

NR/CR 라텍스 블렌드 필름의 제조 및 물리적 특성

김 공 수 · 박 준 하 · 엄 주 송

충북대학교 공과대학 공업화학과
(1996년 2월 29일 접수, 1996년 5월 31일 채택)

Preparation and Physical Properties of Blend Films of Natural Rubber and Chloroprene Rubber Latex

Kong Soo Kim, Jun Ha Park, and Ju Song Eum

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheong Ju 360-763, Korea
(Received February 29, 1996, Accepted May 31, 1996)

요 약 : 천연고무 라텍스(NRL)와 각종 첨가제를 배합 숙성하여 NR 필름을 제조하였고, 클로로프렌고무 라텍스(CRL)를 일정한 비율로 블렌드하여 NR/CR 필름을 제조하였다. 이들 필름의 전가류 시간에 따른 팽윤도와 기계적 성질의 변화를 측정하고, 팽윤도 80~85%, 전가류 시간 48~60hrs등에서 가장 우수하였고, CRL의 블렌드 비율이 증가함에 따라 인장강도는 감소하고 신장율은 증가하는 경향을 나타내었다. 제조공정을 달리하여 제조한 시편의 기계적특성을 비교한 결과, 1회 디핑법을 사용한 NR/CR 필름의 인장강도, 인열강도는 2회 디핑한 NR-d-CR 필름보다 더 우수하였다. 이들 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 결과, CRL의 블렌드 비율이 증가할수록 필름 표면의 벌크한 집합체가 증가되는 것으로 보아 상분리가 일어났음을 관찰할 수 있었다.

Abstract: The NR films were prepared with mixing of natural rubber latex(NRL) with various additives, and NR/CR films were prepared by blend ratio of chloroprene rubber latex(CRL). The swelling degree and the mechanical properties of these films were measured according to the precure time.

As a result, optimum condition were showed the swelling degree : 80~85%, precure time : 48~60hrs., and tensile strength was reduced but elongation was increased as increasing the blend ratio of CRL.

On the mechanical properties of films prepared by different dipping process in these optimum condition, the tensile strength and tear strength of NR/CR films by one dipping process are better than NR-d-CR films by two dipping process. The surface of these films were observed with scanning electron microscopy(SEM). It was found that phase separation was occurred as increasing the blend ratio of CRL.

1. 서 론

디핑법에 의한 의료용 고무 제품의 제조 방법은 공정의 자동화로 여러 단계를 거쳐 제품이 생산되고 있고, 이에 따른 각각의 공정은 다양한 조건의 변화와 배합 라텍스의 조성을 달리 함으로써 제품의 물성을

향상시킬 수 있다[1, 2].

종래, 의료용 기구 및 장갑의 제조 방법은 착용 감각을 좋게 하기 위하여 숙성 라텍스를 한번 디핑하여 두께를 얇게 하는 것이 일반적인 공정이다[3]. 이렇게 제조된 제품의 물성은 인장강도, 신장율, 모듈러스 및 인열강도 등의 물리적특성이 제품의 질을 결정한다.

1954년 Bloomfield는 천연고무의 특성을 유지하면서 인장강도 및 신장율을 등의 기계적 특성을 개선하기 위하여 NRL에 비닐계 모노머의 공중합 반응에 대한 연구를 보고하였고[4], 1984년 Gorton은 NRL에 methyl methacrylate가 그래프트 공중합된 라텍스를 블렌드하여 인장강도와 인열강도를 향상시킨 연구를 발표하였다[1, 5]. 이와 같이 합성고무 라텍스를 블렌드하여 기계적 물성을 개질하려는 연구가 공업적으로 많이 이루어지고 있다[6~8]. 또한 기계적 강도를 유지하면서도 유연성과 신장율을 증가시켜 의료 기구를 장시간 조작할 경우 피로감을 줄이기 위한 연구로 기존의 배합 라텍스에 파라핀계 연화제를 첨가하는 방법[9]이 발표 되었으나, 연화제 함유량이 증가할수록 기계적 강도가 급격히 감소하는 것으로 보고되었다. 또한 1988년 Momose는 할로젠화 공정을 도입하여 장갑의 내 외부면을 개질시켜 후처리 공정에서 powder 사용으로 인한 외과 수술실의 오염문제를 최소화하기 위한 방법을 제시하여 주목을 받았다[10]. 이들 공정은 할로젠 화합물의 표면 개질이 많아짐에 따라 미끄럽고 인체와 접촉시 유해한 단점을 가지고 있다. 이외에도 피부 접촉면의 점착성을 없애고 유연성을 증가시켜 후처리공정에서 powder를 사용하지 않는 powder-free한 제품을 생산하기 위한 연구로 히드로겔 고분자 용액을 제품표면에 코팅하는 방법[11~13]이 발표되고 있고, NRL을 원료로 한 고무 제품의 제조에 있어서 compounding, 가황 및 후처리 공정 개발에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다[14, 15].

따라서 본 연구에서는 새로운 가능성을 부여한 제품 생산 제조공정의 개발에 관한 기초 연구로, 고무 제품의 유연성 및 신장율을 증가시키기 위하여 NRL에 CRL를 블렌드하고, 디핑법을 사용하여 가황 필름을 제조하였고, 블렌드 compound의 최적 숙성 조건을 규명하기 위하여 숙성 시간에 따른 팽윤도를 측정하였으며, 최적 숙성 조건에서 필름의 기계적 특성, 표면구조를 관찰하여 라텍스 고무 제품의 물성을 개선하는 제조공정에 관하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 실험에서 사용한 천연고무 라텍스(cis-1, 4-polyisoprene)는 ISO 2004에 규정된 centrifuged

HA라텍스(solid content 60%)를, Neoprene 671A는 UNION INSURANCE MALAYSIA SDN. BHD 제를 사용하였으며, 모든 유기 용매는 건조한 후 증류하여 사용하였다.

블렌드 compound의 제조에서 사용한 sulphur, zinc oxide(ZnO) 및 sodium salt naphthalene sulfonic acid(SO₃HNa)는 독일의 BAYER제를 사용하였으며, sodium dibutyl dithiocarbamate(TP) 및 zinc diethyl dithiocarbamate(Ez)는 영국의 ANCHOR제를, 노화방지제(Wingstay-L)는 프랑스 GOOD YEAR제를 그대로 사용하였다. 또한 응고제로 사용한 calcium nitrate(Ca(NO₃)₂ · 4H₂O)는 일본의 OTSUKA제를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 Compound의 제조 및 숙성 공정

삼구플라스크에 NRL(DRC) 100g을 취하고 안정제 10% SO₃HNa용액 10g을 혼합하여 교반을 하면서 CRL을 5~30g씩 변화시켜 첨가하였다. 배합제(S, Ez, ZnO)와 노화방지제(20% Wingstay-L) 등은 각각 3.7, 3.0g을 분쇄하여 첨가하였고, 소포제와 숙성촉진제(TP계)는 각각 0.1g, 0.4g을 가하여 곧바로 제조된 compound를 0~84시간 동안 28℃에서 숙성하였다.

숙성라텍스는 pH 11, 점도 15~18cp로 조절하기 위하여 2% 암모니아수와 증류수를 혼합하였고, 디핑하여 형성된 필름의 두께가 0.2mm가 되도록 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O를 에탄올에 용해시켜 만든 응고제에 mold를 디핑하여 건조시켰다. 이와같이 제조한 compound를 Table 1에 나타내었다.

2.2.2 가교 및 성형 공정

전보에서와 같이[16] 1회 디핑한 NR 및 NR/CR 블렌드 필름은 NRL에 대한 CRL비율이 5~30phr로 블렌드하여 숙성, 가교하여 제조하였다. 2회 디핑법에 의해 제조된 NR-d-CR 필름은 숙성된 NR compound를 1회 디핑하여 90℃에서 5분간 건조하여 leaching한 후, NR/CR compound를 2회 디핑하여 110℃에서 40분간 가교시켜 얻었다.

2.3. 특성실험

2.3.1 팽윤특성 실험

Swollen diameter test법[17]으로 NRL에 CRL의

Table 1. Formulation of NR/CR Latex Compound

Sample ^{a)}	NR	NR/CR5	NR/CR10	NR/CR15	NR/CR20	NR/CR25	NR/CR30
Compound							
NRL(DRC60%)	100	95	90	85	80	75	70
CRL(DRC59%)	—	5	10	15	20	25	30
Latex 안정제	1	1	1	1	1	1	1
Sulphur	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5
KOH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Accelerator	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Antifoam agent	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16

Condition : pH 11, Viscosity : 15~18cp

^{a)}units of phr

블렌드 비율을 변화시켜 숙성 시간 12시간 간격으로 제조된 필름의 팽윤도를 측정하였다.

시편은 직경 3cm, 두께 0.2mm의 원형 시편을 만들어 용매 크실렌 100ml속에 30분간 상온에서 팽윤시킨 후 팽윤전 후의 직경의 변화를 측정하였다.

2.3.2 기계적 특성 실험

Instron 4301모델을 사용하여 NR 및 NR/CR compound를 0~84시간 동안 숙성한 라텍스를 숙성 시간 12시간 간격으로 블렌드 필름을 제조하여 인장강도를 측정하고 팽윤도와 비교하였다.

또한, 최적 숙성 조건에서 CRL의 블렌드 비율에 따라 KS M 6518에 규정된 가황고무 물리적 시험방법으로 시편을 dumbell 3호형으로 절삭하여 필름의 인장강도, 신장율, 인열강도를 측정하여 비교하였다.

2.3.3 표면구조 관찰

NR, NR/CR 및 NR-d-CR 필름의 CRL 조성변화에 따른 표면 구조 형태를 Scanning Electron Microscope(SEM, Hitachi S570)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 팽윤도와 기계적 성질과의 관계

NRL에 CRL을 일정 비율로 블렌드하고, 숙성 촉진제 일정량과 각종 첨가제를 혼합하여 숙성시킨 배합 라텍스에 숙성시간 12시간 간격으로 제조한 원형 시편을 용매 크실렌에 팽윤시켜 팽윤도를 측정할 결

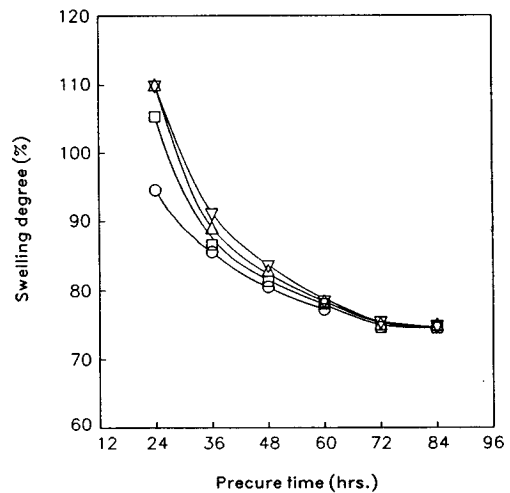


Fig. 1. Swelling degree of blend films of NR and CR latex in xylene.

(○ : NR □ : NR/CR10 △ : NR/CR20 ▽ : NR/CR30)

과를 Fig. 1에 나타내었으며, 숙성 시간의 변화에 따른 인장강도 및 신장율의 변화를 측정하여 Fig. 2, 3에 나타내었다.

Fig. 1에서 보면, NR 필름의 팽윤도는 숙성 시간이 증가함에 따라 서서히 감소하다가 72시간 이후에는 75%로 일정하게 유지하는 것을 볼 수 있으며, NR/CR 블렌드 필름의 경우에는 숙성 초기에 CRL의 비율이 증가할수록 NR 필름에 비해 높은 팽윤도를 보이면서 증가하는 경향을 보이다가 72시간 이후부터는 일정하게 유지하는 것을 볼 수 있었다. 이것

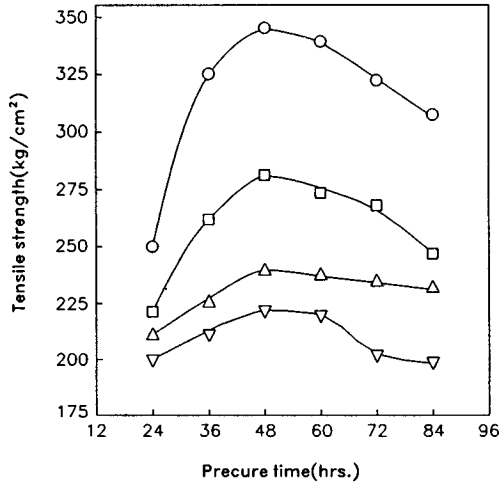


Fig. 2. Tensile strength of blend films of NR and NR/CR films according to preure time.
(○ : NR □ : NR/CR10 △ : NR/CR20 ▽ : NR/CR30)

은 숙성 초기에 전가류의 진행 속도가 NR 필름에 비해 늦게 진행되다가 숙성 시간이 증가함에 따라 전가류 속도는 빨라진다는 사실을 알 수 있고, 라텍스 입자내 가교 반응이 서서히 진행되면서 72시간 이후에는 입자내 가교가 종결되는 것으로 판단된다.

숙성라텍스의 전가류가 진행되는 동안 전가류 공정이 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 숙성 시간에 따른 인장강도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. NR 필름의 경우에 초기 숙성 시간에서는 급격히 증가하다가 숙성 48시간 이후 부터는 감소하였고, 숙성 48시간에서 345kg/cm²으로 가장 큰 인장강도를 보이고 있다. 이는 라텍스 입자내 가교가 진행되면서 상대적으로 인장강도는 증가하고, 입자내 가교가 완결되기 전 48~60시간 이후에서 강도는 더이상 증가하지 않고 감소하는 것을 알 수 있다. NR/CR 블렌드 필름의 경우에는 NR 필름과 유사한 경향을 보이고 있으나 CRL 블렌드 비율이 증가할수록 NR 필름에 비해 많은 차이를 나타내면서 감소함을 알 수 있다. 또한 CRL의 블렌드 비율이 30%일때는 인장강도가 숙성 시간에 따라 급격하게 감소하고 있는데, 이는 NRL과 CRL의 miscibility의 차이가 증가함에 따라 강도를 저하시킨 것으로 생각된다.

Fig. 3에서는 전가류 시간에 따른 신장율의 변화를 나타낸 것으로, NR 필름의 경우 초기 숙성 시간에서

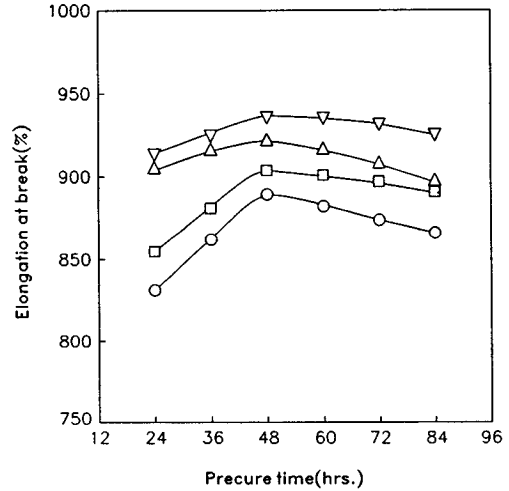


Fig. 3. Elongation at break of NR and NR/CR films according to preure time.
(○ : NR □ : NR/CR10 △ : NR/CR20 ▽ : NR/CR30)

는 완만한 증가를 보이다가 48시간에서 890%로 가장 높은 값을 나타냈고, 그 이후에는 감소하였다. 블렌드 필름의 경우 CRL의 블렌드 비율이 증가할수록 NR 필름에 비해 높은 값을 나타냈으며, 숙성 시간이 증가할수록 증가하다가 48~60시간에서 CRL의 함량이 30%일때 945%로 가장 높았으며, 그 이후에는 감소하였다. 이러한 현상은 CRL이 NRL에 비해 유연성이 우수하며, CRL의 블렌드 비율이 증가할수록 강도는 감소하고 신장율은 상대적으로 증가하였다.

이와 같이 의료용 고무제품의 제조과정 중에서 숙성 공정은 물리적 특성을 변화시키는 중요한 요소로 작용함을 알 수 있었고, 110℃에서 40분간 가황시킨 NR 및 NR/CR 블렌드 필름의 최적 조건은 팽윤도 80~85%, 숙성 시간 48시간에서 가장 우수한 인장강도와 신장율을 나타내었다. 또한 NR/CR 블렌드 필름의 CRL 함량이 증가할수록 NR 필름에 비해 인장강도는 감소하고 신장율은 증가하는 것으로 보아 필름의 유연성이 향상됨을 알 수 있었다.

NR compound를 48시간 숙성시킨 라텍스를 1회 디핑하고, CRL의 함량에 따라 48시간 숙성시킨 블렌드 라텍스 NRL/CRL(5~30)를 2회 디핑하여 제조한 NR-d-CR(5-30) 필름을 NR, NR/CR(10-30) 블렌드 필름과의 인장강도 및 신장율을 비교하여 Fig. 4, 5에 나타내었다.

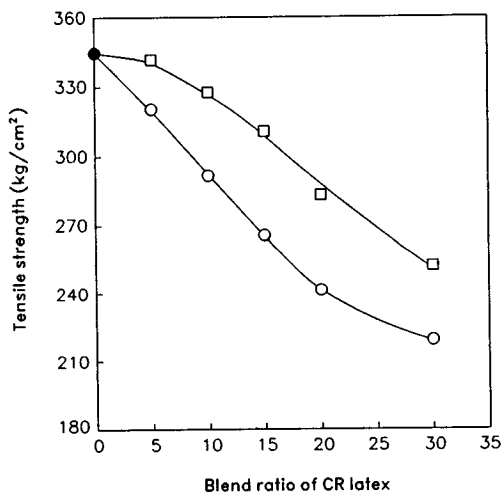


Fig. 4. Tensile strength of NR, NR/CR and NR-d-CR films.

(● : NR ○ : NR/CR □ : NR-d-CR)

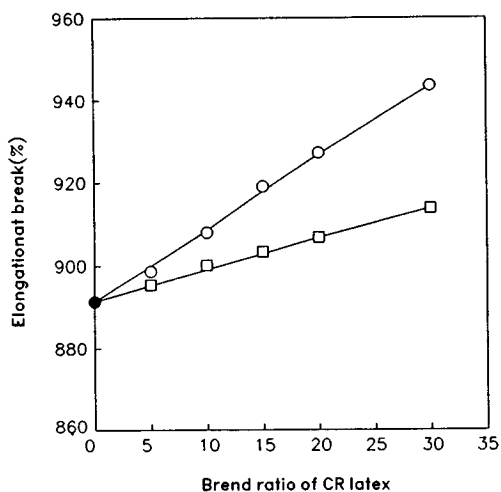


Fig. 5. Elongation at break of NR, NR/CR and NR-d-CR films.

(● : NR ○ : NR/CR □ : NR-d-CR)

NR 필름의 인장강도는 345kg/cm^2 이었고, NR/CR 블렌드 필름의 경우에는 CRL의 블렌드 비율이 증가할수록 급격히 감소하였다. 또한 2회 디핑한 NR-d-CR 필름의 경우에는 CRL의 블렌드 비율이 증가할수록 감소하였으나, 블렌드 필름보다는 감소폭이 다소 줄었다. 또한 Fig. 5에서는 위의 가황 필름의 신장율을 비교한 것으로, NR 필름은 890%이었고, NR/CR 필름의 경우에는 CRL의 함량이 많아질수록

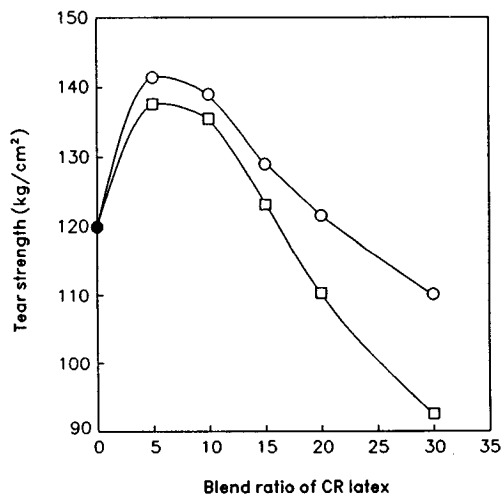


Fig. 6. Tear strength of NR, NR/CR and NR-d-CR films.

(● : NR ○ : NR/CR □ : NR-d-CR)

증가하였으며, CRL의 블렌드 비율이 30% 일때 945%로 가장 높은 값을 보였다. 또한 2회 디핑한 NR-d-CR 필름의 경우는 CRL 함량이 증가할수록 증가하였으나 블렌드 필름보다는 낮은 값을 보였다. 이러한 기계적 특성의 현상은 안쪽 NR과 바깥면의 CR면이 서로 다른 두층으로 구성되어 있어 인장강도와 신장율의 차이를 보이고 있고, CRL 블렌드 비율이 증가함에 따라 2회 디핑한 필름의 안쪽 NR면은 인장강도의 감소폭을 줄여주는 역할을 하였고, 신장율에서는 증가폭을 감소시키는 역할을 했음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

이들 필름의 인열강도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. NR 필름의 인열강도는 120kg/cm^2 이었고, 블렌드 필름의 경우는 CRL의 함량이 5%에서 가장 높은 140kg/cm^2 이었고 그 이상에서는 감소하였으며, 2회 디핑한 NR-d-CR 필름의 경우에도 NR/CR 필름에 비해 더 낮은 값을 보이면서 유사한 경향을 보였다.

이상의 기계적 특성의 결과는 CRL의 블렌드 비율이 증가할수록 인장강도는 감소시키고 상대적으로 신장율은 증가함을 알 수 있었다.

최적 조건에서 제조한 필름의 morphology를 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 7, 8에 나타내었다. NR 필름의 표면 형태는 특별한 변화를 관찰할 수 없었고, NR/CR 블렌드 필름의 경우에는 CRL의 블렌드 비율

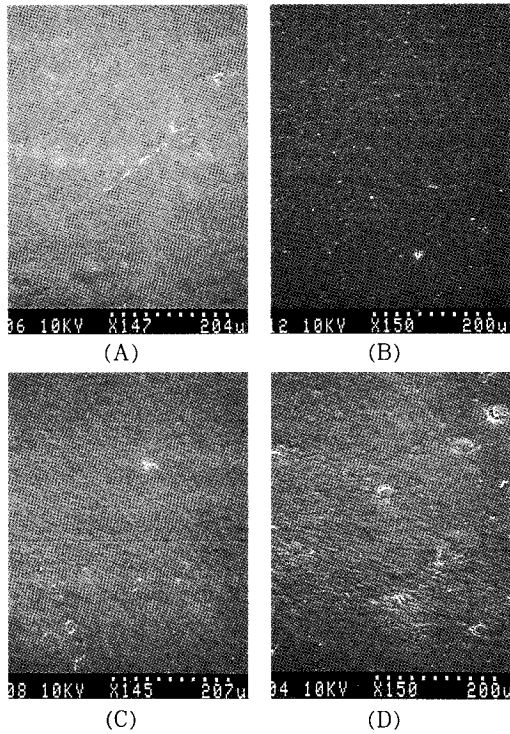


Fig. 7. SEM photographs of the NR and NR/CR films by one dipping process.
 (A) NR (B) NR/CR5 (C) CR/CR10
 (D) NR/CR15

이 증가함에 따라 상분리가 현격하게 일어났으며, 블렌드 비율이 15% 이상에서는 벌크상이 표면에 부상된 형태를 관찰할 수 있다. 또한 2회 디핑한 NR-d-CR 필름의 경우에도 블렌드 비율이 15% 이상에서는 벌크한 집합체들을 관찰할 수 있었다. 이러한 필름의 표면구조로 볼때 CRL의 집합체는 인장강도의 기계적 특성을 감소시킨 요인으로 작용되었음을 예상할 수 있다.

4. 결 과

디핑 방법으로 천연고무 라텍스와 각종 첨가제를 배합 숙성하여 NR 필름을 제조하였고, 전가류 시간을 달리하여 팽윤도와 기계적 특성의 변화를 시험하였다. CRL를 일정 비율로 블렌드하여 제조한 NR/CR 블렌드 필름의 전가류 시간에 따른 팽윤도와 기계적 성질의 변화를 비교 관찰하여 최적 숙성시간 및

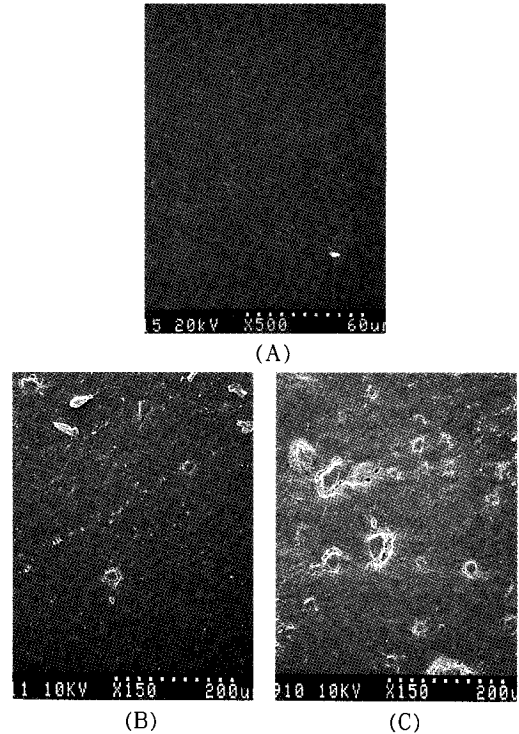


Fig. 8. SEM photographs of the NR-d-CR films by two dipping process.
 (A) NR-d-CR5 (B) NR-d-CR10 (C) NR-d-CR15

가황조건을 규명하였다. 2회 디핑 방법으로 NR-d-CR 필름을 제조하여 NR, NR/CR 필름과의 물리적 특성을 비교하였으며, 이들 필름의 표면구조를 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NR 필름의 숙성 시간에 따른 팽윤도와 기계적 특성을 비교한 결과, 팽윤도 80~85%일때, 전가류시간 48~60hrs 등에서 인장강도가 340kg/cm²로 가장 높은 값을 나타냈다.

2. NR/CR, NR-d-CR 필름의 숙성시간 변화에 따른 팽윤도와 기계적 성질을 조사한 결과, 전가류시간 48~60hrs, 팽윤도 80~85%일때 가장 높은 경향을 보였다.

3. 최적조건에서 제조한 필름의 기계적 특성을 비교한 결과, CRL의 블렌드 비율이 증가함에 따라 인장강도는 감소하였고 신장율은 증가하는 경향을 나타내었다.

4. CRL 블렌드 비율에 따른 시편의 표면을 SEM

으로 관찰한 결과, CRL의 블렌드 비율이 증가할수록 벌크한 집합체가 증가하는 것으로 보아, 상분리가 일어났음을 관찰할 수 있었다.

참고 문헌

1. A. D. T. Gorton, *NR Technology*, **15**, 1(1984).
2. N. R. Peethambaran and Tessa K. George, *J. of Applied Polymer Science*, **40**, 1627-1636(1990).
3. Potter, William Duncan, European patent 0, 356, 580A2(1991).
4. G. F. Bloomfield, *Rubber Dev.*, **5**, 34(1952).
5. M. A. Wheelans, *NR Technology*, **3**, 4(1977).
6. T. D. Pendle, *NR Technology*, **5**, 21(1974).
7. G. H. R. Wess, *NR Techlogy*, **6**, 80(1975).
8. T. D. Pendle and A.D.T. Gorton, *NR Technical Bullin*, MRPRA, Hertford, **63**(1982).
9. 尾形榮, 大野穰, J.P. 昭61-152449(1986).
10. Momose, Akira, European Patent 0, 356, 580A2 (1988).
11. Podell, Howard Irwin, European Patent 0, 113, 526A1(1983).
12. A.D Roberts and C.A. Brackley, *Rubber Chemistry and Technology*, **63**, 722-732(1990).
13. James, Michael Howard etc., European Patent 0, 105, 613B1(1988).
14. K. F. Gazeley and P. E. Swinyard, *NR Technology*, **18**, 81(1987).
15. D. M. Bratby, U. S. Patent 2, 088, 389 (1981).
16. 김공수, 박준하, 엄주송, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry* **5**, 6, 990-997(1994).
17. Robert Francis Mausser, "The Vanderbilt Latex Handbook", 3th ed., R. T. Vanderbilt Company, 30 Winfield Street, 111-112(1987).