탄성회복력은 향상됨을 알 수 있다.

TPV의 일반적인 기계물성 기계물성 경향으로서 Fig. 7을 인정한다면, 플라스틱 성분의 W_c 가 증가할수록 탄성회복력과 기계적 강도는 향상되고, 고무상의 포입밀도가 높고, N_c 가 낮고, 고무와 플라스틱간의 표면장력차가 작을수록 기계강도를 증가시킨다는 결론을 얻을 수 있다.

2. 고분자 선택방법

TPV에 있어 고분자 선택기준은 기술적인 측면 뿐만 아니라, 비용과 재료의 유용성등의 측면에서도 고려할 수 있다. 사람에 따라서는 기술적인 측면 중에서도 가공성과 유독성을 포함시켜 고려할 수도 있다. 그리고 탄성회복과 기계적인 완전성(integrity)등 탄성체 물질의 우선적인 두가지 속성을 나타내는 ϵ_B 와 ϵ_S 만을 기계물성 중에서 선택하여 고려한다. 물론 강도

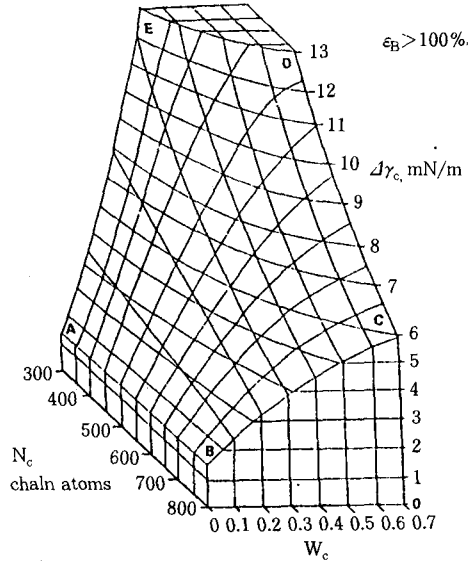


Fig. 9. Pure component requirements for ultimate elongation $\epsilon_B > 100\%$.

도 이용할 수 있으나 강도의 변화는 ϵ_B 와 유사하므로 제외한다. ϵ_B 와 ϵ_S 는 다른 여타의 기준들을 설정하는데 있어 예비적인 체(screen)에 불과하다.

TPV의 물성조건이 ϵ_B 가 단지 100%이상이면 되는 경우 많은 고무와 플라스틱이 이에 속하는데, 식 10을 이용해서 얻은 Fig. 9를 보면 된다. 약 45% 정도의 고무-플라스틱 블랜드가 이 조건을 만족한다. 표면 ABCDE내에 있는 임의의 교점은 $\epsilon_B = 100\%$ 을 만족하는 $\Delta\gamma_{SH}$, W_c , N_c 의 범위이다.

TPV의 물성조건이 $\epsilon_B > 100\%$, $\epsilon_S < 50\%$ 인 경우는 식 10과 식 11을 이용하여 겹쳐 놓은 Fig. 10을 보면 된다. 고무-플라스틱 블랜드의 약 33%가 이에 속한다. 표면 FGHI내에 있는 임의의 교점은 $\epsilon_B = 100\%$ 와 $\epsilon_S = 50\%$ 를 만족하는 $\Delta\gamma_{SH}$, W_c , N_c 의 범위이다.

TPV의 물성조건을 $\epsilon_B > 200\%$, $\epsilon_S < 50\%$ 로 제한하는 경우는 Fig. 11을 보면 되는데, 약 25%의 고무-플라스틱 블랜드가 여기에 속한다. 여기서 N_c 가 300~400일때, W_c 는 약 0.15~0.3이고 $\Delta\gamma_{SH}$ 는 0.3~

$\epsilon_B > 100\%$
ten. set $< 50\%$

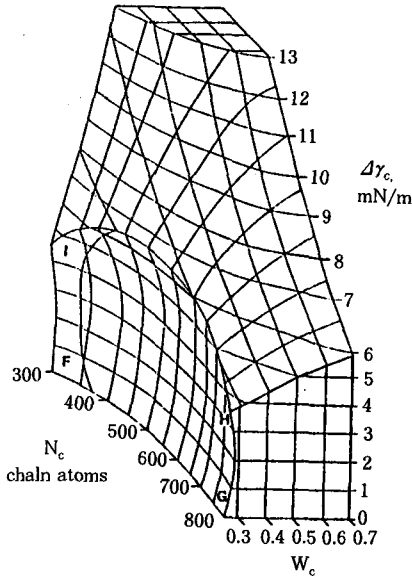


Fig. 10. Pure component requirements for ultimate elongation $\epsilon_B > 100\%$ and tension set $\epsilon_S > 50\%$.

$\epsilon_B > 200\%$
ten. set $< 50\%$

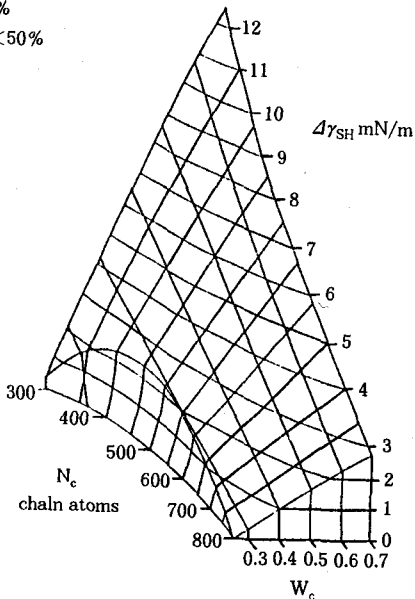


Fig. 11. Pure component requirements for ultimate elongation $\epsilon_B > 200\%$ and tension set $\epsilon_S > 50\%$.

$\epsilon_B > 300\%$
ten. set $< 30\%$

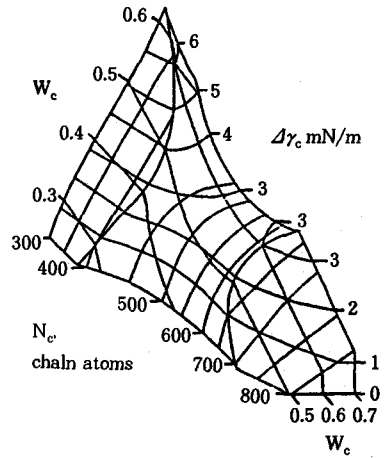


Fig. 12. Pure component requirements for ultimate elongation $\epsilon_B > 300\%$ and tension set $\epsilon_S > 30\%$.

0.5이어야 한다. 만약 W_c 가 0.6~0.7로 높아지면 $\Delta\gamma_{SH}$ 도 10~12로 높아야 한다.

TPV의 물성조건을 $\epsilon_B > 300\%$, $\epsilon_S < 30\%$ 으로 더 제한할 경우 Fig. 12를 보면 된다. 10% 미만의 고무-플라스틱 블렌드가 이에 속하고, 이들은 대개 고결정성의 PP, PE와 같은 올레핀류 고분자를 플라스틱 성분으로한 TPV이다.

4. 유체내에서의 TPV 팽윤현상

동적가황과 정적가황법으로 얻어진 PP-EPDM TPV의 팽윤현상을 조사하기 위해 가로, 세로, 높이가 각각 25, 6, 1.6mm이고, 무게가 약 1mg인 판상 시편을 얻어서, hot oil, cyclohexane, butyl acetate, methyl ketone, 2-ethylhexanol, n-propanol, nitromethane, N, N'-dimethylformamide와 같은 용매에 팽윤시킨다. hot oil의 다른 용매에서 일정시간 팽윤시킨 시편은 용매를 닦아낸 뒤에, 팽윤후의 시편의 무게를 달고 hot oil에 팽윤시킨 시편은 무게를 달기전에 30분간의 냉각과정과 아세톤으로의 세척과정이 필요

하다.

시편에 대한 팽윤부피는 팽윤으로 증가한 무게, TPV의 밀도 및 용매의 밀도로 얻어지는데 관련식은 다음과 같다.

$$q-1 = (W_2/W_1 - 1) \rho_c / \rho_s \quad (12)$$

여기서 $q-1$ 은 팽윤부피를 의미하고, q 는 팽윤된 부피에 대한 팽윤전 부피의 비를 나타낸다. W_1 과 W_2 는 각각 TPV의 밀도와 침투용매의 밀도를 나타낸다. PP-EPDM TPV의 밀도는 약 0.91g/cm^3 이고, 용매의 밀도는 편람을 통해 알 수 있다.

팽윤으로 인한 이방성(anisotropy)은 팽윤부피비 q 와 팽윤전과 후의 시편의 두께비(R_1)로 결정되는데 다음 식으로 얻어진다.

$$a = \frac{R_1 - (q/R_1)^{1/2}}{(q/R_1)^{1/2} - 1} \quad (13)$$

여기서 a 의 값은 두께방향으로의 선형팽윤량에 대한 수직방향으로의 평균팽윤량의 비이다.

Fig. 13에는 동적가황과 전적가황으로 얻어진 PP-EPDM TPV의 시편을 hot oil과 cyclohexane에 팽윤시킨 뒤 팽윤부피의 변화가 경질상 즉 PP의 부피분율의 함수로서 나타나 있다. 여기서 고무상과 경질상이 같은 정도로 팽윤되고, 팽윤동안에 빈 공간이 없다고 하면 팽윤부피는 경질상과 연질상의 초기 부피분율 ϕ_H 와 ϕ_S 로 결정할 수 있는 경질상과 연질상의 평균 팽윤부피와 같다. 이 가상적인 블랜드의 팽윤부피변화를 그림으로 나타내면 0에서 1.00까지의 경질상의 ϕ_H 범위에 대해 직선으로 나타날 것이다. 만약 빈 공간이 있다면 직선은 다소 굽을 것이고, 다시 여기에 경질상과 연질상의 팽윤정도가 다르고, 상간에 접착력이 존재한다면 억제되는 팽윤은 형태학적인 상관계의 결과이다. 이때의 팽윤부피는 바로 Fig. 13에서 처럼 나타난다. Fig. 13의 곡선과 일치하는 식은 다음과 같다.

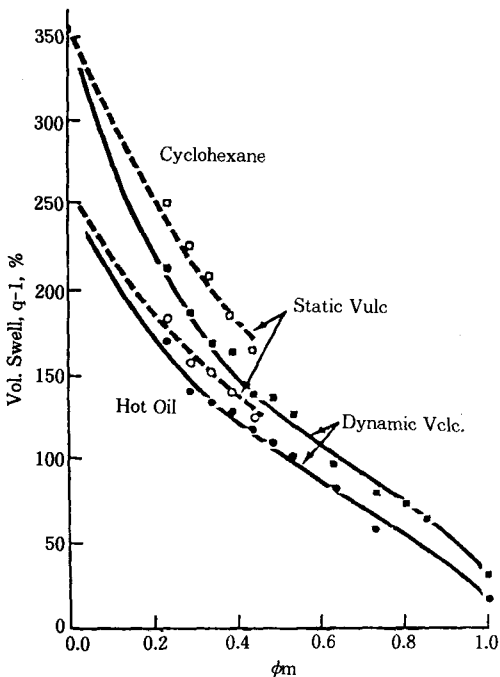


Fig. 13. Volume swelling, as a function of the volume fraction ϕ_m of polypropylene, in cyclohexane(-■- for dynamic vulcanizations and -□- for static vulcanization) and hot oil(-●- for dynamic vulcanization and -○- for static vulcanization).

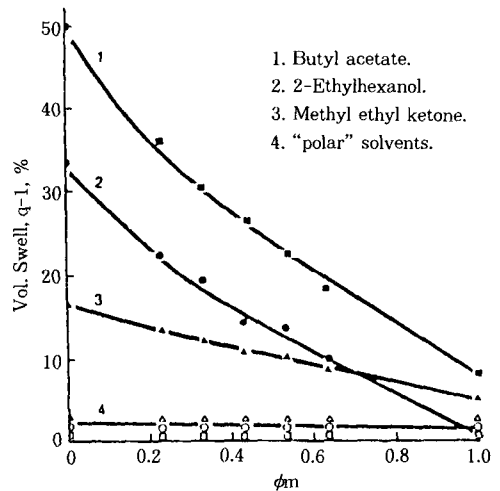


Fig. 14. Volume swelling in various fluids as functions of ϕ_m Polar solvents: n-propanol, nitromethane, N, N'-dimethylformamide.

Table 7. Volume swelling of PP-EPDM TPV

| Fluid | Swelling time, h | Swelling temp, °C | Vol. frace. PP, ϕ_H | Vol. swelling $q-1$, for D & (S) vulcanization | Swelling anisotropy, for D & (S) vulcanization | Constant, C, of eq(3) | Calc. vol. swell. from average C in eq(3) |
|--|------------------|-------------------|--------------------------|---|--|-----------------------|---|
| Hot oil | 168 | 100 | 0.000 | 2.55 | -0.063 | - | - |
| | | | 0.234 | 1.71(1.84) | 0.24(0.15) | 0.80(0.44) | 1.63(1.79) |
| | | | 0.284 | 1.41(1.69) | 0.92(0.09) | 1.23(0.50) | 1.49(1.66) |
| | | | 0.332 | 1.35(1.53) | 0.28(0.26) | 1.06(0.60) | 1.37(1.54) |
| | | | 0.382 | 1.30(1.41) | 0.34(0.34) | 0.89(0.61) | 1.25(1.42) |
| | | | 0.429 | 1.18(1.25) | 0.40(0.39) | 0.95(0.76) | 1.16(1.32) |
| | | | 0.478 | 1.11 | 0.04 | 0.88 | 1.06 |
| | | | 0.528 | 1.03 | 0.06 | 0.84 | 0.95 |
| | | | 0.630 | 0.81 | 0.08 | 1.02 | 0.81 |
| | | | 0.730 | 0.59 | -0.27 | 1.45 | 0.66 |
| | | | 1.000 | 0.19 | -0.39 | - | - |
| | | | | | | 1.01(0.58) | |
| | | | | | | avg. | |
| | | | Butyl acetate | 500 | 25 | 0.000 | 0.497 |
| 0.234 | 0.361 | 0.80 | | | | 0.54 | 0.349 |
| 0.332 | 0.309 | 0.33 | | | | 0.63 | 0.302 |
| 0.429 | 0.265 | 0.78 | | | | 0.69 | 0.263 |
| 0.528 | 0.225 | 0.02 | | | | 0.76 | 0.228 |
| 0.630 | 0.183 | -0.44 | | | | 0.94 | 0.196 |
| 1.000 | 0.081 | -0.36 | | | | - | - |
| | | | 0.71avg | | | | |
| Cyclohexane | 168 | 25 | 0.000 | 3.55 | -0.03 | - | - |
| | | | 0.234 | 2.12(2.49) | 0.43(0.17) | 1.34(0.60) | 2.09(2.40) |
| | | | 0.284 | 1.86(2.26) | 0.76(0.12) | 1.43(0.69) | 1.89(2.22) |
| | | | 0.332 | 1.69(2.08) | 0.42(0.28) | 1.42(0.71) | 1.71(2.05) |
| | | | 0.382 | 1.63(1.84) | 0.28(0.27) | 1.20(0.84) | 1.55(1.89) |
| | | | 0.429 | 1.39(1.66) | 0.39(0.27) | 1.45(0.94) | 1.42(1.75) |
| | | | 0.478 | 1.38 | 0.04 | 1.24 | 1.31 |
| | | | 0.528 | 1.27 | -0.01 | 1.23 | 1.20 |
| | | | 0.630 | 0.97 | 0.00 | 1.52 | 1.02 |
| | | | 1.000 | 0.80 | -0.33 | 1.62 | 0.86 |
| | | | 0.30 | -0.23 | - | - | |
| Methyl ethyl ketone | 500 | 25 | 0.000 | 0.167 | 0.16 | - | - |
| | | | 0.234 | 0.134 | 0.47 | 0.23 | 0.134 |
| | | | 0.332 | 0.126 | 0.27 | 0.09 | 0.121 |
| | | | 0.429 | 0.108 | -0.33 | 0.32 | 0.110 |
| | | | 0.528 | 0.103 | -0.33 | 0.10 | 0.100 |
| | | | 0.630 | 0.085 | -0.31 | 0.40 | 0.089 |
| | | | 1.000 | 0.051 | - | - | - |
| | | | 0.23avg | | | | |
| 2-Ethyl hexanol | 830 | 25 | 0.000 | 0.335 | 0.05 | - | - |
| | | | 0.234 | 0.223 | 0.88 | 0.74 | 0.221 |
| | | | 0.332 | 0.192 | -0.02 | 0.65 | 0.186 |
| | | | 0.429 | 0.145 | -0.27 | 1.01 | 0.156 |
| | | | 0.528 | 0.137 | -0.31 | 0.58 | 0.129 |
| 0.630 | 0.100 | -0.14 | 0.90 | 0.103 | | | |
| | | | 1.000 | 0.004 | - | - | |
| N, N-dimethyl formamide, n propanol, or nitromethane | 500~830 | 25 | 0.000 | <0.04 | - | - | - |
| | | | ~1.000 | | | | |

$$q-1 = (\phi_S q_S + \phi_H q_H - 1) (1 - C \phi_S \phi_H) \quad (14)$$

여기서 q , q_S , q_H 는 각각 TPV의 팽윤부피비, 가황고무의 팽윤부피비이고, C 는 특정용매가 혼련물에 침투하는데 있어 억제성을 특징짓는 상수이다.^{7,8}

Table 7에는 다양한 용매에서의 PP-EPDM TPV의 팽윤자료와 함께 C 의 값들이 있는데, C 값의 변동은 TPV의 제조와 팽윤방법에 따른 오차이다. Fig. 14에는 다양한 용매에서 팽윤부피변화가 C 의 평균값을 이용하여 ϕ_H 의 함수로서 나타나 있는데, Fig. 14에서 나타나는 $q-1$ 의 실험치와 계산치간의 일치성으로부터 식 14는 팽윤부피와 TPV 조성간의 관계를

Table 8. Average values of the swelling constraint parameter for dynamic and static vulcanizates

| Fluid | C_d for dynamic vulcanizates | C_s for static vulcanizates | C_d/C_s |
|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------|
| Hot oil, 100°C | 1.01 | 0.58 | 1.74 |
| Cyclohexane, 25°C | 1.38 | 0.76 | 1.82 |
| Butyl acetate, 25°C | 0.71 | - | - |
| Methyl ethyl ketone, 25°C | 0.23 | - | - |
| 2-Ethylhexanol, 25°C | 0.78 | - | - |

* All values of C in this table relate to fully vulcanizates.

잘 설명하고 그 관계는 단일변수 C 에 의해 정해짐을 알 수 있다.

TPV의 가황방법에 따른 팽윤현상은 Table 8에 있는 C 의 값과 Fig. 13의 팽윤부피의 변화곡선으로 설명된다. 충분한 팽윤이 일어나지 않는 극성용매의 경우에는 믿을 만한 C 값을 얻을수가 없다. hot oil과 cyclohexane의 경우 정적가황물과 동적가황물 모두에 대해 나와 있으며 C 값은 동적가황된것이 약 2배 더 크다. 이는 고무상과 플라스틱상간의 접착력보다는 형태학적인 차이 때문이다.⁹ 동적가황의 경우 가황단계와 혼련단계에서 고무입자는 더 작은 입자로 파괴되어 가교에 의해 안정화되며 PP 연속성과 EPDM 분산성이 나타난다. 따라서 PP는 그 연속성이 팽윤을 억제한다. 그러나 정적가황의 경우 T_m 이하의 온도에서 분쇄되는 PP 연속성이 기계적으로 파괴되어 다시 고무가황단계가 PP의 T_m 이상에서 행해진다 하더라도 많은 PP는 불연속적으로 존재한다. 이로 인한 형태학적인 차이로 인해 정적가황물에서 더 팽윤이 잘 일어나는데, 실제 Table 9의 기계물성과 비교해보면 그런 개념이 일치함을 알 수 있다. 즉, 정적가황물이 동적가황물보다 더 유연하고 탄성회복력이 뛰어나 것은 좀 더 고무상을 닮은 것이다.

PP가 고무상의 팽윤을 억제한다 하더라도 고무의 가황은 중요하다. Fig. 15와 Tabel 10을 보면 고무가황정도가 낮을수록 C 값은 크고, 팽윤은 더 잘 된다는

Table 9. Mechanical properties of PP-EPDM TPVs

| Vulcanization type | D | S | D | S | D | S | D | S | D | S | D | D | D | S | - |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| EPDM, parts by wt. | 75 | 75 | 70 | 70 | 65 | 65 | 60 | 60 | 55 | 55 | 45 | 35 | 25 | 100 | 0 |
| pp, parts by wt. | 25 | 25 | 30 | 30 | 35 | 35 | 40 | 40 | 45 | 45 | 55 | 65 | 75 | 0 | 100 |
| Max. tens. str, MPa | 15.5 | 16.0 | 19.2 | 17.2 | 22.4 | 22.3 | 25.5 | 24.4 | 25.9 | 23.7 | 27.6 | 26.7 | 30.7 | 1.6 | 27.9 |
| Stress at 100% strain, MPa | 6.2 | 3.9 | 8.2 | 4.6 | 8.5 | 6.3 | 8.8 | 7.2 | 10.1 | 8.8 | 11.5 | 13.0 | - | 1.2 | - |
| Young's modulus, MPa | 18.1 | 12.9 | 30.8 | 17.0 | 43 | 31.9 | 73 | 61 | 98 | 90 | 177 | 277 | 413 | 1.7 | 824 |
| Ult. dlong., % | 280 | 530 | 290 | 520 | 330 | 580 | 470 | 580 | 460 | 530 | 520 | 520 | 600 | 210 | 690 |
| Hardness, A scale | 78 | 70 | 83 | 76 | 86 | 83 | 88 | 86 | 90 | - | - | - | - | 50 | - |
| Hardness, D scale | - | - | 37 | - | 43 | 36 | 45 | 40 | 46 | 44 | 50 | 52 | 57 | - | 68 |
| Tension set, % | 9 | 5 | 11 | 8 | 15 | 13 | 18 | 16 | 23 | 21 | 38 | 52 | 68 | 3 | 86 |

The symbol D designates dynamic. : S designates static.

Table 10. The effect of curative Level on swelling

| Fluid | Swelling time, h | Swelling temp, °C | Relative curative level | Vol. frac. PP, ϕ_H | Vol., $q-1$ % $\div 100$ | Constant C of eq 3 |
|-------------|------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------|
| Cyclohexane | 168 | 25 | 0.0625 | 0.000 | 14.31 | - |
| | | | 0.0625 | 0.478 | 2.08 | 2.91 |
| | | | 0.125 | 0.000 | 8.36 | - |
| | | | 0.125 | 0.478 | 1.94 | 2.28 |
| | | | 0.250 | 0.000 | 5.93 | - |
| | | | 0.250 | 0.478 | 1.81 | 1.77 |
| | | | 0.500 | 0.000 | 4.82 | - |
| | | | 0.500 | 0.478 | 1.66 | 1.51 |
| | | | 1.000 | 0.000 | 3.62 | - |
| | | | 1.000 | 0.478 | 1.46 | 1.13 |
| | | | - | 1.000 | 0.30 | - |
| | | | - | 1.000 | 0.30 | - |
| | | | Hot oil | 168 | 100 | 0.0625 |
| 0.0625 | 0.478 | 1.87 | | | | 2.84 |
| 0.125 | 0.000 | 6.60 | | | | - |
| 0.125 | 0.478 | 1.66 | | | | 2.13 |
| 0.250 | 0.000 | 4.39 | | | | - |
| 0.250 | 0.478 | 1.47 | | | | 1.53 |
| 0.500 | 0.000 | 3.48 | | | | - |
| 0.500 | 0.478 | 1.34 | | | | 1.19 |
| 1.000 | 0.000 | 2.64 | | | | - |
| 1.000 | 0.478 | 1.16 | | | | 0.84 |
| - | 1.000 | 0.19 | | | | - |
| - | 1.000 | 0.19 | | | | - |

것을 알 수 있다. 가황 정도에 따른 C값은 선형적인 연신간의 차이의 함수($q_S^{1/3}-q_H^{1/3}$)로 표현되는 고무와 플라스틱 상 계면에서의 전단 응력차와 온도 함수($f(T)$)로 표현되는 팽윤된 PP의 견고성, 그리고 일종의 가소제 역할을 하면서 PP의 견고성을 감소시키는 PP에 흡수된 용매의 부피분율($1-q_H^{-1}$)의 영향을 받으며 이는 다음 식처럼 표현된다.

$$C=f(T) (q_S^{1/3}-q_H^{1/3})\exp-5.70(1-q_H^{-1}) \quad (15)$$

이 식을 이용해서 계산된 C값은 Table. 11에 있고, 또한 Fig. 16은 C의 일치성을 보여준다. $f(T)$ 는 $T=25^\circ\text{C}$ 일때 8.25이고, $T=100^\circ\text{C}$ 일때 5.25이다. 식 14와 15를 통해 PP-EPDM TPV 뿐만 아니라 다른 TPV의 팽윤에 대한 대략적인 추정이 가능하다.

판상의 두께방향으로의 팽윤변형과 평면방향으로의 팽윤변형간의 상대적인 차이를 의미하는 팽윤의 이방성을 고려할 수 있다. Table. 12에 주어진 동적가황된 TPV에 대한 이방성의 수치변화는 ϕ_H 의 함수로써 Fig. 17에 나타나 있는데 매우 산재해 있다. 이러한 산재는 성형과정에서 판상전체에서 일어나는 흐름의 변화때문이다. 그러나 혼련물에서 플라스틱양과 이방성수치간에는 반비례 관계에 있음을 알 수 있다.

TPV의 팽윤현상은 팽윤억제를 의미하는 변수 C에 의해 특징지워지고, C는 식 15를 이용하여 추정이 가능하다. 또한 팽윤억제(C)는 가황고무와 플라스틱성분의 팽윤차가 적을수록, 그리고 용매량이 많을수록 감소한다. 동적가황으로 제조된 TPV는 정적가황에 의한 것보다 덜 팽윤되고, 특히 고무의 성분이 많은

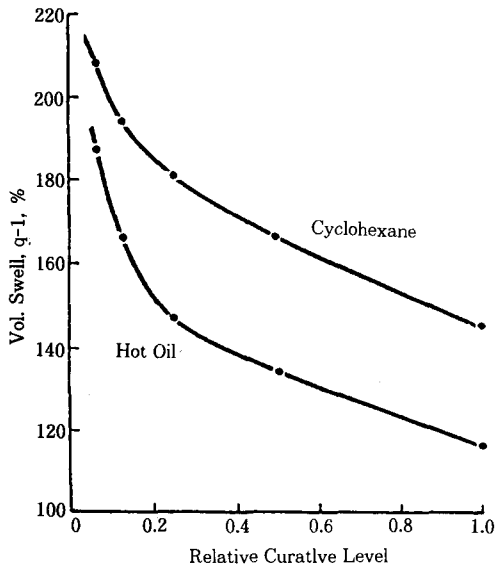


Fig. 15. Swelling as a function of relative curative level.

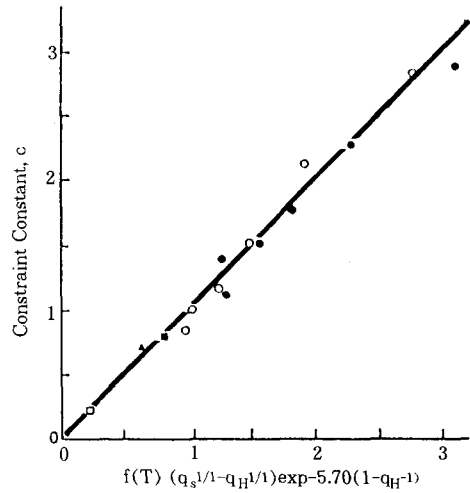


Fig. 16. The prediction of values of C [constraint constant of Equation(3)] from Equation (4).

Table 11. The swelling constraint of dynamic vulcanizates as function of unconstrained swelling of component phases

| Fluid | Swelling temp, °C | Rel. cure lever | Swelling constraint parameter C of eq(1) | q _s ^{1/3} - q _h ^{1/3} | Approx. vol. frac. of fluid in swollen PP, 1 - q _h ⁻¹ | Calculated value of C from eq(4) |
|---------------------|-------------------|-----------------|--|---|---|----------------------------------|
| Cyclohexane | 25 | 1.000 | 1.38 | 0.566 | 0.231 | 1.25 |
| | | 1.000 | 1.13 | 0.574 | 0.231 | 1.27 |
| | | 0.500 | 1.51 | 0.707 | 0.231 | 1.57 |
| | | 0.250 | 1.77 | 0.815 | 0.231 | 1.80 |
| | | 0.125 | 2.28 | 1.016 | 0.231 | 2.25 |
| | | 0.0625 | 2.91 | 1.392 | 0.231 | 3.08 |
| Butyl acetate | 25 | 1.000 | 0.71 | 0.118 | 0.0749 | 0.63 |
| Methyl ethyl ketone | 25 | 1.000 | 0.23 | 0.0361 | 0.0485 | 0.23 |
| 2-Ethylhexanol | 25 | 1.000 | 0.78 | 0.0998 | 0.0040 | 0.80 |
| Hot oil | 100 | 1.000 | 1.01 | 0.466 | 0.160 | 1.01 |
| | | 1.000 | 0.84 | 0.479 | 0.160 | 0.98 |
| | | 0.500 | 1.19 | 0.589 | 0.160 | 1.24 |
| | | 0.250 | 1.53 | 0.694 | 0.160 | 1.47 |
| | | 0.125 | 2.13 | 0.906 | 0.160 | 1.92 |
| 0.0625 | 2.84 | 1.317 | 1.160 | 2.75 | | |

Table 12. Swelling anisotropy* of dynamic vulcanizates

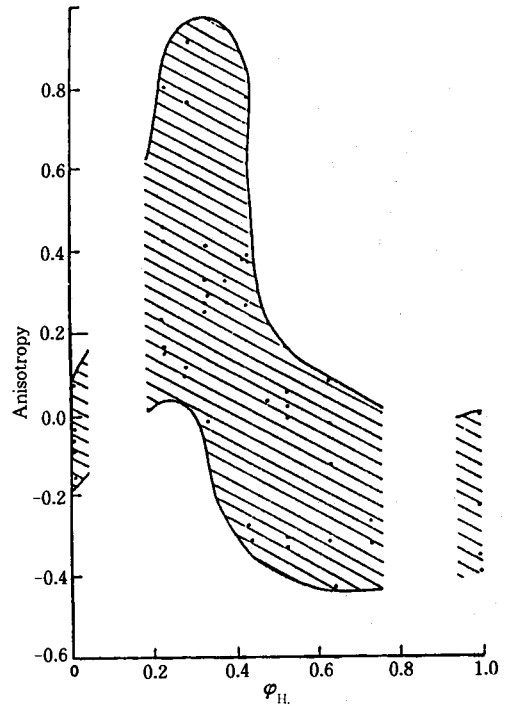
| φ_H | Hot oil | Cyclo-hexane | Butyl acetate | Methyl ethyl ketone | 2-Ethyl hexanol |
|-------------|---------|--------------|---------------|---------------------|-----------------|
| 0.234 | 0.24 | 0.43 | 0.80 | 0.47 | 0.88 |
| 0.284 | 0.92 | 0.76 | - | - | - |
| 0.332 | 0.28 | 0.42 | 0.33 | 0.27 | -0.02 |
| 0.382 | 0.34 | 0.28 | - | - | - |
| 0.429 | 0.40 | 0.39 | 0.78 | -0.33 | -0.27 |
| 0.478 | 0.04 | 0.04 | - | - | - |
| 0.528 | 0.06 | -0.01 | 0.02 | -0.33 | -0.31 |
| 0.630 | 0.08 | 0.00 | -0.44 | -0.31 | -0.14 |
| 0.730 | -0.27 | -0.33 | - | - | - |

* Calculated From equation(2)

조성에서 팽윤은 이방성이라는 것으로 위의 논의를 요약할 수 있다.

參 考 文 獻

1. I. Mikami, R. G. Cox, and S. G. Mason, *Int. J. Multiphase Flow.* **2**, 113(1975).
2. S. Aharoni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1323 (1979).
3. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 892(1981).
4. W. A. Zisman, *Adv. chem. Ser.*, **43**, 1(1964).
5. S. Wu, *J. Macromol. Sci.*, C10, 1(1974).
6. S. Wu, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3332(1968).
7. G. Kraus, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 861(1963).
8. R. L. Zapp, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 251 (1973).
9. R. T. Wragg, J. F. Yardley, and A. F. Nightengale, *Kautsh. Gummi. Kunstst.*, **34**, 657 (1981).

**Fig. 17.** Swelling anisotropy as a function of φ_H .