

NBR系 고무롤의 物性改質에 關한 研究 (I)

—NBR/PVC 混合系 고무—

徐 寬 浩 · 高 永 哲 · 河 鉉 達 · 趙 乙 龍*

慶北大學校 工科大学 高分子工學科, *錦湖石油化學 研究所 蔚山分所

A Study on Modification of NBR Rubber Roll (I)

—NBR/PVC Blend Systems—

Kwan-Ho Seo, Young-Choel Ko, Hyun-Dal Ha and Ur-Ryong Cho*

Department of Polymer Science,

Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea

*Kprea Kumho Petrochemical Co., Ltd. Ulsan Plant 680,

Sangkae-dong, Nam-ku, Ulsan, Korea

ABSTRACT

To modify the NBR rubber roll which has poor abrasion and chemical resistance, NBR/PVC blends were prepared in various composition ratios. First of all, their miscibility and vulcanization characteristics were investigated. Their abrasion and chemical resistant properties and physical properties were also studied. DSC thermograms for NBR/PVC blends show only one Tg in the entire composition range, demonstrating a perfect miscibility. In the vulcanization characteristics tested by rheometer, maximum torque decreases as PVC contents increased. In the investigation of physical properties of NBR/PVC blends, hardness increases and elongation decreases along with the increasing contents of PVC. On the other hands, tensile strength increases with the increasing contents of PVC up to 11.1 wt. %, and then decreases with higher contents of PVC. While the abrasion resistance of NBR/PVC blends was similar to that of NBR itself, the chemical resistance of NBR/PVC blends was superior to that of NBR.

I. 서 론

우리 나라의 모든 제철회사에서는 냉연강판을 제조한 후 강판표면의 녹등 불순물을 제거하기 위해 강판의 종류에 따라 80℃에서 5 wt. % 불산과 21

wt. % 질산의 혼산용액으로 표면처리를 하거나, 70℃에서 18 wt. % 염산수용액으로 표면처리를 한다. 그 다음 공정으로, 표면처리된 강판을 고무롤에 통과시키면서 강판표면에 묻어있는 산을 짜내는 squeezing공정(squeezing process)을 거치게 된다.

그러므로 squeezing공정에 사용되는 고무롤은 공정시 발생하는 마모에 견딜 수 있는 내마모성을 가져야 하며, 강판표면에 묻어 있는 산에 견디는 내산성도 동시에 가져야 한다. 현재 squeezing공정에 사용되는 고무롤의 재질은 주로 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR)단독계를 많이 사용하는데 내산성 및 내마모성이 문제가 되어 수명이 10일 정도밖에 되지 않는다.¹⁻¹⁰⁾ 따라서 매 10일 마다 고무롤의 교환을 위해 일시적인 조업중단을 해야하기 때문에 생산현장에서 많은 문제점들을 야기시키고 있으며, 이를 해결하기 위해서 새로운 고무롤 재질의 개발이 시급하다. 새로운 고무롤 재질의 개발방법으로는 새로운 단량체로부터 중합체를 합성하거나¹¹⁾ block, graft 및 random 공중합법을 통해 고분자의 물성을 개량하는 방법^{12,13)}이 있으며 또한, 두 종류 이상의 단독중합체를 물리적으로 혼합하여 새로운 고분자 소재를 제조하는 방법¹⁴⁾ 등이 있다. 그 중에서도 세 번째 방법인 물리적 혼합법은 비록 안정한 물질의 소재를 얻는 데에 어려움이 있지만 공정이 간편하고 다양한 소재의 개발이 가능하며 생산가격을 낮출 수 있는 잇점을 가지고 있기 때문에 상당수의 블렌드계가 공업화되어 있으며 그 응용범위도 급속히 증가하고 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾

한편 폴리염화비닐(PVC)은 여러 가지 첨가제의 배합이 용이하며, G. A. Zakrzewski 등¹⁾의 연구에서는 아크릴로니트릴(AN)의 함량이 23-45 wt. %인 NBR과 상용성이 있다고 하였다. 그리고 L. Nass나 C. A. Heiberger 등^{17,18)}은 PVC의 우수한 내약품성 및 내마모성에 대해서 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 기존의 NBR단독계가 가지는 취약점을 보완할 목적으로 NBR단독계에 PVC를 블렌드시킨 NBR/PVC블렌드계를 이용하여 이들의 보강효과를 조사하였다. 즉, 다양한 조성을 가지는 NBR/PVC블렌드계를 제조한 다음 이들의 상용성 및 가황특성을 조사하고 최적의 가황조건에서 시편을 제조한 다음 이들의 물성과 함께 내산성 및 내마모성시험을 한 후 기존의 NBR단독계와 비교검토하였다.

II. 실험

1. 재 료

NBR은 AN의 함량이 35%인 JSR 제품의 NBR35 고무롤을 사용하였다. PVC는 한양화학(주)에서 현탁중합에 의해 제조한 중합도 1000의 straight 수지를 사용하였다. 가교제는 공업용 sulfur(S)를 사용하였고, 황성화제는 산화아연을 사용하였다. 가교촉진제는 diphenylguanidine(D)와 dibenzothiazyl disulfide(DM)를 함께 사용하였다. 윤활제(lubricant)로는 공업용 스테아르산이 사용되었으며 산화방지제로는 hindered phenol계인 노방RD를 사용하였고, 충전제로는 carbon black중 내마모성의 보강목적에 많이 사용되는 high abrasion furnace(HAF)가 사용되어졌다. 가소제는 한국플라스틱(주)의 공업용 dioctylphthalate(DOP)를 사용하였다. 열안정제는 송원산업의 액상 BZ806P를 사용하였다.

2. 상용성 조사

NBR/PVC계의 상용성을 조사하기 위해 블렌드를 다음과 같이 제조하였다. NBR/PVC계를 Brabender Plasti-Corder PLE 331을 이용하여 각각의 비를 90/10-10/90 wt. %로 변화시키며 혼합하였다. 혼합방법은 140°C에서 2분간 고무를 연화시킨 후 PVC를 넣고 4분 동안 30-50 r.p.m.으로 혼합하였다.

NBR/PVC계의 glass transition temperature(Tg) 변화는 differential scanning calorimeter(DSC; Du Pont 2000 thermal analyzer)를 사용하여 조사하였다.²³⁾ 측정방법은 20°C/min의 heating rate로 -60°C에서 150°C까지 1차 가열한 후, 액체질소를 사용하여 -60°C로 냉각시켰고, 유리전이온도는 2차 가열시 접선의 중간점으로 조사하였다.

3. 배 합

본 연구에서 사용한 NBR/PVC compounds의 조성비를 아래 Table 1에 나타내었다.

A0는 NBR단독계이고, A1, A2, A3는 각각 NBR/PVC의 비를 90/10, 80/20, 70/30 wt. %로 하여 혼합시킨 NBR/PVC블렌드계이다. Table 1의 조성으로 Brabender Plasti-Corder를 사용하여 이들을 혼련하였으며, 혼련조건을 Table 2에 나타내었다.

혼합된 고무시편을 상온에서 프레스로 압착하여 시트상의 미가황 고무판으로 제조한 후 24시간동안 숙성시켰다.

Table 1. Formulation of NBR/PVC Blend Compounds

Ingred- ents	Compound designations (phr)			
	A0	A1	A2	A3
NBR	100	90	80	70
PVC	—	10	20	30
DOP	—	5	10	15
BZ806P	—	0.3	0.6	1.2
S	2	1.8	1.6	1.4
ZnO	5	4.5	4	3.5
DM	1.5	1.4	1.2	1.1
D	1	0.9	0.8	0.7
St/a	2	1.8	1.6	1.4
노방 RD	2	1.8	1.6	1.4
HAF	50	45	40	35

Table 2. Typical Compounding Process in Brabender Plasti-Corder

Mixing time (min)	Temp. (°C)	Ingredients of added	R.P.M
5	70	NBR	50
5	70	PVC	50
5	70	Additives*	50
5	70	Curing agents	50

*Addilives except for curing agents.

4. 가황특성 시험

제조한 미가황고무판의 최적 가교조건은 Scheme 1.에 나타낸 Oscillating Disc Type Rheometer를 사용하여 다음과 같이 행하였다.²⁴⁻²⁶⁾

먼저 디스크를 시험온도까지 올린 후 상판을 열고 시료고무를 oscillating disc위에 올려놓은 다음 상판을 내린 뒤 oscillating disc의 진동이 시작되도록 하였다. 가황특성시험은 온도를 변화시키면서 시간에 따른 torque의 변화로 조사하였다.

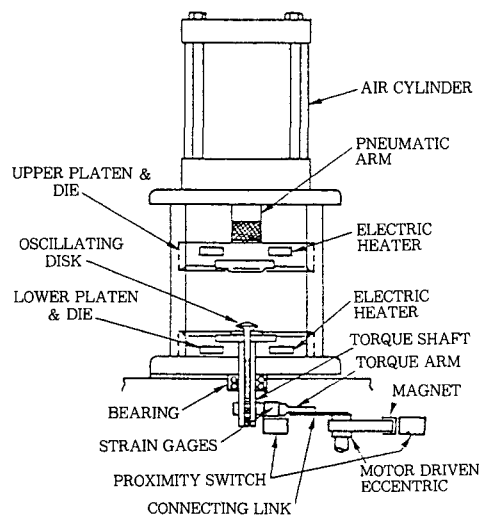
5. 물리적 특성시험

5.1 경 도

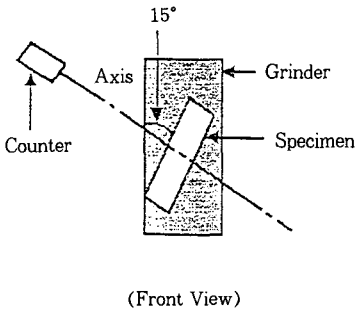
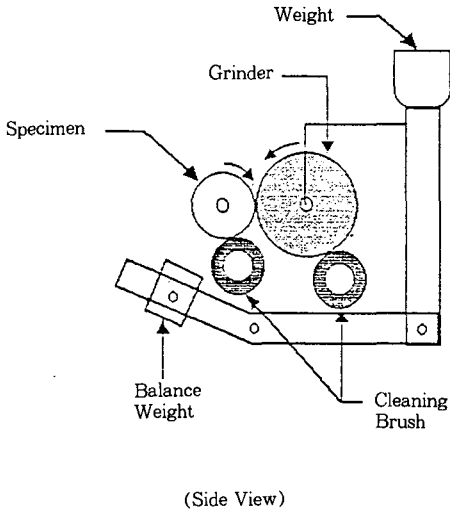
경도시험은 스프링식 경도계(Shore-A)로 측정하였다.²⁷⁾

5.2 내마모성 시험(Abrasion test)

Scheme 2.에 나타낸 아크론형 마모시험기를 사용하여 내마모성을 조사하였으며 시편제조 및 시험조건은 다음과 같다.



Scheme 1. Oscillating Disc Type Rheometer.



Scheme 2. ACRON Typ Abrasion Tester.

측정용 시편은 마모시험용 시편제조 mold에서 압축 성형하여 제조하였으며 규격은 외경이 6.35 cm이고 두께가 1.27 cm이다. 시험은 4.5 kg중의 가압하중하에서 grinder와 시편의 접촉각을 15°로 하여 250 r.p.m.으로 시편을 회전시키면서 하였다. 시험에 사용된 grinder의 재질은 산화알루미늄이고 입도는 36미크론(μm)이다. 이때, 마모율은 시편을 각각 500, 1000회 회전시킨후의 무게변화를 조사해서 아래식으로 계산하였다.

$$A = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

이때, A는 마모율(%), W_1 은 500회 회전후 무게(g) 그리고 W_2 는 1000회 회전후 무게(g)를 나타낸다.

5.3 인장시험

인장시험은 Instron을 사용하여 KS 6218(가황고무의 물리시험방법)의 4항의 방법으로 하였다.²⁷⁾ 측정용 시편의 제조는 프레스에서 압축성형하여 만든 시트 상의 고무판을 절단하여 아령형 3호로 제조하였다. 시험조건은 인장속도를 200 mm/min ± 25로 하였고 표선거리는 20 mm로 하였다. 인장강도는 시편이 절단될 때의 최대하중을 조사하여 아래식으로 계산하였다.

$$T_B = F_B/A \dots\dots\dots (2)$$

이때, T_B 는 인장강도(MPa), F_B 는 시편이 절단되었을 때의 최대하중(N) 그리고 A는 시편의 단면적(cm^2)을 나타낸다. 신장률은 시편이 절단될 때의 표선이 늘어난 길이를 조사하여 아래식으로 계산하였다.

$$E_B = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

이때, E_B 는 신장률(%), L_0 는 초기길이 그리고 L_1 은 늘어난 길이를 나타낸다.

6. 내산성 시험

프레스에서 가교시켜 제조한 시트 상의 고무판을 3 cm × 4 cm × 0.2 cm로 절단하여 내산성 시험용 시편을 만든 뒤 각각의 무게를 측정하여 둔다. 시험용 산용액으로는 18 wt. % HCl수용액과, 불산 및 질산이 각각 5 wt. % 및 21 wt. % 들어간 혼산용액을 사용하였다. 내산성 시험은 시험용 산에 시편을 담근후 5, 10, 15일 후의 무게감소 및 형태변형의 사진을 비교함으로써 조사하였다.

산에 의한 무게변화(%)는 아래식으로 계산하여 비교하였다.

$$W_L = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

이때, W_L 은 무게변화율(%), W_0 은 시험전 시편의 무게(g) 그리고 W_1 은 시험후 시편의 무게(g)를 나타낸다.

III. 결과 및 고찰

1. 상용성

고분자블렌드에서의 상분리 현상은 구성 성분간의 친화력과 관계되므로 상분리가 일어나는 계는 물성의 저하가 예상된다. 따라서 NBR/PVC 블렌드계의 상용성 정도를 확인하는 것은 중요하다. 균인계의 블렌드들은 열분석시 단 하나의 T_g 가 관찰되며, 불균일계 블렌드들은 통상적으로 하나 이상의 T_g 가 관찰된다.²⁸⁾ 블렌드계의 T_g 는 열역학을 기초로 하는 식, 자유부피를 기초로 하는 식, 그리고 실험식등 여러 가지 방법으로 예측할 수 있다.⁴⁾ 완전한 상용성을 가질 때 중합체 A와 중합체 B블렌드의 T_g 는 가장 간단하게

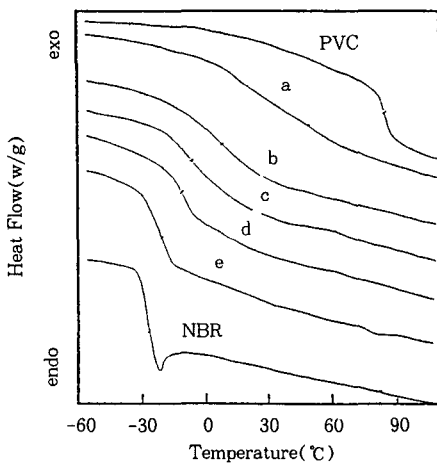


Fig. 1. DSC Thermograms of NBR/PVC Blend Systems with Heating Rate 20°C /min at Second Heating Run. ; NBR/PVC Ratio (a) 2:8, (b) 4:6, (c) 5:5, (d) 6:4, (e) 8:2.

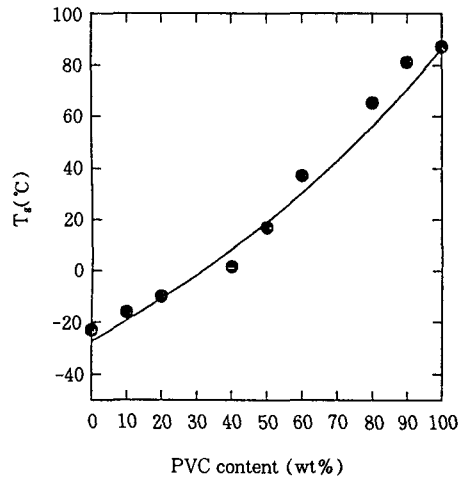


Fig. 2. Glass Transition Temperature of NBR/PVC Blend Systems. (●; Experimental Value, -; Calculated Value)

Fox식에 의해 계산할 수 있다.

$$1/T_g = W_a/T_{g_a} + W_b/T_{g_b} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 T_{g_a} 와 T_{g_b} 는 순수한 a와 b고분자의 유리전이 온도이며, W_a 와 W_b 는 각 고분자 구성성분의 중량 분율을 의미한다.

Fig. 3은 NBR/PVC 용융블렌드계 전 조성에서의 DSC thermogram을 조사하고 그 결과를 나타낸 것이다.

전 조성에서 하나의 T_g 를 보임으로서 상용성이 있는 계임을 알 수 있었다. 여기서 얻어진 각각의 T_g 값들을 이론 값인 Fox 식과 비교하여 Fig. 4에 나타내었다.

전체적으로 Fox식에 잘 따름을 알 수 있었다.

2. 가황특성

170°C 및 180°C에서 NBR단독계 및 NBR/PVC 블렌드계의 가황곡선을 Rheometer로부터 얻었고 이것을 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다.

각 시료가 보여주는 가황곡선의 유형은 평탄가황의 형태이다. 그리고, PVC의 함량이 증가할 수록 최대

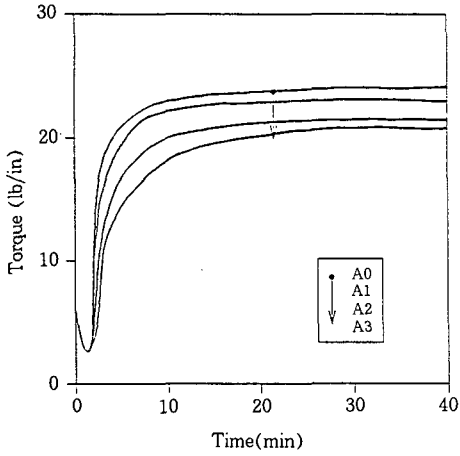


Fig. 3. Cure Characteristics of NBR/PVC Blend Systems at 170°C.

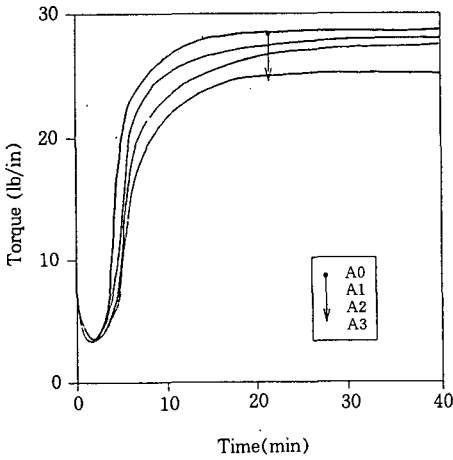


Fig. 4. Cure Characteristics of NBR/PVC Blend Systems at 180°C.

Table 3. T-point 90 of NBR/PVC Blend Systems

Recipe No.	Tpoint 90 (min)	
	at 170 °C	at 180 °C
A0	14'03	6'20
A1	15'54	8'18
A2	19'05	12'15
A3	22'24	14'47

torque가 감소하는 경향을 보이는데, 이는 상대적 가교밀도의 감소로 설명되어 질 수 있다.

Rheometer에서 기기적으로 계산된 170°C 및 180°C에서의 T-point 90을 Table 3에 나타내었다.

실제 공업적으로는 최대 torque의 90%가 되는 T-point 90을 최적가황시간으로 정한다. 이는 가황공정이 끝난 후에도 남아있는 열이력(thermal hysteresis)에 의해 가황이 진행되기 때문이다.

일반적으로 가황온도가 높은 경우에는 가황시간이 단축된다는 잇점은 있으나, 고무의 나쁜 열전도도로 인해 균일한 가황을 행할 수 없으며 이로인해 물성의 저하를 초래하게 된다.²⁹⁾ 또한 가황온도는 FVC의 열안정성에도 관여를 하는데 실제 180°C에서의 가황실험에서 PVC에 의한 시편의 변색을 관찰할 수 있었으며 이는 높은 가황온도가 PVC의 열안정성에 좋지않은 영향을 미친다는 것을 의미한다.

따라서 본 연구에서는 가황시간이 보다 긴 170°C에서 가황을 행하였으며 최적가황시간은 170°C에서 14분 3초인 것으로 나타났다.

3. 물리적 특성

3.1 경도

Fig. 5는 PVC의 함량에 따른 경도를 나타낸 것이다. PVC의 함량이 많아 질수록 경도가 증가하는 경향을

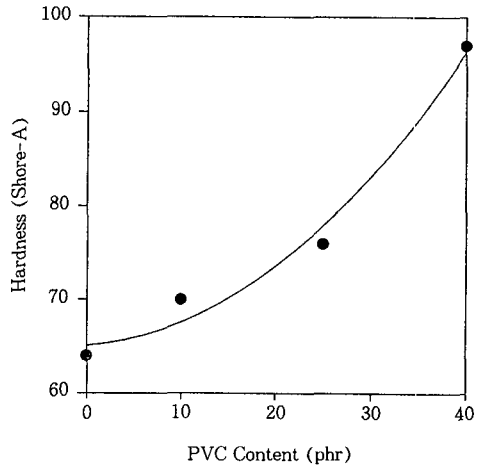


Fig. 5. Hardness of NBR/PVC Blend Systems.

보이고 있는데, 이는 딱딱한 PVC성분이 많아짐에 따라 계의 rigidity가 증가하기 때문으로 설명되어 질 수 있다.

3.2 내마모성 시험

마모에 의해 발생하는 energy분산의 형태는 고분자의 종류에 따라 크게 세가지로 나눌수 있다.³⁰⁾ 만약 고분자가 완벽한 plastic body일 경우, plastic deformation을 하게되며 micro-cutting에 의한 무계감소를 유발한다. 반면 고분자가 완벽한 elastic body라면 elastic deformation을 하게되어 완전히 복원한다. 고분자의 일반적 형태인 viscoelastic body인 경우, viscoelastic deformation을 하게되며 그 결과 tearing, cracking 또는 fatigue의 변형형태를 띄게 된다. 그러므로 고분자계에 있어서 그 계의 plasticity가 마모율에 영향을 미친다고 할 수 있으며, plasticity가 클수록 마모율(%)이 더욱 높게 나타날 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 6은 아크론형 마모시험기에서 측정한 PVC함량에 따른 마모율(%)을 나타내고 있다.

PVC함량에 따라 뚜렷한 경향성은 보이지 않고 있으나 NBR/PVC블렌드계가 NBR단독계에 비해 다소 높은 마모율을 보이고 있으며 이는 NBR단독계에 비

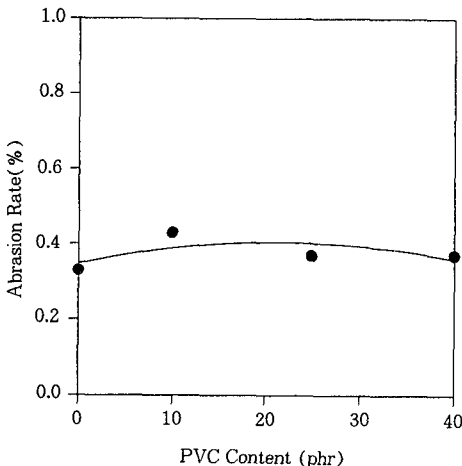


Fig. 6. *A*.brasion Rate of NBR/PVC Blend Systems.

해 NBR/PVC블렌드계의 plasticity가 높기 때문으로 설명되어 질 수 있다. 그러나 시험조건이 실제 공정조건보다 가혹한 환경임을 감안한다면 마모율의 차이가 극히 미약하다 할 수 있으며, 이는 실제 공정에서 NBR단독계대신 NBR/PVC블렌드계를 사용하여도 내마모성의 물성에는 큰 저하가 없음을 의미한다.

3.3 인장특성

인장시험은 가황고무의 물성을 평가하는 기초시험으로서 중요한 의미를 가진다. Instron에서 조사한 각 시료의 인장강도 및 신장률을 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Tensile Strength and Elongation of NBR/PVC Blend Systems

Recipe No.	Tensile Strength [MPa]	Elongation (%)
A0	336	375
A1	384	350
A2	362	125
A3	188	3

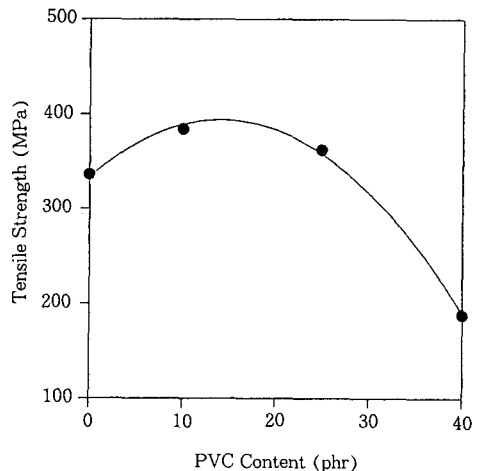


Fig. 7. Tensile Strength of NBR/PVC Blend Systems.

측정값은 4회 이상 시험한 값들을 평균하여 구하였으며 위의 표에서 나타난 인장강도를 PVC함량에 따라 Fig. 7에 도식화하였다.

인장강도의 곡선이 PVC함량에 따라 증가하다 다시

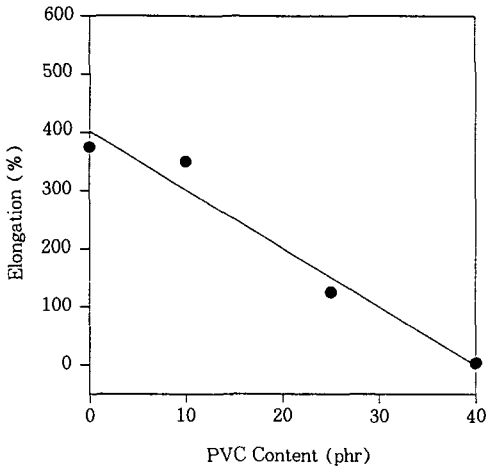


Fig. 8. Elongation of NBR/PVC Blend Systems.

감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이러한 원인은 PVC의 보강효과와 가교밀도효과(crosslink density effect)로 설명되어 질 수 있다. 즉, NBR/PVC블렌드계에서 PVC함량이 적을 때는 PVC의 보강효과로 인해 NBR단독계의 인장강도보다 큰 값을 가지나 PVC의 함량이 많아질 때 인장강도가 감소하는 이유는 가황곡선에서 설명되었던 것처럼 가교밀도가 감소하기 때문일 것이다.

Fig. 8에서는 PVC함량에 따른 신율을 나타내었다.

PVC의 함량이 증가함에 따라 신율이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 NBR에 비해 딱딱한 PVC성분이 많아짐에 따라 계 자체의 rigidity가 증가하기 때문으로 설명되어 질 수 있다.

4. 내 산 성

내산성 시험에서 산용액에 의한 무게변화의 발생원인에는 무게증가의 요인인 팽윤과 무게감소의 요인인 주쇄절단 및 첨가제유출이 있다. 무게감소 요인중에 주쇄의 절단은 고분자자체의 강도와 관련되어 있으며, 첨가제의 유출은 고분자-첨가제 간의 interacion과 관련되어 있다. 따라서 적용되는 산용액에 견딜 만큼 고분자 자체의 강도가 충분하다면 고분자-첨가제 간의 interacion정도가 무게 감소의 주요인이라고 할 수

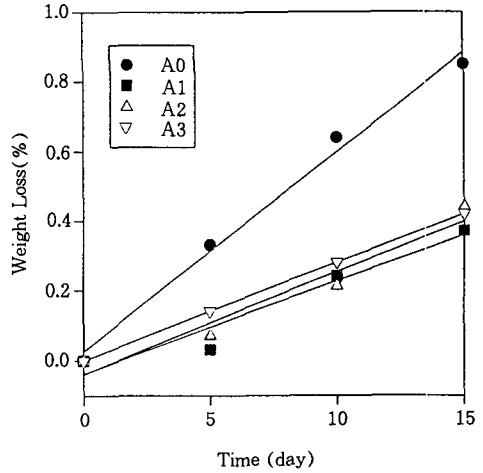


Fig. 9. Chemical Resistance of NBR/PVC Blend Systems in 18 wt. % HCl Aqueous Solution at 70°C.

있으며 설령 강도가 충분하지 못하다고 할 지라도 첨가제의 유출이 주쇄절단에 선행하여 발생한다 할 수 있다.

사실상 팽윤에 의한 무게증가와 주쇄절단 및 첨가제 유출에 의한 무게감소를 정확히 구분하는 것이 불가능하기 때문에 본 실험에서는 팽윤에 의한 무게증가요인을 최소화하기 위해 산용액에 방치한 시료를 꺼집어 낸 뒤 40°C에서 10 mmHg의 진공으로 5일동안 건조시켰다. 따라서 본 실험에서의 내산성 척도는 무게감소의 정도라 할 수 있다.

4.1 염산 수용액(18 wt. %)

Fig. 9는 내산성시험용 시편을 70°C의 18 wt. % 염산수용액에서 5, 10, 15일동안 방치한 후 각각의 무게감소를 시간에 따라 나타낸 것이다.

Table 5. Slope of Weight Loss for NBR/PVC Blend Systems; 18wt.% HCl Aqueous Solution at 70°C

Recipe No.	Slope of Wt. Loss
A0	0.0572
A1	0.0264
A2	0.0292
A3	0.0280

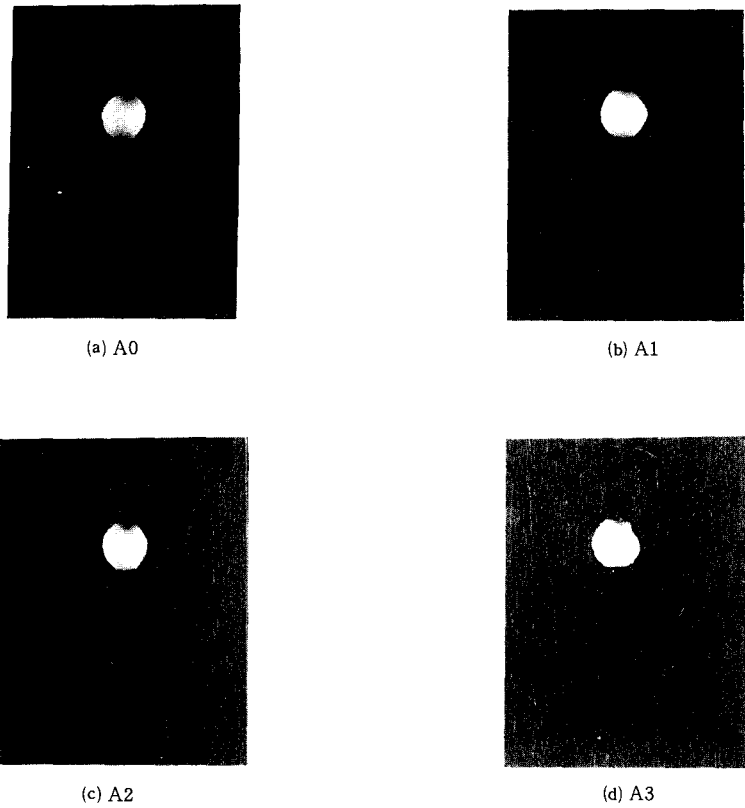


Fig. 10. Photographs of NBR/PVC Blend Systems in 18 wt. % HCl Aqueous Solution at 70°C after 15 days.

각 도표에서의 무게감소 기울기가 내산성의 정도를 나타낸다고 할 수 있으며 이것을 Table 5에 나타내었다.

위의 표에 나타난 결과에서, 모든 계가 그다지 크지 않은 무게감소 기울기를 보임을 알 수 있고 NBR/PVC블렌드계에 비해 NBR단독계의 무게감소 기울기가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 NBR단독계에 비해 NBR/PVC 블렌드계의 내산성이 더욱 우수함을 의미한다. 염산수용액에 의한 형태변형의 정도를 조사하기 위해 시편을 염산수용액에 담근 후 15일 지났을 때의 외부형태 모습을 Fig. 10에서 사진으로 나타내었다.

사진의 비교에서 모든 계가 염산에 의한 형태변형은

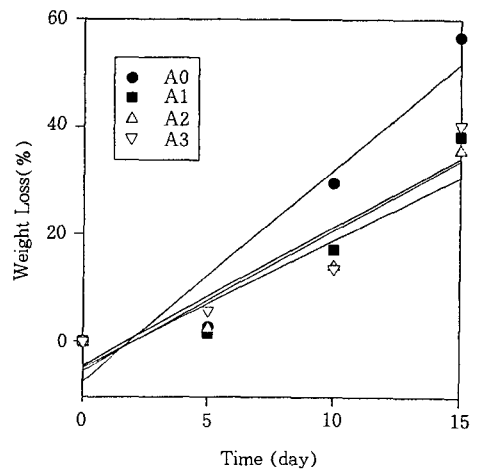


Fig. 11. Chemical Resistance of NBR/PVC Blend Systems in 5 wt. % HF/21 wt. % HNO₃ Aqueous Solution at 80°C.

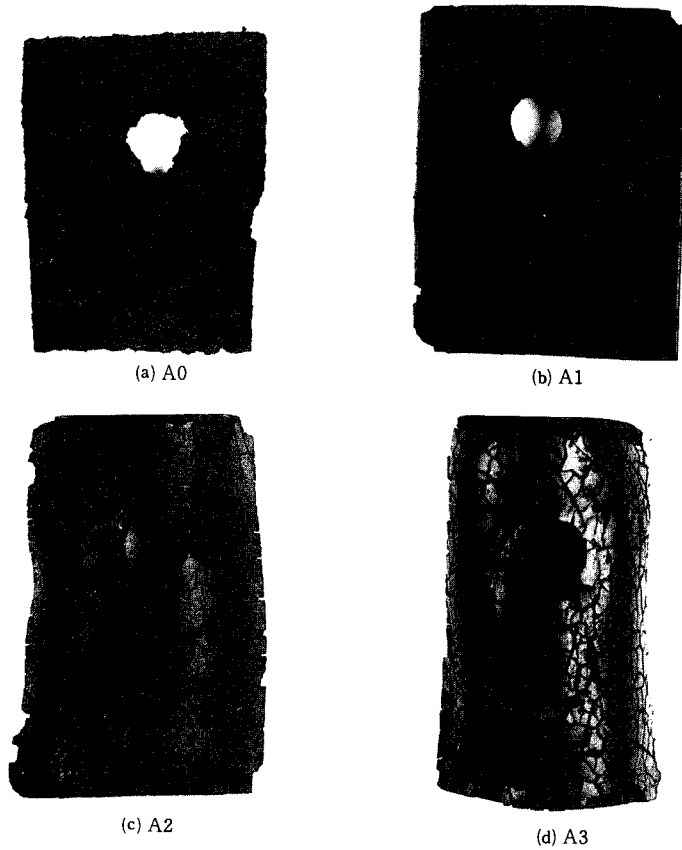


Fig. 12. Photographs of NBR/PVC Blend Systems in 5 wt. % HF/21 wt. % HNO₃ Aqueous solution at 80°C after 15 days.

크지 않음을 알 수 있으며, 5일과 10일 후의 형태변형사진은 나타내지 않았으나 같은 경향을 보여주고 있었다.

무게감소 기울기 및 형태변형 사진의 비교에서 염산 수용액에 대한 모든 계의 내산성은 좋다고 할 수 있으며, 무게감소가 발생하는 주요인은 주쇄의 절단이라기 보다는 첨가제의 유출때문인 것으로 예상할 수 있다. 또한 NBR/PVC블렌드계가 NBR단독계에 비해 무게감소의 기울기가 크지 않음을 첨가제를 끌어 당길 수 있는 극성기를 가진 PVC에 기인한 것으로 설명되어 질 수 있다.

4.2. 혼산용액(5 wt. % 불산/21 wt. % 질산)

Fig. 11은 80°C의 불산 및 질산 혼산용액에 시편을 방치한 후 5, 10, 15일이 지났을 때의 무게감소를 시

간에 따라 나타낸 것이다.

각 도표에서의 무게감소 기울기를 Table 6에 나타내었다.

위의 표에 나타난 결과를 볼 때, 질산 및 불산 혼산용액에서는 모든 계의 무게감소 기울기가 상당히 높음을 알 수 있으며 염산수용액의 내산성 시험결과와 마찬가지로 NBR/PVC블렌드계에 비해 NBR단독계의 무게감소 기울기가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 질산·불산혼산용액에 의한 형태변형의 정도를 조사하기 위해 시편을 혼산용액에 담근 후 15일이 지났을 때의 외부형태 모습을 Fig. 12에서 사진으로 나타내었다.

염산수용액에서의 내산성 시험결과와는 달리 모든

Table 6. Slope of Weight Loss for NBR/PVC Blend Systems; 5 wt. % HF/21 wt. % HNO₃ Aqueous Solution at 80°C

Recipe No.	Slope of Wt. Loss
A0	3.948
A1	2.618
A2	2.376
A3	2.588

계가 눈에 띄는 형태변형을 보여주고 있으며 5일과 10일이 지난후의 형태변형은 나타나지 않았으나 같은 경향을 보여 주었다. NBR단독계의 외부형태를 나타내는 Fig. 12의 (a)는 시편의 구부러짐은 적으나 주쇄절단이 가장 심각하게 발생하였으며 Fig. 11에서의 무게감소가 이를 증명한다. 반면 PVC의 함량이 증가할수록 시편의 구부러짐은 발생하지만 NBR단독계에 비해 보다 적은 무게감소량을 보임을 알 수 있다.

무게감소 기울기 및 형태변형 사진의 비교에서 무게감소의 주요인이 주쇄절단에 의한 것이며, 모든 계의 질산 및 불산 혼산용액에 대한 내산성은 그다지 좋지 않음을 알 수 있었다. 그러나 앞에서 언급한 대로 질산 및 불산 혼산용액에 대한 내산성도 NBR단독계에 비해 NBR/PVC 블렌드계가 더 우수한 것으로 나타났다.

IV. 결 론

본 연구에서는 기존에 사용되어져 왔던 고무물의 재질인 NBR단독계의 물성을 개질할 목적으로 PVC를 변량 배합하여 몇가지의 NBR/PVC블렌드계를 만들었다. 그리고 DSC를 통한 열분석, rheometer를 이용한 가황특성 및 여러가지 물리적 특성시험을 통해서 NBR단독계와 NBR/PVC블렌드계의 물리적 특성을 비교 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

DSC에서 얻은 Tg곡선에서 NBR/PVC블렌드계가 뛰어난 상용성을 가진 계임을 확인할 수 있었다. Rheometer에서 나타난 가황곡선의 유형은 평탄곡선이었고, PVC의 함량이 증가할수록 최대 torque가 감소하

는 경향을 보였다. 경도는 PVC함량과 비례관계를 보였고 신장률은 반비례의 관계를 보였다. 내마모성에 있어서 NBR/PVC블렌드계를 사용할 경우, 다소 높은 마모율을 나타내고 있으나 물성저하의 변화폭은 그다지 크지 않았다. 인장강도는 PVC의 함량에 따라 증가하다 다시 감소하는 경향을 보였다. 무게감소의 기울기 및 형태변형의 사진을 비교한 내산성 시험의 결과에서 NBR단독계에 비해 NBR/PVC블렌드계의 내산성이 우수함을 알 수 있었다. 그리고 모든 계가 염산수용액에 대한 내산성은 좋았으나 질산·불산 혼산용액에서는 좋지 않았다. 이는 NBR계의 고무물이 질산·불산 혼산용액의 적용에는 어렵다는 것을 의미하며 이에 관한 연구는 현재 진행중에 있다.

(본 연구는 1994년도 산학협동재단 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다.)

참 고 문 헌

1. G. A. Zakrzewski, *Polymer*, **14**, 347 (1973)
2. K. E. George, R. Joseph, D. Joseph Francis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2867 (1986)
3. K. E. George, R. Joseph, D. Joseph Francis, and K. T. Thomas, *Polym. Eng. Sci. c*, **27**, 1137 (1987)
4. O. Olabisi, L. M. Robenson and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1992, p.206-210
5. S. Halim Hanid, Mohamed B. Amin, Ali G. Maadhah, "Handbook of Polymer Degradation", New York, 1992, p.95
6. Kenzo Fukumori, Norio Sato and Toshio Kurauchi, *Rubber Chem. and Technol.*, **64**, 522 (1990)
7. N. Nakjima and J. L. Liu, *Rubber Chem. and Technol.*, **65**, 453 (1990)
8. Carl B. Wang and Stuart L Cooper, *J. Polym.*

- Sci, Polym. Phys. Ed*, **21**, 11 (1983)
9. S. K. De, A. Bhowmick, "Thermoplastic Elastomers form Rubber-Plastic Blends", Ellis Horwood Limited, 1990, p.198
 10. Robert F. Ohm, "The Vanderbilt Rubber Handbook", 13th Ed., R. T. Vanderbilt Compony, Inc., p.166 (1990)
 11. "精密重合", 日本화학회 편, (1993)
 12. George Odian, "Principles of Polymerization", 2nd Ed., (1981)
 13. 안태완, "고분자 화학", 문운당, 서울, (1992)
 14. D. R. Paul, J. W. Barlow and H. Keskkula, *Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.*, 2nd Ed., (1985)
 15. R. D. Deanin and C. W. Chu, *J. Elas. Plast.*, **18**, 42 (1986)
 16. D. C. Deeds and J. R. Martin, *Rubber Plast. Age*, **69**, 1053 (1968)
 17. L. Nass, C. A. Heiberger, "Encyclopedia of PVC", 2nd Ed., vol. 1, (1985) p.636-637
 18. L. Nass, C. A. Heiberger, "Encyclopedia of PVC", 2nd Ed., vol. 2, (1985) p.528-529
 19. R. A. Reznikova, A. D. Zaiionchkovskii and S. S. Voyutsky, *Zh. Tekh Fiz.* **25**, 1045 (1955)
 20. H. Wolff, *Plaste Kaut.* **4**, 244 (1957)
 21. K. Kukumori, Norio Sato and Toshio Kurauchi, *Rubber Chem. and Technol.*, **64**, 522 (1990)
 22. R. Gachter and H. Muller, "Plastics Additives Handbook", Carl Hanser, 1990, p.811
 23. "Rheology & 열분석", (주) 코오롱 기술연구소 편
 24. ASTM D2084-75; Tentative Methods for Measurement of Curing Characteristics with the Oscillating Disk Cure Meter.
 25. SRIS 3102-1977; Measurement of Curing Characteristics with Cure Meter.
 26. 박건록, 유종선, 최세영, *한국고무학회지*, **29**, 21 (1994)
 27. KS M 6518; 가황고무 물리시험방법.
 28. 이충기, *Lucky Polymer Technology*, **23**, 24 (1992)
 29. "기초고무기술", 한국고무학회 편 (1983)
 30. John Wiley & Sons., "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", 2nd Ed., vol 1 (1985)