

Transoctylene rubber(TOR)의 첨가가 NR/isotactic PP 블렌드의 물성에 미치는 영향

장영욱[†]·양영철·나창운*
한양대학교 화학공학과, *전북대학교 고분자공학과
(2001년 8월 3일 접수)

Effect of Transoctylene Rubber(TOR) on the Properties of Natural Rubber/isotactic Polypropylene Blends

Young-Wook Chang[†], Yungchul Yang, and Changwoon Nah*

Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791

*Dept. of Polymer Science and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756

(Received August 3, 2001)

요약 : 고무상으로 천연고무(NR)와 *trans*-octylene rubber(TOR)를 플라스틱상으로는 isotactic 폴리프로필렌(*iPP*)을 고무:플라스틱이 70:30(wt/wt)이 되도록 내부혼합기에서 용융혼합하고, 동적가황시킴으로써 열가소성탄성체를 제조하였으며, 고무상의 TOR 함량에 따른 기계적물성, 동적점탄성물성 및 열적특성의 변화에 관하여 UTM, DMA, TGA 등을 이용하여 조사하였다. 고무상에 TOR이 첨가됨으로써 모듈러스, 인장강도 및 신율등의 인장물성의 증가, 영구압축줄음률의 감소, 경도의 증가를 가져왔으며, 또한, 동적특성 및 열적안정성도 함께 향상시킬 수 있음을 알았다. 이와같은 물성의 증가는 TOR이 천연고무에 첨가됨으로써 고무상의 가교밀도를 증가시키고, 고무상의 용융점도를 낮춤으로써 고무와 *iPP*와의 혼화성을 증대시키기 때문이라고 판단되었다.

ABSTRACT : Thermoplastic elastomers based on dynamically vulcanized NR/TOR/PP (rubber/PP=70/30) blends were prepared in a Haake banbury mixer. Effect of TOR content on the mechanical, dynamic mechanical and thermal stability of the rubber/plastic blends was characterized by UTM, DMTA, and TGA. On the addition of *trans*-polyoctylene rubber(TOR) to the rubber phase, there was a decrease in compression set and increase in tensile properties, hardness and dynamic properties as well as thermal stability of the elastomeric blends. Improvements in the properties were believed to be due to an increase in crosslink density of the rubber phase and increase in homogeneity of the blends.

Keywords : thermoplastic elastomers, NR/PP blends, *trans*-polyoctylene rubber(TOR), mechanical properties, dynamic properties, thermal stability.

I. 서 론

열가소성탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 열가소성플라스틱이 갖는 용융가공성을 가지면서 고무의 유연함과 탄성을 함께 갖는 소재로써 각종

자동차부품 및 호오스, 튜브, 개스킷, 수송용 벨트 등의 응용분야에서 기존의 가교고무나 소프트한 플라스틱을 대체하고 있으며 새로운 용도개발이 급속히 이루어지고 있다. 이중, 고무와 폴리올레핀과의 블렌드로부터 얻어지는 열가소성탄성체는 블록공중합체의 열가소성탄성체와 같은 중합공정이

[†]대표저자(e-mail : ywchang@hanyang.ac.kr)

필요없이 NR, NBR, EPDM, IIR, ACM 등의 고무와 HDPE, LDPE, isotactic PP, Nylon 등의 결정성 열가소성수지를 다양하게 조합함으로써 제조할 수 있다. 이러한 블렌드계 TPE는 고무와 플라스틱을 용융혼합하는 과정에서 고무에 대한 가교제를 투입하여 고무상이 충분히 가교될 때까지 혼합시키는 동적가황법을 통하여 제조될 수 있으며, 혼합과정에서 가교된 고무입자가 열가소성플라스틱 연속상에 수 μm 크기로 분산됨으로써, 분산상인 고무가 황체와 같은 유연성, 탄성등의 기본적 특성을 가지며, 연속상인 플라스틱의 용융온도 이상에서 사출성형, 압출성형 등의 연속용융가공이 가능하게 된다.¹

한편, 블렌드계 열가소성 탄성체의 물성에 영향을 주는 인자로는 블렌드의 조성, 분산된 고무입자의 크기, 고무상의 가교밀도 및 가교구조, 연속상인 플라스틱의 결정화도 등을 들 수 있다. 일반적으로 분산된 고무입자의 크기가 작을수록, 고무입자의 가교도가 클수록 인장강도, 파단신율, 영구변형률 등의 제반물성이 증가된다. 따라서, 우수한 물성을 갖는 TPE를 얻기 위해서는 고무와 플라스틱간의 상용성을 향상시켜 미세모폴로지를 갖도록 해야하며, 용융혼합 중 고무의 가교도를 효과적으로 높일 수 있는 가교시스템의 도입이 요구된다.^{2,3}

동적가황법으로 제조된 천연고무와 폴리올레핀과의 블렌드는 일명 열가소성 천연고무(thermoplastic natural rubber, TPNR)라 하여 많은 연구가 이루어져 왔다.^{5,6} 최근 De등과 Bhowmick등은 이러한 블렌드에 제3성분으로써 염소화폴리에틸렌, EPDM, ENR와 같은 고무등을 첨가함으로써 물성을 향상시킬 수 있으며, 이는 이러한 고무들이 NR과 폴리올레핀의 계면상호작용을 증가시키기 때문이라고 보고하였다.⁷⁻¹¹ 또한, Ahmad등은 카르복실기를 갖는 액상천연고무(LNR)의 첨가가 PP/NR 블렌드에 미치는 영향을 조사하였으며, LNR이 첨가됨으로써 고무상의 가교밀도가 증가하며, 최종 블렌드의 인장물성, 경도 등이 증가된다고 보고한 바 있다.¹²

본 연구에서는 NR/PP 블렌드에 있어 *trans*-polyoctylene 고무(TOR)의 첨가영향을 조사하고자 하였

다. TOR은 용융온도가 50°C 정도인 거대고리구조를 함유하는 반결정성수지로서 대부분의 고무와 상용성을 가지면서 적당량 첨가하였을 때, 고무의 용융점도를 낮추며 고무의 열화를 억제하고, 압출특성을 향상시키는 가공조제로 사용되는 특수고무이다. 또한, 고무에 혼합된 TOR은 사슬구조의 불포화기로 인해 가황반응에도 참여할 수 있기에 가교구조의 일부가 되어 최종 고무가교물의 특성을 향상시키기도 한다. Chattaraj등은 천연고무, SBR등의 디엔고무에 TOR을 첨가함으로써 이들 고무의 가황특성, 가공특성, 내마모성, 동적특성 및 내열성등을 향상시킬 수 있다고 보고한 바 있다.^{13,14} 본 연구에서는 천연고무에 TOR을 첨가시킨 혼합고무와 폴리프로필렌의 블렌드로부터 열가소성탄성체를 제조하고, TOR의 첨가에 따른 제반물성의 변화를 조사하고자 하였다.

II. 실험

1. 재료 및 블렌드제조방법

실험에 사용된 재료의 특성과 체원을 Table 1에 나타내었다. 블렌드는 내용적이 300 mL인 내부혼합기(Banbury internal mixer, HAAKE PolyLab 3000)를 이용하여 제조하였다. PP를 먼저 200°C에서 약 1분동안 용융시킨 후 미리 준비된 NR/TOR의 혼합물을 첨가하여 토오크가 일정한 값을 보일 때까지 2분정도 혼합한 후 가교제를 한꺼번에 투입하여 약 3분간 더 혼합하여 동적가황된 고무/플라스틱 블렌드를 제조하였다. 이때, 전체고무와 플라스틱의 혼합비는 고무:플라스틱=70:30으로 하였다. 고무를 가교시키기 위한 가교제의 처방은 전체 고무

Table 1. Materials Used for the Study

| | | |
|-----|---|------------------|
| NR | SMR-CV60, ML ₁₊₄ @100°C=60 | Mardec, Malaysia |
| iPP | MI=11.0 | Samsung Chem. |
| TOR | Vestenamer 8012, ML ₁₊₄ @100°C =<10 M.W. = 100K, trans-content = 80% T _m = 51°C, T _g = -65°C Crystallinity @ 23°C = 27% | HÜLS |

양 대비 zinc oxide 5.0 phr, stearic acid 2.0 phr, N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide(CBS) 2.0 phr, tetramethylthiuramdisulfide(TMTD) 2.5 phr, sulfur 0.3 phr로 하였다. 동적가교된 블렌드와의 비교를 위하여 동일한 조성의 단순 블렌드를 함께 제조하였다.

2. 물리적특성 조사

제조된 블렌드는 hot press(Carver-2518)를 이용하여 180 ℃에서 약 5분간 가압하여 두께 1.2 mm 정도의 sheet 형태로 제조하였다. 인장실험용 시편은 ASTM D412 규격에 따라서 dumbbell 모양으로 제조하였으며, 인장실험은 만능시험기(United Co., Model STM-10E)를 사용하여 상온에서 100 mm/min의 crosshead 속도로 7회 실험을 실시한 후 평균값을 취하였다. 시편의 경도는 두께 3 mm의 시료를 제조하여 쇼와A 타입의 경도계(Zwick Model)를 이용하여 상온에서 측정하였다. 또한, 영구압축줄음률은 디스크형의 시편을 23 ℃에서 72시간 압축시킨 후 두께변화를 측정함으로써 결정하였다.

동적기계적물성은 dynamic mechanical analyzer (TA Instrument DMA 2980)를 이용하여 tension mode에서 측정하였다. 이때 시편의 변형 크기(strain amplitude)는 0.1 % 였고, 진동수는 10 Hz 로 하였으며, 승온속도를 2 ℃/min 로하여 -100 ℃~60 ℃까지의 구간에서 저장탄성을 및 tan δ의 변화를 측정하였다.

블렌드의 열적안정성은 TGA(Shimadzu TGA)를

이용하여 질소분위기하에서 10 ℃/min의 승온속도로 측정하여, 온도에 따른 무게 감량변화를 측정함으로써 분석하였다.

블렌드에 있어 고무상의 가교밀도는 팽윤실험을 통한 겔함량을 구함으로써 결정하였다. 약 0.3~0.5 g의 고무시편의 무게(w_0)를 측정 후 톨루엔에 넣어 평형상태에 이르도록 1주일 동안 팽윤시킨 후, 충분히 건조시킨 시료무게(w_1)를 측정함으로써 겔 퍼센트($100 \times w_1/w_0$)를 구하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

고무상(NR/TOR)의 TOR 함량변화에 따른 고무/플라스틱 단순블렌드와 동일한 조성의 동적가교된 블렌드의 응력-변형 곡선을 Figure 1과 Figure 2에 각각 나타내었다. 단순블렌드에서와 고무상을 혼합 중 가교시킨 동적가교블렌드에서 모두 고무상에 TOR이 첨가됨에 따라 동일한 변형을 일으키는데 필요한 응력은 점차 증가됨을 알 수 있으며, 적당량의 TOR이 첨가됨으로써 인장강도와 파단신율을 또한 증가됨을 알 수 있다. Figure 3~Figure 5에는 고무상내의 TOR 함량에 따른 인장강도, 파단신율 및 100% 모듈러스 값의 변화를 나타내었다. 동적가교에 의해 제조된 블렌드가 단순블렌드에 비해 더 큰 인장강도 값을 보이는 것을 알 수 있다. 이는, 이와같은 고무/플라스틱 블렌드에서 일반적으로 관찰되는 현상으로써 용융혼합 중 가교된 고무가 기

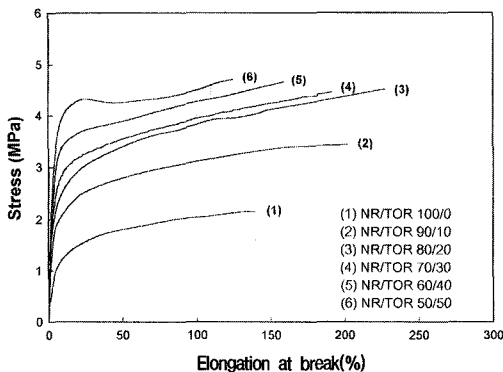


Figure 1. Stress-strain curves for simple NR/TOR/iPP blends.

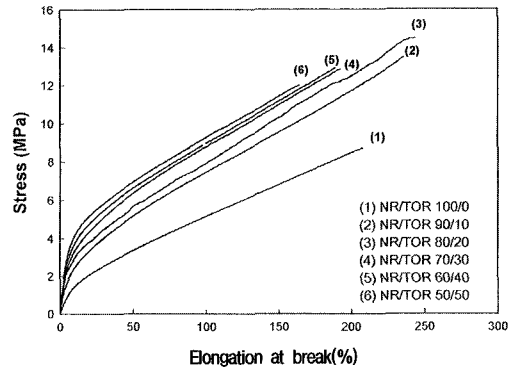


Figure 2. Stress-strain curves for dynamically vulcanized NR/TOR/iPP blends.

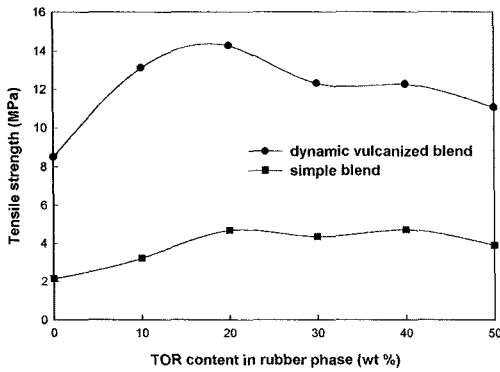


Figure 3. Variation of tensile strength with TOR content in rubber phase for NR/TOR/iPP blends.

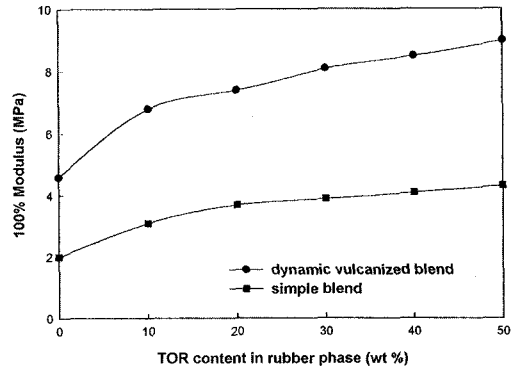


Figure 5. Variation of 100% modulus with TOR content in rubber phase for NR/TOR/iPP blends.

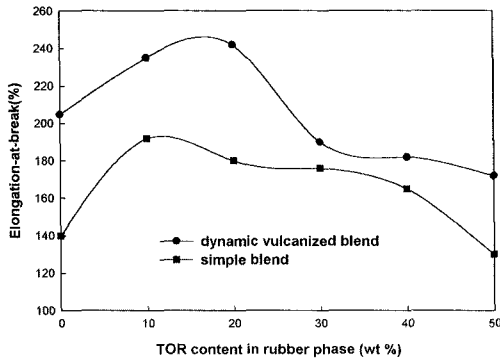


Figure 4. Variation of tensile strain with TOR content in rubber phase for NR/TOR/iPP blends.

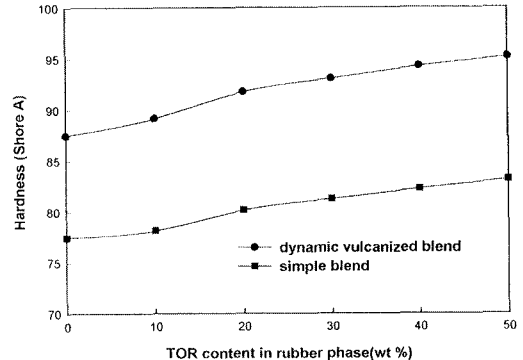


Figure 6. Variation of hardness with TOR content in rubber phase for dynamically vulcanized NR/TOR/iPP blends.

계적응력에 의해 작게 분쇄되어 플라스틱 연속상에 효과적으로 분산되기 때문이다. 한편, 단순블렌드와 동적가황된 블렌드의 경우 모두 인장강도와 파단신율은 고무상의 TOR의 함량에 따라 증가되었으며, TOR의 함량이 어느 이상에서는 다시 감소하게 되며, 100% 모듈러스는 TOR 함량에 따라 증가되는 것을 볼 수 있다. Figure 6에는 쇼와경도계로 측정된 블렌드의 경도를 고무상의 TOR 함량에 대하여 나타내었다. TOR의 함량이 증가됨에 따라 경도가 증가되어, 100% 모듈러스의 증가경향과 유사함을 알 수 있었다. 하지만, TOR의 첨가로 인한 이들 물성의 증가효과는 단순블렌드에서보다 동적가황된 블렌드에서 더욱 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

단순블렌드에서 TOR의 첨가로 인한 물성증가는 고무상에 TOR이 첨가됨으로써 고무/플라스틱 블렌

드에서의 모폴로지가 미세해지기 때문이라고 추측되었다. 즉, TOR이 천연고무에 첨가되어 천연고무의 용융점도를 저하시키며, 이는 고무/플라스틱간의 용융점도차이를 감소시켜 이로 인해 고무와 플라스틱간의 용융혼합이 보다 용이해짐으로써, 결과적으로 모폴로지의 미세화를 유도하였을 것으로 추측할 수 있다. Chang등은 NR/EPDM, NBR/EPDM 고무블렌드에서 TOR을 첨가함으로써 두 고무간의 혼화성 향상을 관찰한 바 있으며, 이는 TOR이 첨가됨으로써 고무상의 용융점도가 감소되기 때문이라고 보고하였다.^{15,16} 한편, Chattaraj등은 TOR을 열화가 쉽게 일어날 수 있는 불포화고무인 NR에 첨가함으로써 용융가공중에 발생하는 고온열화를 억제할 수 있다고 보고하였는데,¹⁴ 이와같은 현상도 결국은 TOR이 첨가된 NR의 용융점도감소에 기인

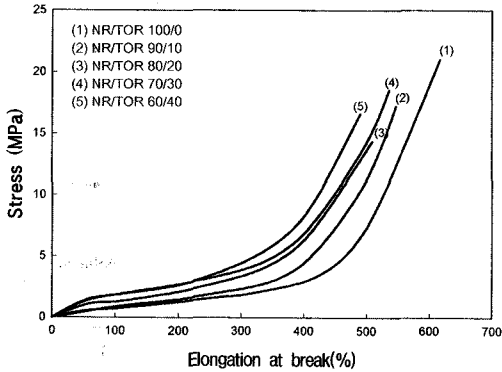


Figure 7. Stress-strain curves for NR/TOR rubber blends.

하는 것으로 판단되며, 천연고무의 고온열화가 억제됨으로써 고무/플라스틱 블렌드의 물성향상에 기여할 수 있을 것이라 생각된다.

한편, 동적가황시킨 블렌드에서의 TOR의 첨가에 의한 물성증가 원인을 알아보기 위하여 고무/플라스틱 블렌드시 사용된 배합처방과 동일하게 준비되어 가교시킨 NR/TOR 고무 블렌드를 제조하였으며, 이 블렌드의 응력-변형 거동을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. TOR의 함량이 증가함에 따라 모듈러스가 증가되며, 파단신율은 점차로 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 이와같은 모듈러스 증가는 Chattaraj 등의 연구결과와 일치하는 것으로 이러한 원인으로서는 TOR이 NR에 첨가함으로써 가황반응 중 발생하는 NR의 reversion 현상을 감소시킴으로써 가교밀도를 증가시킬 수 있다고 보고한 바 있다.¹⁴ Table 2에는 NR/TOR/iPP 블렌드에서 고무상의 겔함량을 측정할 결과를 나타내었는데, TOR 함량이 증가됨에 따라 가교밀도가 증가됨을 확인할 수 있다. 한편, NR/iPP 고무블렌드에서는 TOR 함량이 증가될수록, 모듈러스는 증가되고, 파단신율은 감소되는 반면, 동적가황법으로 제조된 NR/TOR/iPP 블렌드에서 TOR이 첨가됨으로써 모듈러스 증가와 함께 파단신율도 함께 증가되는 것을 볼 수 있었다.

한편, TOR이 첨가된 천연고무와 iPP 간의 특정 상호작용이 존재하는지 여부를 확인하기 위하여 NR/TOR 고무블렌드의 배합물을 플라스틱 기재위에서 가황시켜 접착시편을 제조하고, T-peel test로 부

Table 2. Gel Content of Rubber Phase in the NR/TOR/iPP Blends

| Content of TOR in rubber phase | gel content (%) |
|--------------------------------|-----------------|
| 0 | 92.2 |
| 10 | 93.5 |
| 20 | 94.7 |
| 30 | 95.2 |
| 40 | 95.9 |
| 50 | 96.3 |

터 계면접착력을 측정하여 보았다. 그러나, TOR이 첨가되어도 이들 측정치에는 아무런 변화가 관찰되지 않았으며, 계면접착력은 측정할 수 없을 정도로 낮아 특정상호작용은 존재하지 않는 것으로 판단되었다. 또한, 제조된 모든 블렌드에서 DSC를 이용하여 iPP의 결정화도를 측정해본 결과, TOR의 첨가유무에 관계없이 일정한 값을 보이는 것을 알 수 있었다. 이로 미루어, TOR이 NR에 첨가되더라도 고무와 플라스틱간의 계면상호작용의 향상에 어떤 역할도 하지 않는 것을 다시 확인할 수 있었다.

Figure 8에는 TOR 첨가량이 서로 다른 고무/플라스틱(70/30) 블렌드에 대해 -100 °C에서 100 °C까지의 범위에서의 반복적인 인장력을 가하였을 때의 저장탄성률(E')과 tan δ의 변화를 나타내었다. NR/PP 블렌드에 있어 -60 °C와 12 °C에서 고무상과 플라스틱상에 해당되는 두 개의 유리전이온도가 관찰되었으며, 이로부터 NR과 PP가 상분리된 구조를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한, TOR이 첨가된 경우에도 유리전이온도의 위치는 그대로 유지되는 것으로 보아, 앞서 서술한 바와 같이 TOR이 구성 고분자사이의 계면에서 상호침투나 화학적결합을 야기하는 특정상호작용을 유도하지는 않은 것을 다시 확인할 수 있다. 하지만, TOR이 첨가됨에 따라, 저장탄성률은 점차로 증가하였으며, 고무상의 tan δ_{max} 값은 점차로 감소되었다. 이와 같은 현상은 TOR이 고무상에 첨가됨으로써 고무상의 탄성이 증가되기 때문이라고 생각할 수 있다. Figure 9에는 고무상의 TOR 함량에 따른 영구압축률의 변화를 나타내었다. TOR이 첨가됨으로써 영구

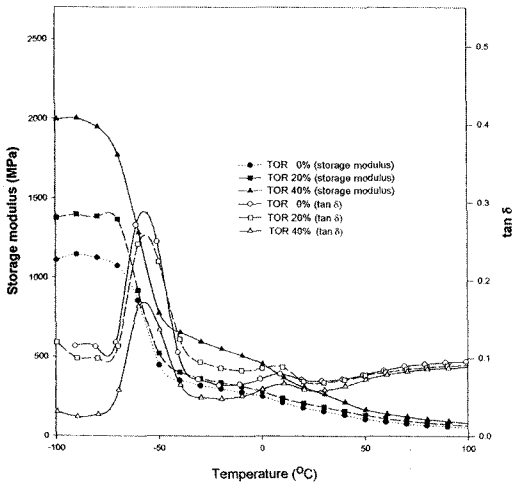


Figure 8. Variation of storage modulus(E') and loss tangent($\tan \delta$) with TOR content in rubber phase for dynamically vulcanized NR/TOR/iPP blends.

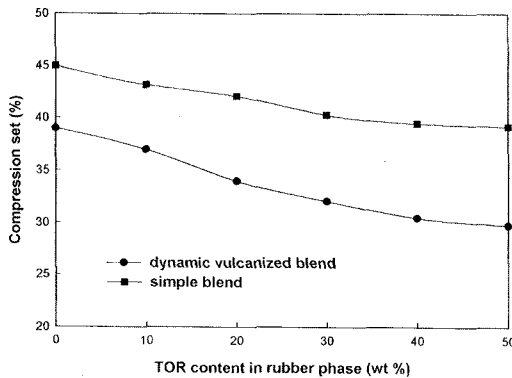


Figure 9. Variation of compression set with TOR content in rubber phase for dynamically vulcanized NR/TOR/iPP blends.

압축줄음률은 점차 감소되어 탄성이 증가된 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과로부터 동적가황된 블렌드에서의 물성증가는 고무/플라스틱 블렌드의 혼화성 향상 뿐 아니라, TOR이 첨가된 고무상의 가교밀도 증가가 주요 원인 것으로 판단된다. 또한, 고리구조를 갖는 TOR이 가교구조의 일부가 되면 상대적으로 가교구조내에 사슬말단이 감소될 수 있으며, 또한, TOR이 고온가공 중 NR의 열화를 억제함으로써 고무의 사슬연힘 정도가 전체적으로 증가하게 되므로 고무상의 탄성이 증가하게 된다고 생각된다.

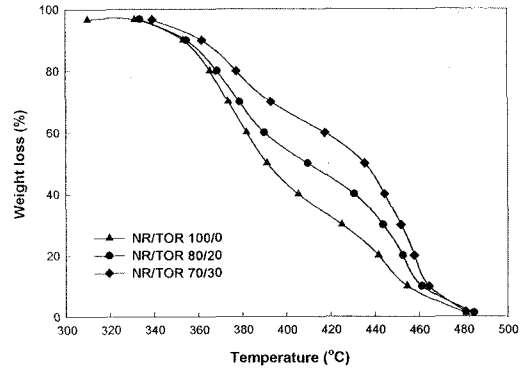


Figure 10. TGA thermogram for dynamically vulcanized NR/TOR/iPP blends.

동적가황법으로 제조된 블렌드의 열적안정성을 TGA를 이용하여 조사한 결과를 Figure 10에 나타내었다. TOR의 첨가량이 증가할수록 블렌드의 열분해개시온도가 증가되며, 열분해속도가 감소되어 열적안정성이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 TOR이 첨가됨으로써 고무/플라스틱 블렌드에서의 고무상의 크기가 미세해지고, 고무상의 가교밀도가 증가되었기 때문인 것으로 판단되었다.¹⁷

IV. 결 론

이와같은 결과로부터 동적가황법에 의한 NR/iPP 블렌드계 열가소성탄성체를 제조함에 있어 TOR을 고무상에 첨가함으로써 블렌드의 모듈러스, 파단신율, 인장강도, 경도를 동시에 증가시킬 수 있을 뿐 아니라 동적특성향상, 영구압축줄음을 감소 및 열적안정성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이와같은 물성의 증가는 TOR이 첨가됨으로써 고무/플라스틱 블렌드의 모폴로지가 미세해지며, 고무상의 가교밀도가 증가되기 때문이라고 판단되었다.

참고 문헌

1. A. K. Bhowmick and S. K. De, "Thermoplastic elastomers from rubber-plastic blends", Ellis Horwood, New York, 1990.
2. E. N. Kresge, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 469 (1991).

3. S. Abdou-Sabet, R. C. Puydak, and C. P. Rader, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 476 (1996).
4. D. J. Elliot and A. J. Tinker, "Natural rubber science and technology" ed. by A. D. Roberts, Oxford Univ. Press, Oxford, New York, 1988.
5. D. J. Elliot, *NR Technol.*, **12(3)**, 59 (1981).
6. A. J. Tinker, R. D. Icenogle, and I. Whittle, *Rubber World*, **199(6)**, 25 (1989).
7. B. Kuriakose, S. K. De, B. R. Sivaramkrishnan, and S. K. Athithan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5509 (1986).
8. S. Akhtar, P. P. De, and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5123 (1986).
9. N. Choudhury, T. K. Chaki, A. Dutta, and A. K. Bhowmick, *Polymer*, **30**, 2047 (1989).
10. N. R. Choudhury and A. K. Bhowmick, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2187 (1988).
11. N. R. Choudhury and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1091 (1989).
12. S. Ahmad, I. Abdullah, C. S. Sulaiman, S. Kohjiya, and J. R. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1357 (1994).
13. P. P. Chattaraj, A. K. Kalidaha, R. Mukhopadhyay, and D. K. Tripathy, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5228 (1995).
14. P. P. Chattaraj, R. Mukhopadhyay, and D. K. Tripathy, *J. Elast. Plast.*, **26**, 74 (1994).
15. Y. W. Chang, Y. S. Shin, H. Chun, and C. Nah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 749 (1999).
16. Y. W. Chang and Y. S. Shin, *Elastomer*, **35**, 149 (2000).
17. S. George, K. T. Varughese, and S. Thomas, *Polymer*, **41**, 5485 (2000).