

PVC/NBR Blend의 방사선가교

변 형 직 · 노 영 창

한국원자력연구소 방사선응용연구실

(1991년 2월 9일 접수)

Radiation Crosslinking of PVC/NBR Blends

Hyung-Chick Pyun and Young-Chang Nho

Div. of Radiation Application, Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 7, Cheong Ryung, Seoul 130-650, Korea

(Received February 9, 1991)

요 약 : 분자내 이중결합을 갖고 있는 acrylonitrile butadiene rubber(NBR)을 PVC에 혼합하거나 가교제를 첨가하여 브렌딩하고 난 다음 방사선 조사하여 이들의 gel 생성률 및 기계적 물성을 검토하였다. NBR이나 Trimethylolpropanetrimethacrylate(TMPTMA)를 PVC에 배합하여 방사선 조사하면 가교에 필요한 방사선 선량이 이들을 배합하지 않은 것에 비해 훨씬 적었으며, TMPTMA 함량이 증가함에 따라 20 phr까지 gel화율이 급격히 증가하였으나, 그 이상의 함량에서 gel화율의 증가량이 크지 않았다. 일반 가소화된 PVC는 방사선 조사량의 증가에 따라 인장강도, 탄성률 및 신장률은 거의 변화가 없었지만 NBR이나 TMPTMA를 PVC에 첨가한 경우는 인장강도와 탄성률은 급격히 증가하고 신장률은 감소하는 경향을 보였다.

Abstract : Different PVC compositions were compounded with different level of acrylonitrile butadiene rubber(NBR) and trimethylolpropane trimethacrylate(TMPTMA) as crosslinking agent to evaluate radiation sensitivity for gel formation and mechanical properties. When NBR and TMPTMA were mixed with PVC, the radiation dosage required for gel formation was found to be much smaller than normally plasticized PVC at room temperature. As TMPTMA content was increased, there was a progressive increase in gel formation up to 20 phr of TMPTMA, then a slight increase in gel formation regardless of the addition of NBR. Normally plasticized PVC showed little change in tensile strength, modulus and elongation with irradiation, but marked increases in tensile strength and modulus, and decrease in elongation were brought with adding of NBR or TMPTMA.

서 론

일반적으로 방사선조사에 의하여 가교되는 고분자 물질은 방사선을 이용하여 분자를 가교^{1,2} 시킴으로

서 열적특성 및 기계적특성을 향상시킬 수 있어서 이 기술은 가교전선, 열수축성 튜-브생산³ 등 공업적으로 많이 이용되고 있다. 그러나 PVC는 분자의 형태로 보아서는 방사선조사에 의하여 가교가 되는 소

위 방사선가교형에 속하나⁴ 진공하에서의 방사선가교에 있어서도 가교속도와 분해속도의 차이가 그리 크지 않다. 따라서 물리적 및 화학적 성질의 변화를 가져올 만큼의 가교도를 얻기 위하여는 많은 방사선량이 필요하며 설사 가교제품을 만들었다 해도 조사중 동반된 분자주쇄의 심한 절단(분해)으로 우수한 제품을 얻기 곤란하다.

공기 등 산소가 존재하는 분위기에서의 조사시는 분해속도가 더욱 커지며 코발트-60 선원을 이용할 때와 같이 조사선량이 비교적 적을 때는 산소의 관여가 더욱 커져서 오히려 분해형의 고분자와 같이 방사선에 의한 가교는 불가능하게 된다. 따라서 그동안 PVC의 방사선에 의한 가교방법에 관하여 많은 연구가 진행되었다. 결과적으로는 한 분자안에 두개 이상의 불포화기를 갖는 단량체류(가교촉진제라고 함)를 미리 PVC에 첨가함으로써 PVC의 방사선가교가 촉진됨을 알게 되었으며 그 효과는 한 분자가 함유하는 불포화기가 많은 다관능성 단량체일수록 커서 현재는 이들 단량체들이 공업적으로 실제 사용되고 있다.⁵⁻⁸

본 연구에서는 PVC 방사선가교시 다관능성 단량체는 아니나 이중결합을 함유하는 다관능성 고분자인 NBR(acrylonitrile butadiene rubber) 고무를 첨가하여 봄으로서 방사선가교시에 이것의 가교촉진 효과의 유무와 이에 따른 기계적성질의 영향에 관하여 검토하였다.

실 험

시 약

본 실험에서 사용한 PVC는 주식회사 럭키 제품으로 grade는 LS-100이며 중합도는 1000이다. NBR은 일본 합성고무에서 구입한 것으로 grade는 SH 220 (AN content 40%)이다. 가소제 Dioctylphthalate (DOP)는 주식회사 럭키에서 구입하였다. 안정제 Tribasic lead sulfate는 송원산업(주), 가교제 TMPTMA는 Junsei Chemical사의 합성용이다.

배 합

PVC, NBR, 가소제, 단량체 및 안정제 (5 phr)를 정량하여 polyethylene bag에 넣어서 흔들어 혼합한 후, 이것을 150°C의 roll mixer에서 가열 용융하여 PVC와 NBR 및 첨가제가 균일하게 분산될 수 있도록 5분간 roll mixing하였다. 이것을 약 150°C의 hot press를 이용하여 절취한 혼합시료를 약 3분간 예열한 후 20 kg/cm²로 가압한 상태로 2분간 유지시킨 후 물에 급냉하여 두께 0.2 mm의 film을 제조하였다.

방사선조사

ICT형 전자선가속기(High Voltage Engineering Co.)를 이용하여 실온, 공기중에서 다음과 같은 조건으로 조사시켰다. 방사선조사는 각각 1회, 5회, 11회, 및 27회 통과시켜 실험하였다.

- 전 압 : 300 kV
- 전 류 : 5 mA
- Conveyor 속도 : 29.2 cm/sec
- 선량률 : 3.02 Mrad/sec
- 1회 통과시 선량 : 0.93 Mrad

인장 물성측정

인장강도, 인장탄성을 및 신장률은 Instron 1130으로 실온에서 측정하였으며 이 때의 cross head speed는 20 mm/min, 였다. 인장강도는 파단인장강도를 측정된 것이고, 탄성률은 5% 탄성률을 나타낸 것이다.

가교율의 측정

가교율의 측정은 실험의 편이상 겔화백분율로 대치하였다. 즉 조사한 PVC film 70~100 mg을 절단하여 정확히 평량한 후 200 mesh 스텐렌스망에 삽입시키고 이것을 끓는 tetrahydrofuran(THF) 용액에서 24시간 추출시킨 다음 vacuum oven에서 10시간 건조시켜 칭량하였다. NBR이 함유된 시료에 대해서는 THF 용액으로 추출한 다음 methylethylketone으로 다시 추출하였다. 겔화 백분율은 가소제와 안정제를 제외한 추출전 무게에 대한 추출후 무게비를 백분율로 표시하였다.

결과 및 고찰

가교촉진효과

NBR의 첨가가 가교에 미치는 영향을 보기 위하여 가교촉진제인 TMPTMA의 첨가량을 달리한 시편을 만들되 NBR(15 phr)을 첨가한 것과 첨가하지 않은 것의 두 그룹으로 나누어 방사선 조사선량에 따른 겔화율의 변화를 보았다(Fig. 1). NBR을 첨가한 것이나 첨가하지 않은 것이나 예측되는 바와 같이 가교제의 첨가량이 많아질수록 또한 조사선량이 커질수록 겔화율이 증가하였으나 가교제가 첨가되지 않은 것을 비롯하여 가교제를 첨가한 것에 있어서도 NBR이 첨가된 것이 첨가되지 않은 것에 비하여 월등히 큰 겔화율을 나타냄으로서 NBR의 첨가는 PVC의 방사선가교를 크게 촉진함을 알 수 있다. 더구나 20 phr 이상의 가교제를 함유한 시편중 NBR를 함유하지 않은 것은 25.11 Mrad까지 이르는 조사에 있어서도 겔화율이 약 80%에 지나지 않았으나 NBR 15 phr를 첨가한 것은 약 10.23 Mrad 조사량에서

이미 100% 겔화율에 도달하였다. 일반적으로 가교 방법으로 고분자물질의 물성을 개질할 때 겔화율이 약 70~80% 이상인 점을 고려할 때 15 phr의 NBR 첨가로서 가교에 필요한 조사선량을 반 이상 줄일 수 있어 공업적으로도 크게 유리할 것으로 생각된다.

한편 NBR의 함량에 따른 가교촉진효과에 관하여 검토할 목적으로 NBR의 첨가량을 15 phr 이상으로 증가시켜 보았으나 겔화율의 큰 변화는 없었다(Fig. 2). NBR 첨가에 의한 가교촉진 효과의 원인에 대하여 말하면, NBR은 분자내 2중 결합을 내포하고 있기 때문에 PVC 단독으로 존재할 때 보다 PVC/NBR blend에서 방사선에너지를 받았을 경우 NBR의 free radical 생성이 용이하여 단량체(TMPTMA)의 반응이 용이하고 또한 같은 조사량에서 NBR이 PVC 보다는 자체 가교 G-value가 높기 때문에 PVC/NBR blend가 가교율이 높은 것으로 고려된다. 이들 반응 기구를 살펴보면 일반가교제인 다관능성 단량체에 있어서의 가교촉진기구⁹와 같이 우선 TMPTMA 단량체의 다관능기중 한개의 불포화기가 우선 PVC/NBR 분자쇄에 radical 결합한 다음 나머지 pendant기 간에 계속 급격하게 결합함으로써 가교가 용이하게 진행되는 것으로 고려된다.

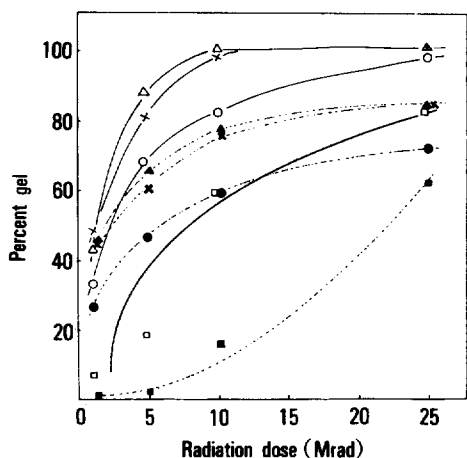


Fig. 1. Percent gel vs. radiation dose for PVC or PVC/NBR blend containing DOP 40 phr and different TMPTMA contents : NBR 15 phr added ; (Δ) TMPTMA 30 phr, (\times) TMPTMA 20 phr, (\circ) TMPTMA 10 phr, (\square) Control, NBR not added ; (\blacktriangle) TMPTMA 30 phr, (\times) TMPTMA 20 phr, (\bullet) TMPTMA 10 phr, (\blacksquare) Control.

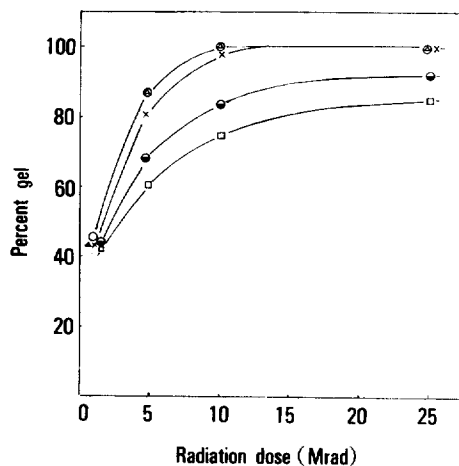


Fig. 2. Percent gel vs. radiation dose for PVC containing DOP 40 phr, TMPTMA 20 phr and different NBR contents : (\circ) NBR 45 phr, (Δ) NBR 30 phr, (\times) NBR 15 phr, (\bullet) NBR 7.5 phr, (\square) control.

기계적성질

NBR을 첨가한 것과 첨가하지 않은 것의 가교제품의 기계적성질을 비교 검토하여 본 결과는 다음과 같다. 인장강도는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 일반적으로 NBR(15 phr)를 첨가함으로써 첨가하지 않은 것에 비하여 크게 증가됨을 알 수 있다. 또한 그 증가는 비교적 조사초기라 할 수 있는 약 10.23 Mrad 조사에서 이미 최고값에 달하여 TMPTMA 30 phr 첨가한 것은 그 값이 약 370 kg/cm² 이었다.

그러나 이 조사선량 이상에서는 NBR을 함유하지 않은 것은 조사량의 증가에 따라 인장강도가 조금씩 이기는 하나 계속 증가한데 반하여, NBR을 함유한 것은 인장강도가 오히려 감소하는 경향이였다. 같은 양의 NBR(15 phr)을 첨가한 것중 TMPTMA를 20 phr 첨가한 것과 30 phr 첨가한 것의 인장강도를 비교할 때 10.23 Mrad 조사에서 겔율은 모두 100%에 달하여 같았으나 그 인장강도에 있어서는 30 phr 첨가한 것이 20 phr 첨가한 것보다 훨씬 더 큰 값을 나타내었다.

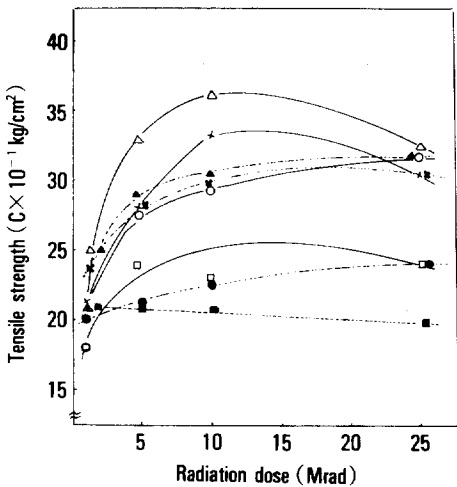


Fig. 3. Tensile strength vs. radiation dose for PVC or PVC/NBR blend containing DOP 40 phr and different TMPTMA content : NBR 15 phr added : (△) TMPTMA 30 phr, (×) TMPTMA 20 phr, (○) TMPTMA 10 phr, (□) Control, NBR not added : (▲) TMPTMA 30 phr, (×) TMPTMA 20 phr, (●) TMPTMA 10 phr, (■) Control.

또한 가교제와 NBR을 모두 함유하지 않았거나 한 쪽만을 소량 함유한 것에 있어서도 25.11 Mrad의 많은 선량을 조사할 때는 그들의 겔화율이 모두 60% 이상에 도달하였음에도 불구하고 인장강도의 증가는 없거나 미미하였다. 이와 같이 인장강도가 겔화율과 일치하지 않거나 비례하지 않음을 알 수 있다. 이는 인장강도가 겔화율보다도 가교밀도에 크게 영향 받으며 또한 인장강도에 변화를 주려면 어느 정도의 겔화가 이루어졌다 하더라도 어느 최소한의 가교밀도를 필요로 하는 것이 아닌가 생각된다. 10.23 Mrad 이상 조사에서 NBR(15 phr)를 함유한 것이 조사량이 커짐에 따라 오히려 인장강도가 떨어지는 이유는 NBR가 PVC의 방사선가교에 있어서 가교촉진효과가 크기는 하나 그 자체는 PVC에 비하여 방사선에 의한 분해성도 커서 어느 정도의 가교밀도에 도달하면 가교보다도 그 자체의 분해가 더 일어나는 것으로 고려된다. NBR의 함량을 15 phr 이상으로 증가시킬 때의 인장강도는 함량이 증가될수록 오히려 감소되는 경향이였다(Fig. 4). 이것은 전술한 바와 같이 NBR의 방사선분해성이 PVC보다 큰 이유로 생각할 수도 있으나 조사시작 초기부터 계속하여 인장강도의 큰 차이가 있음을 볼 때 오히려 NBR 자체의 열등한 인장강도 또는 NBR과 PVC간의 상용성 불량에서 오는 것으로 해석함이 옳다고 생각된다.

탄성율에 있어서도 NBR(15 phr)를 첨가한 것이나 첨가하지 않은 것이나 모두 TMPTMA를 함유하지 않은 것은 25.11 Mrad 조사량까지 탄성율의 변동은 크지 않았으나 TMPTMA를 첨가한 것은 역시 약 10.23 Mrad의 조사량까지 탄성율이 급격히 증가하였다(Fig. 5). 그러나 같은 양의 TMPTMA를 함유하였을 때 NBR(15 phr)의 첨가에 의하여 일반적으로 탄성율은 저하됨을 알 수 있었으며 NBR 첨가에 의한 가소성 증가의 결과로 생각된다(Fig. 6).¹⁰ TMPTMA의 첨가량을 20 phr로 고정하고 NBR의 양을 증가시켜 본 결과는 Fig. 7과 같다. 즉 조사초기에는 NBR의 함량이 많은 것일수록 탄성율이 적었으나 가교가 진행됨에 따라 함량이 많은 것일수록 탄성율도 커짐을 알 수 있다.

PVC/NBR Blend의 방사선 가교

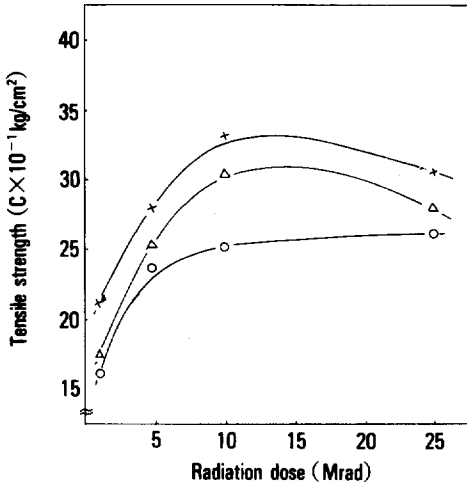


Fig. 4. Tensile strength vs. radiation dose for PVC containing DOP 40 phr, TMPTMA 20 phr and different NBR contents : (x) NBR 15 phr, (Δ) NBR 30 phr, (○) NBR 45 phr.

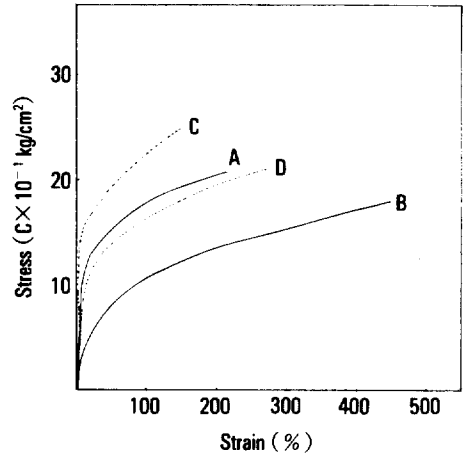


Fig. 6. Stress-strain behavior for PVC or PVC/NBR blend containing DOP 40 phr at 0.93 Mrad radiation dose : NBR 15 phr added ; (A) TMPTMA 30 phr, (B) control, NBR not added ; (C) TMPTMA 30 phr, (D) control.

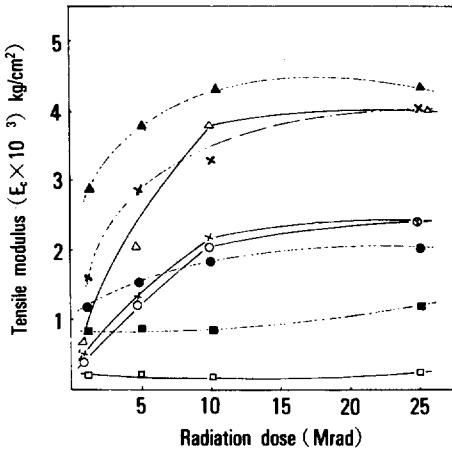


Fig. 5. Tensile modulus vs. radiation dose for PVC or PVC/NBR blend containing DOP 40 phr and different TMPTMA content : NBR 15 phr added ; (Δ) TMPTMA 30 phr, (x) TMPTMA 20 phr, (○) TMPTMA 10 phr, (□) Control, NBR not added ; (▲) TMPTMA 30 phr, (x) TMPTMA 20 phr, (●) TMPTMA 10 phr, (■) control.

신장율에 있어서는 NBR을 함유한 것이 방사선 조사 초기에는 이것을 함유하지 않은 것에 비하여 일반적으로 신장율이 컸으나 가교가 진행됨에 따라 급격

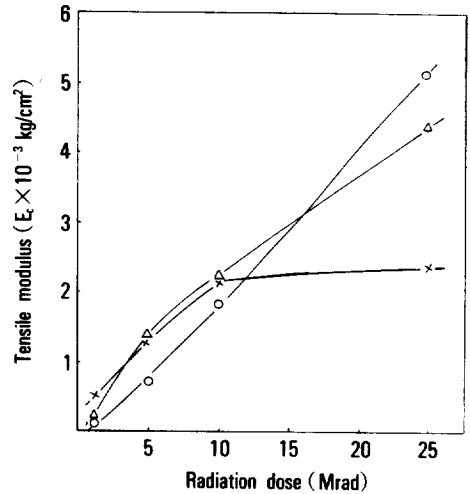


Fig. 7. Tensile modulus vs. radiation dose for PVC containing DOP 40 phr, TMPTMA 20 phr and different NBR contents : (○) NBR 45 phr, (Δ) NBR 30 phr, (x) NBR 15 phr.

히 저하되어 TMPTMA를 10 phr 이상 함유한 것은 이미 4.65 Mrad 조사에서 NBR을 첨가하지 않은 것보다 신장율이 저하되었으며 이 저하현상은 25.11 Mrad까지 계속되었다(Fig. 8). 또한 TMPTMA 함

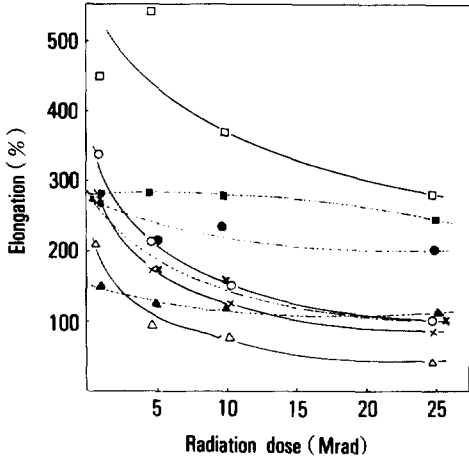


Fig. 8. Elongation vs. radiation dose for PVC or PVC/NBR blend containing DOP 40 phr and different TMPTMA contents : NBR 15 phr added : (Δ) TMPTMA 30 phr, (\times) TMPTMA 20 phr, (\circ) TMPTMA 10 phr, (\square) Control, NBR not added : (\blacktriangle) TMPTMA 30 phr, (\times) TMPTMA 20 phr, (\bullet) TMPTMA 10 phr, (\blacksquare) Control.

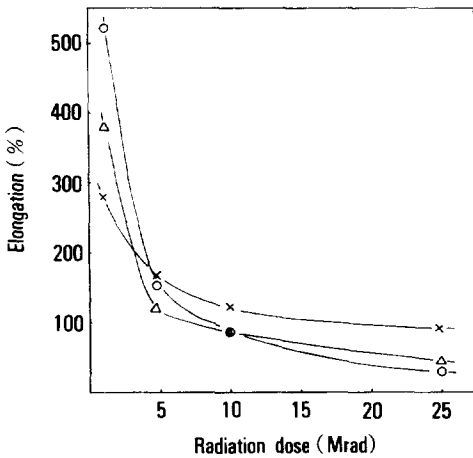


Fig. 9. Elongation vs. radiation dose for PVC containing DOP 40 phr, TMPTMA 20 phr and different NBR contents : (\circ) NBR 45 phr, (Δ) NBR 30 phr, (\times) NBR 15 phr.

량을 20 phr로 고정시키고 NBR의 첨가량을 증가시켜 본 결과는 역시 처음에는 NBR을 많이 함유할 수록 신장율이 컸으나 방사선가교가 진행됨에 따라 4.

65 Mrad 조사량까지 급속히 신장율이 감소되었으며 약 10 Mrad 이상의 조사시는 오히려 NBR을 많이 함유한 것일수록 신장율이 더욱 많이 감소된 경향을 나타냈다(Fig. 9).

결 과

1. PVC에 NBR이 첨가됨으로서 첨가되지 않은 것에 비하여 월등히 큰 겔화율을 나타냄으로써 NBR의 첨가가 PVC의 방사선가교를 크게 촉진함을 알 수 있었다.

2. PVC에 NBR을 첨가한 것이나 하지 않은 것이나 가교제의 함량이 많아질 수록 또한 조사량이 커질수록 겔화율이 증가하였다.

3. 일반 가소화된 PVC는 방사선조사량의 증가에 따라 인장강도, 탄성을 및 신장율은 거의 변화가 없었지만 NBR이나 TMPTMA를 PVC에 첨가한 경우는 인장강도와 탄성은 급격히 증가하고 신장율은 감소하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. L. D. Loan, *Radiat. Phys. Chem.* **9**, 253 (1977).
2. G. Palma et al., *Europ. Polym. J.*, **16**, 333 (1979).
3. P. M. Cook, British Pat., 1,161,259 (1969).
4. 泉 正裕 et al., 住友電氣, 第 90 號 (1965).
5. A. A. Miller, *Ind. and Engineer. Chem.*, **51**, 10, 1271 (1959).
6. S. H. Pinner, *Plastics*, **25**, 35 (1960).
7. J. Dobo, *Pure and Appl. Chem.*, **46**, 1 (1976).
8. T. N. Bowmer et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2083 (1983).
9. W. A. Salmon and L. D. Loan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 671 (1972).
10. G. Natta, M. Pegoraro et al., *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 1967 (1966).