

NBR과 폴리염화비닐 열가소성 고무의 제조에 관한 연구

정 희 실* · 안 재 준 · 이 창 성 · 신 영 조

부산대학교 고분자공학과 · *현대석유화학주식회사

(1992년 6월 19일 접수)

Preparation of Thermoplastic Elastomer Containing Poly(Vinyl Chloride) with NBR

Huey-Sil Chung*, Jae-Joon Ahn, Chang-Sung Lee, Young-Jo Shin

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Hyundai Petrochemical Co. Ltd.

(Received June 19, 1992)

요 약 : 가공성과 내오존성을 향상시키기 위하여 acrylonitrile-butadiene rubber(NBR)에 poly(vinyl chloride)를 blend하였다. PVC의 함량이 증가할수록 신장율은 감소하였고, 인장강도는 증가하였다. 인장강도와 신장율을 측정된 내오존성은 PVC의 함량이 10 wt%일 때 가장 좋은 값을 나타내었다. 일반적으로 고무의 가교제로 사용되는 유황을 대신하여 금속 산화물을 첨가하여 blend의 물성을 조사한 결과, 금속 산화물로 가교된 NBR/PVC blend는 유황으로 가교된 NBR/PVC와 유사한 기계적 물성을 나타내었다.

Abstract : Poly(vinyl chloride)(PVC) was blended to acrylonitrile-butadiene rubber(NBR) in order to improve the processibility and ozone-resistance. As the component of PVC was increased, elongation at break was decreased while tensile strength was increased. At 10 weight percent of PVC, NBR/PVC blend showed the best ozone-resistance estimated by measuring elongation at break at tensile strength of the blends after appropriate physical treatments. NBR/PVC blend vulcanized by metal oxide showed almost the same mechanical properties as conventional NBR/PVC blend vulcanized by sulfur.

서 론

고분자의 물성을 향상시키거나 경제적인 이점의 측면에서 고분자를 blending하는 것은 오늘날의 고분자 산업에 있어 매우 중요하다. 그중에서 acrylonitrile-butadiene rubber(NBR)와 poly(vinyl chlo-

ride)(PVC)는 상용성을 가진 대표적인 고분자 계로서 널리 연구되어 오고 있다.^{1,2,3} 내유성이 우수하여 특수 고무로 널리 사용되는 NBR은 유황으로 가황되어 열경화성이기 때문에 가공성이 나쁘고 열화가 일어나기 쉽다. 그래서, 이 NBR에 범용수지인 PVC를 blending하여 내오존성을 향상시키고, 가공성을 향

상시키는 방법이 연구되어 오고 있다.^{4,5} 특히, Kobayashi^{6~8} 등은 PVC와 NBR에 α , β -불포화 carbon산을 PVC의 0~28 wt% 범위에서 첨가하고, 1가 또는 2가의 금속 산화물을 0~20 wt% 첨가하거나, 산화제와 함께 다른 vinyl 화합물(ethylene, propylene 등)을 blending하여 이온 가교를 도입한 PVC/NBR blend에 관하여 발표하였다.

본 연구에서는 Kobayashi 등이 보고한 여러 부문에서의 첨가제나 다른 화합물의 첨가없이 2가 금속 산화물에 의한 이온 가교를 도입한 PVC/NBR blend에 관하여 연구하였다. Acrylonitrile의 함량이 41%인 NBR에 PVC를 0~50 part 범위에서 blending하고 각각의 미가황 고무 blend의 점도 특성과 rheometric 특성에 관하여 조사하고, 가황시킨 고무 blend의 물성을 조사하기 위하여 인장 강도와 신장율을 측정하였다. 그리고, 가황시간, 고무 blend의 내유성 시험과 내오존성 시험, 내후성 시험도 행하였다. 특히, NBR은 황을 사용하여 일반적으로 가황을 시키나, 본 연구에서는 PVC와의 blend에 2가 금속 산화물을 도입하여 이온 가교를 형성시킨 열가소성 고무에 관해 연구하였다.

실 험

NBR의 Compounding. NBR/PVC blend에 사용한 NBR은 전 조성에서 PVC와 상용성을 가진다고 알려져 있는 acrylonitrile의 함량이 41%인 일본 JSR사의 N220S를 사용하여 Table 1에 나타낸 조성으로 compounding하였다.^{9~11} Front roll과 rear roll의 회전비가 1 : 1.25이며 50±5°C가 유지되는

Table 1. Preparation of NBR Compound

Ingredients	Parts Per Hunderd Resin(phr)
NBR	100.0
ZnO	5.0
Stearic acid	1.0
MBTS*	1.0
Sulfur	1.5

* MBTS(2-benzothiazolyl disulfide : Kawaguchi Chem.)

open roll-mill에서 15분간 분산이 고르게 되도록 compounding하였다.

NBR과 PVC의 Blend. NBR/PVC blend에 사용된 PVC는 (주)Lucky의 LS 070 grade로 중합도가 700인 suspension type의 것을 사용하였다. 순수한 PVC는 열 안정성과 가공성이 나쁘기 때문에 PVC에는 여러 가지의 첨가제가 미리 분산되어야 하는데, 본 연구에 사용된 PVC 배합을 Table 2에 나타내었다.¹² Tin mercaptide는 열안정제로, zinc stearate는 윤활제로 사용하였으며, acrylic process oil은 가공 조제이다.

1시간 상온에서 숙성시킨 compounding된 NBR에 50±5°C의 dry mill에서 5분에 걸쳐 PVC를 완전히 분산시켜 NBR/PVC blend에 제조하였다. 160°C로 예열된 press에서 500 kg/cm²의 압력으로 compression molding한 후 145°C로 유지되는 press에서 50분간 열가교를 시킨 다음 시험편을 제조하였다. NBR/PVC blend의 조성을 Table 3에 도시하였다. PVC의 함량에 따라 P10, P20... 등으로 명명하였다.

Table 2. The Ingredients of Formulated PVC Composition

Ingredients	PHR
Poly(vinylchloride)	100.00
Tin mercaptide	2.25
Zinc stearate	1.50
Acrylic process oil	0.20

Table 3. The Various NBR/PVC Blend Compositions

	41N	P10	P20	P30	P40	P50
PVC	0	10	20	30	40	50
Compounded NBR	100	90	80	70	60	50

NBR/PVC Blend의 열가소성 고무의 제조. 가공성을 향상시키기 위한 NBR/PVC의 열가소성 고무는 NBR 고무에 PVC를 단순 배합함으로써 제조되지 않는다. NBR을 compounding할 때 황을 사용하면 화학적 가교가 형성되어 열경화성이 되기 때문에 유황 가교 system이 아닌 과산화물을 사용한 이온 가교를

Table 4. Preparation of NBR/PVC(50 : 50) Blends

ID of Sample	M1	M2	M3	DM1	DM2	DM3	TRA1	TRA2	TRA3
PVC	50	50	50	50	50	50	50	50	50
NBR	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Metal Oxide ^a	10	10	10	10	10	10	10	10	10
M ^b	1	2	3	—	—	—	—	—	—
MBTS	—	—	—	1	2	3	—	—	—
TRA ^c	—	—	—	—	—	—	1	2	3

^a ZnO or PbO or MgO used, respectively.

^b M(mercaptobenzothiazol ; Kawaguchi Chem.)

^c TRA(dipentamethylene thiuram tetrasulfide ; Kawaguchi Chem.)

시켜야 한다. 본 연구에서는 NBR의 compounding 시에 여러 종류의 금속 산화물(MgO, PbO, ZnO)을 각각 사용하고, 연화제인 stearic acid와 가황 촉진제인 M(mercaptobenzothiazol), MBTS(2-benzothiazolyl disulfide : DM), TRA(dipentamethylene thiuram tetrasulfide)를 각각 사용하여 최적의 조건에 관하여 연구하였다. Table 4는 NBR/PVC 열가소성 고무의 제조에 관한 조성을 나타내었다.

미 가황 고무의 물리적 성질의 고찰. 미 가황 고무류의 중요한 물리적 특성의 하나인 점도를 측정하기 위하여 Monsanto MV 2000E를 사용하였다. 100°C에서 large rotor를 사용하여 1분 동안 예열하고 4분간 Mooney viscosity를 측정하였다(ML 1+4). 가교의 시작점인 scorch time과 최적 가황 시간(T₉₀)의 측정은 Monsanto MDR 2000E rheometer를 사용하여 165°C에서 30분간 측정하였다.

가황 고무의 기계적 성질의 고찰. NBR/PVC blend물의 기계적 성질을 고찰하기 위하여 Ueshima Quick Reader MX를 사용하여 cross-head speed가 500 mm/min으로 인장강도와 신장율을 ASTM D412에 따라 측정하였다. 그리고 내유성 시험은 120°C에서 72시간 동안 ASTM #3 oil에서, 내오존성 시험은 40°C에서 50 ppm의 오존 기류하에서 72시간, 내후성 시험은 120°C에서 72시간 동안 Weatherometer에서 시험한 다음 인장강도와 신장율의 측정으로 가황 고무의 기계적 성질을 조사하였다.

결과 및 고찰

미가황 NBR/PVC Blend의 점도 및 기계적 성질. NBR을 compounding한 뒤에 PVC를 blend하여 미가황 고무의 성질에 관하여 고무의 가장 큰 특징들인 Mooney viscosity와 rheometric properties를 측정하였고 그 결과를 Table 5에 나타내었다. PVC의 함량이 증가함에 따라 점차로 Mooney viscosity가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 PVC의 함량이 증가함에 따라 고무 본연의 성질에서 plastic의 성질로 변화되어 가고 있음을 말하며 PVC 10 part에서의 약간의 점도 상승은 PVC와 NBR의 계면 접착성이 떨어지기 때문에 나타나는 현상으로 보인다. Rheometric properties에서 scorch time은 PVC의 함량이 증가함에 따라 약간씩 길어지는 경향을 보이나, 40

Table 5. The Properties of Uncured NBR/PVC Blends

	41N	P10	P20	P30	P40	P50
Mooney viscosity (ML1+4, 100°C)	38.5	42.0	23.8	10.1	6.8	4.4
Rheometer(165°C)						
M _L (lbf·in) ^a	0.26	0.27	0.36	0.51	0.60	0.54
M _{HR} (lbf·in) ^b	4.54	2.58	3.43	4.41	2.71	2.23
t ₂ (min) ^c	12.11	8.18	10.17	10.19	5.41	—
t ₉₀ (min) ^d	20.57	10.54	12.52	11.00	5.08	7.59

^a Minimum torque

^b Maximum torque

^c Scorch time

^d Optimum cure time

part 이상의 PVC 함량에서는 급격히 떨어져 50 part에서는 scorch time이 나타나지 않는다. 최적 가황시간도 PVC 함량의 증가로 약간씩 증가하다 40 part 이상의 PVC에서는 급격히 감소한다.

Compounding된 NBR에 PVC를 blending하여 제조한 NBR/PVC blend의 인장 강도와 신장율을 Fig. 1에 나타내었다. PVC의 함량이 증가함에 따라 NBR에 분산된 PVC의 희석 효과로 인하여 신장율은 점차 떨어지는 경향을 보이고 있다. 그러나 이와는 반대로 인장 강도는 점차 증가하는 경향을 보임으로써 일반적인 고무와 plastic의 blend의 경향과 일치하고 있다.¹³

유황으로 가황된 NBR/PVC blend의 물성. NBR에 유황 가교제를 배합한 후 PVC와 blending하여 145°C에서 50분간 압축성형하여 가교를 시킨 다음 내후성, 내오존성, 내유성 시험을 각각의 조건에 따라 시험한 다음 신장율과 인장강도를 측정하고, 각각의 시험을 하지 않은 시료의 신장율과 인장강도와 비교하였다.

여러 가지 조성의 시편을 내후성, 내오존성, 내유성 시험한 후 측정된 물성은 Fig. 2 및 3에 나타내었다. 내오존성 시험후 측정된 인장강도와 신장율은 PVC의 조성이 10 part일 경우 가장 높은 인장강도와 신장율을 나타내고 있다. 이는 PVC를 NBR에 첨가,

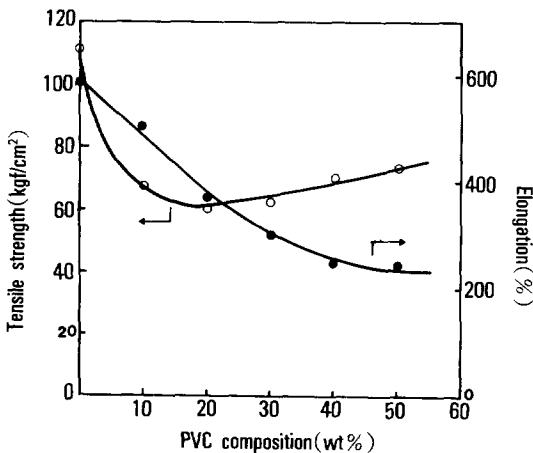


Fig. 1. Elongation at break and tensile strength of NBR blends with variable PVC composition.

가교시켜 NBR을 PVC의 영구 가소제로 이용한 Badum¹⁴ 등이 보고한 NBR/PVC계 blend의 결과와도 잘 일치하는 결과이고 이 이상의 PVC함량에서는 Plastic의 성질이 가세됨으로 신장율은 도리어 감소했다. 내후성 시험과 내유성 시험 후 측정된 신장율

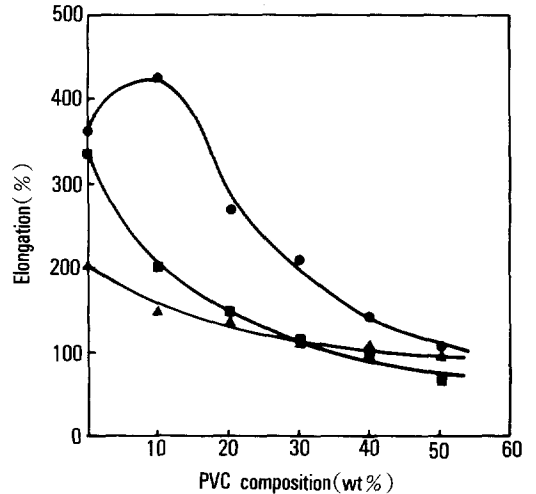


Fig. 2. Elongation at break vs. PVC concentration of NBR/PVC blend after several physical treatment (■ : weatherability, ● : ozone-resistance, ▲ : oil-resistance).

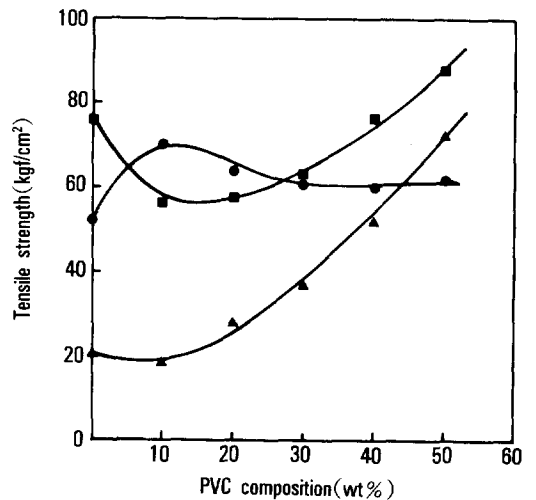


Fig. 3. Tensile strength vs. PVC concentration of NBR/PVC blend after several physical treatment (■ : weatherability, ● : ozone-resistance, ▲ : oil-resistance).

과 인장강도의 결과를 보면, 신장율은 PVC함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있으나, PVC의 함량이 증가할수록 그 감소의 폭이 줄어들고 있다. 인장강도의 경우는 신장율과 반대의 경향을 보이고 있으나 신장율과는 다르게 PVC의 함량이 증가할수록 그 증가의 폭이 늘어 나고 있다. 이는 내후성 시험이나, 내오존성 시험이 수지인 PVC보다 고무인 NBR에 더 많은 영향을 미친 것이라고 생각 된다.

이온 가황된 NBR/PVC 열가소성 고무의 제조와 물성. NBR/PVC 열가소성 고무를 제조하기 위하여 기존의 황 가교제가 아닌 금속산화물(ZnO, MgO, BbO)을 사용해서 이온 가교를 시켰다. 황가교제를 사용한 고무류는 가공 후 불용불융의 열경화성 제품이 되어 2차 성형이 불가능해지지만, 이온 가교를 도입하면 실제 사용 온도에서는 기존 고무의 물성을 나타내고 온도가 더욱 상승함에 따라 가소화하여 통상의 플라스틱처럼 성형이 가능하게 된다.⁵ 일반적으로 가장 널리 사용되는 NBR/PVC(50 : 50, 70 : 30)의 blend계 중에서 NBR/PVC(50 : 50) blend물을 선택하여 Mooney Viscometer와 rheometer를 사용하여 미가황 blend의 특성들을 조사하여 Table 6에 나타내었다.

Scorch time은 Table 4에서 가황 촉진제인 TRA를 3 part씩 첨가한 것과 금속 산화물로 PbO를 첨가한 것이 가장 길었다. 금속 산화물을 사용하지 않은 기

Table 6. The Properties of Uncured NBR/PVC(50 : 50) Blends with Several Metal Oxides

	P50 ^a	MT3 ^b	PT3 ^c	ZT3 ^d
Mooney viscosity (ML1+4, 100°C)	4.4	3.6	3.4	4.5
Rheometer(165°C)				
M _i (lbf·in)	0.54	0.95	1.10	0.93
M _{HR} (lbf·in)	2.23	5.39	3.80	4.80
t ₂ (min)	—	5.09	10.28	1.36
t ₉₀ (min)	11.59	24.02	17.37	9.36

^a PVC : 50, NBR : 50, No additives

^b PVC : 50, NBR : 50, MgO : 10, TRA : 3, Stearic acid : 1

^c PVC : 50, NBR : 50, PbO : 10, TRA : 3, Stearic acid : 1

^d PVC : 50, NBR : 50, ZnO : 10, TRA : 3, Stearic acid : 1

존의 NBR/PVC 50 : 50 blend보다는 더 긴 scorch time을 얻을 수 있었다. 적정 가황 시간은 기존의 것보다 오히려 긴 시간이 얻어졌으며 ZnO를 사용한 것이 가장 빠른 시간을 얻을 수 있었다.

금속 산화물로 MgO를 사용하여 가황 촉진제를 변화시켜 인장 강도와 신장율을 측정된 결과 M, DM, TRA의 순서로 인장 강도는 증가하고 신장율은 감소하였다. 이를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 즉, 이

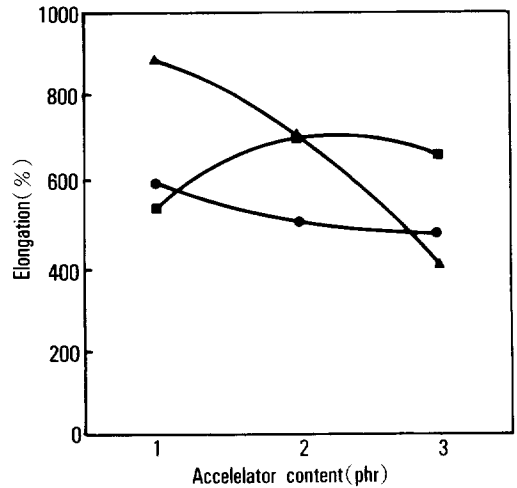


Fig. 4. Elongation at break vs. accelerator content of NBR/PVC(50 : 50) with the addition of 10 parts of MgO(● : M, ■ : MBTS, ▲ : TRA).

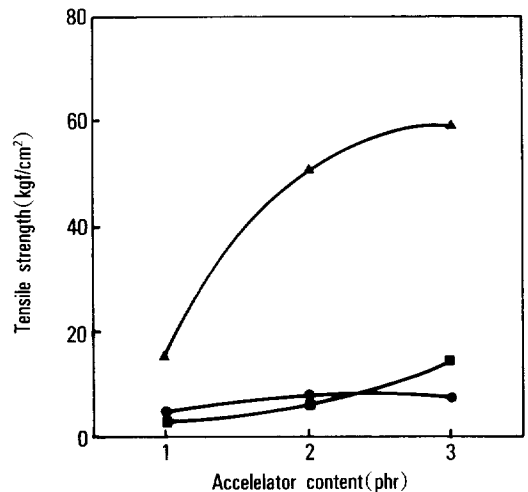


Fig. 5. Tensile strength vs. accelerator content of NBR/PVC(50 : 50) with the addition of 10 parts of MgO(● : M, ■ : MBTS, ▲ : TRA).

는 가황 촉진제의 구조에서 황을 많이 가지고 있을 수록 더 나은 효과를 얻고 있음을 보여 주는 것으로 생각된다. PbO를 사용한 결과는 Fig. 6과 7에 나타난 것처럼 Fig. 4와 5와 유사한 경향을 얻었으나, 신장율에 있어서는 MgO의 사용시보다 더 변화의 폭이 크음을 볼 수 있다. ZnO를 사용한 결과를 Fig. 8과 9에 도시하였다. 다른 종류의 금속 산화물들보다 전

반적으로 인장 강도와 신장율에 있어 더 나은 효과를 나타내고 있다. 이는 ZnO가 고무 배합에 불가결한 가황의 활성촉진제로서 diene계 합성고무의 가류 때 공존하는 지방산과 착화합물을 만들고 이 착화합물이 가황 촉진제의 활성을 높이는 것으로 알려져 있다.^{15,16} 특히 TRA를 3 part 사용한 경우에는 인장 강도와 신장율이 황 가교계의 NBR/PVC blend의 것

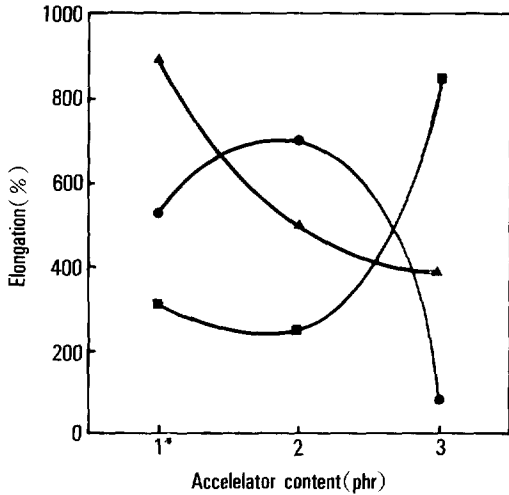


Fig. 6. Elongation at break vs. accelerator content of NBR/PVC(50 : 50) with the addition of 10 parts of PbO(● : M, ■ : MBTS, ▲ : TRA).

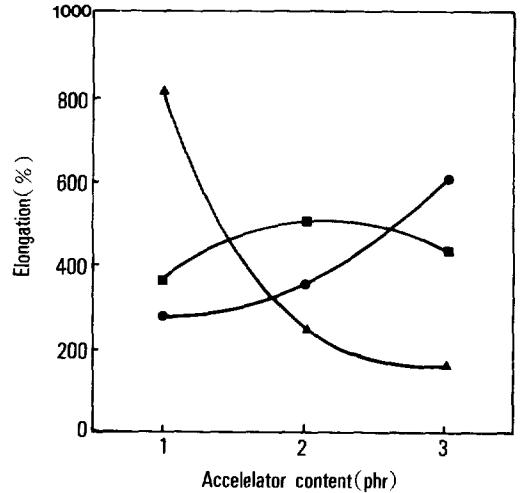


Fig. 8. Elongation at break vs. accelerator content of NBR/PVC(50 : 50) with the addition of 10 parts of ZnO(● : M, ■ : MBTS, ▲ : TRA).

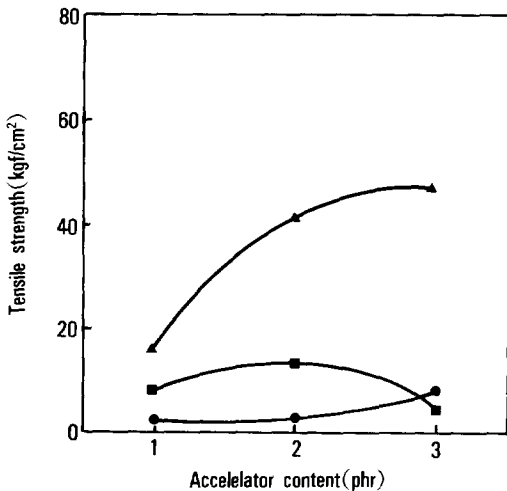


Fig. 7. Tensile strength vs. accelerator content of NBR/PVC(50 : 50) with the addition of 10 parts of PbO(● : M, ■ : MBTS, ▲ : TRA).

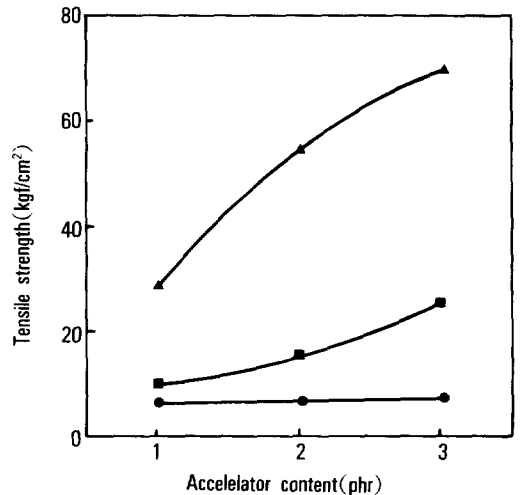


Fig. 9. Tensile strength vs. accelerator content of NBR/PVC(50 : 50) with the addition of 10 parts of ZnO(● : M, ■ : MBTS, ▲ : TRA).

과 아주 유사한 값을 나타내고 있어 황이 포함된 가교계가 아닌 이온 가교의 열가소성 고무로서도 가황 촉진제와 금속산화물 등의 첨가제를 조절함으로써 황으로 가황된 고무에 상응하는 물성을 나타낼 수 있다고 생각된다.

결 론

NBR과 PVC를 blending한 blend물을 2가 금속산화물로 이온 가교시키는 연구에서 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. NBR에 PVC를 blending하여 인장강도와 신장율을 측정된 결과 PVC의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였으나, 신장율은 급격한 저하를 나타내었다.

2. NBR/PVC blend의 내후성, 내오존성, 내유성 시험한 결과, PVC의 함량이 증가할수록 인장 강도는 증가하나, 신장율은 감소하였다. 특히 내오존성 시험의 경우는 인장 강도와 신장율에 있어서 PVC 함량이 10 wt%일 때 가장 높은 값을 보였다.

3. NBR/PVC계에 유황 가교계가 아닌 metal oxide를 사용한 이온 가교계를 도입한 경우, 금속산화물의 가교효과는 $MgO < PbO < ZnO$ 의 순이고, 가교 촉진제의 촉진 효과는 $M < MBTS < TRA$ 의 순으로 우수한 물성을 보였다. 특히 ZnO 와 TRA를 3 part 사용한 계에서는 유황 가교의 NBR/PVC blend의 물성과 거의 유사한 물성치를 보였다.

참 고 문 헌

1. J. A. Manson and L. H. Spering, Eds, *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York and London, 1976.
2. S. Krause, *Polymer Blends*, D. R. Paul and S. Newman, Eds, Chapter 2, Academic Press 1978.
3. O. Olabisi, I. M. Robeson and M. T. Shaw, Eds, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, London, 1979.
4. R. A. Emmett, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 730 (1944).
5. 小林俊昭, 化學と工業, **39**, 524 (1986).
6. 小林俊昭 外, 日本特許, 昭 60-173035 (1985).
7. 小林俊昭 外, 日本特許, 昭 60-170647 (1985).
8. 小林俊昭 外, 日本特許, 昭 60-170648 (1985).
9. L. Nielson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1435 (1953).
10. G. A. Zakrzewski, *Polymer*, **14**, 348 (1973).
11. M. Morton, Eds, *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
12. L. I. Nass and C. A. Heiberger, Eds, *Encyclopedia of PVC*, Marcell Dekker, New York and Basel, 1988.
13. S. K. De and A. K. Bhowmick, Eds, *Thermoplastic Elastomers From Rubber-Plastic Blends*, Ellis Horwood, New York, 1990.
14. E. Badum, US Patent 2,297,194, 1942.
15. 일본고무協會 “고무工業便覽” P221 (1985).
16. 일본고무協會 規格(SRIS) 1106, 1968.