

열가소성 고무를 사용한 RUBBER SHEET의 제조 및 물성

문 일 식[†] · 천 승 한* · 한 민 현**

순천대학교 화학공학과, *금호석유화학(주) 연구소, **금호타이어 연구소
(2003년 2월 20일 접수, 2003년 5월 2일 수정 및 채택)

Development and Properties of Rubber Sheet using Thermoplastic Elastomer

Il Sik Mun[†], Seung Han Chun*, and Min Hyeon Han**

[†]Dept. of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea,

*Kumho Chemical Lab., Kumho Petrochemical Co., Ltd., Taejeon 305-600, Korea

**R&D Center, Kumho Tire Co., Ltd., Kwangju 506-040, Korea

(Received February 20, 2003, May 2, 2003 Revised and Accepted)

요약: 환경에 유해한 PVC 재질의 바닥재나 시트를 대체하기 위하여 styrene-ethylene-butadiene-styrene(SEBS)과 같은 열가소성고무를 사용하고 polypropylene(PP) 등의 폴리머와 오일, 무기물 및 안정제 등을 혼합하여 내충격성 또는 탄성이 우수한 새로운 소재를 개발하기 위한 컴파운딩 연구를 진행하였다. SEBS와 오일의 혼합물에서 경도는 오일의 함량이 증가함에 따라서 선형적으로 감소하였고, SEBS/oil/PP의 조성물에서는 PP의 함량이 증가하면 인장강도는 선형적으로 증가하는 반면, 신율은 PP가 50phr 이상에서는 거의 영향이 없었다. PVC 소재의 바닥재나 시트를 대체 사용하기 위한 실질적인 SEBS 혼합물의 조성물에서도 인장 및 인열강도, 그리고 경도는 PP 함량에 비례하여 증가하는 것으로 나타났으나, 용융지수는 PP함량이 증가하면 감소하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT : Compounding, using such thermoplastic elastomer as styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) blended with polypropylene(PP), oil, and other ingredients, was studied to develop a new material with excellent impact resistance and resilience for the replacement of environmentally toxic PVC sheet. Hardness decreased linearly with oil content in the SEBS/oil blend, and the tensile strength increased with PP content whereas elongation showed no effects over 50 phr of PP in SEBS/oil/PP blend. In the practical SEBS composition, proposed to replace the PVC sheet material, tensile and tear strength, as well as hardness, increased proportionally with PP content, while melt index decreased.

Keywords : SEBS, PP, PVC, sheet, compounding, composition, physical property

I. 서 론

바닥재나 차량용 또는 미끄럼 방지용 등과 같은 여러 용도의 시트용 소재로는 지금까지 polyvinyl chloride(PVC)가 일반적으로 가장 널리 사용되고

있다. 발포성의 PVC 페이스트 용액을 도포하여 가압방식으로 제조되는 실내외용 매트¹나 외피를 PVC 시트로 구성하는 낚시대 케이스², PVC 발포 원단을 기재로 사용하는 지압용 매트³, 미끄럼방지 기능을 갖는 바닥재 또는 자동차 내장재용 비닐시트^{4,6} 그리고 가방용 개질 PVC 시트와 외관이나 탄력을 좋게한 비닐바닥재^{7,9} 등의 예에서와 같이

[†]대표저자(e-mail : ismoon@suncheon.suncheon.ac.kr)

다양한 목적의 시트를 제조하는 데 PVC가 이용되고 있다.

그러나 PVC는 내수성, 내약품성, 난연성 등이 우수하다는 특성이 있기는 하나 불완전 연소되면 공해 물질인 다이옥신이 발생되어 환경오염을 유발시키는 문제점이 있기 때문에 최근에는 이러한 PVC의 사용을 규제하고 있는 추세이다. 자동차용으로 사용되고 있는 기존의 PVC재질의 매트도 화재시나 고온에 노출시 유독한 가스가 발생되므로 자동차 회사나 환경을 주요시하는 일부 서유럽 국가에서는 규제대상으로 되고 있다. 이러한 이유로 PVC재질을 대체하기 위하여 에틸렌옥텐 공중합체 수지를 사용함으로써 PVC수지의 단점을 개선하고자 한 자동차용 매트시트 조성물¹⁰이나 PVC 수지를 대체할 수 있는 지방용 원단 및 코팅소재로서 에틸렌-알파-올레핀 공중합 수지와 저밀도 폴리에틸렌 수지를 주성분으로 하는 폴리올레핀계 수지 조성물¹¹등이 제안되고 있으나 그 범위는 극히 제한적인 형편이다.

본 연구에서는 styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS)과 같은 스티렌 블록 공중합체 (styrenic block copolymer : SBC)나 polypropylene(PP) 등의 폴리머와 오일, 무기물 및 안정제 등을 혼합하여 내충격성 또는 탄성이 우수한 시트용 소재의 배합과 압출가공을 통한 가공공정 확립과 새로운 용도에 적합한 소재를 개발하고자 하였다. SEBS/PP blend의 조성에 따른 물성변화는 최근에 상당한 연구가 진행되어져 왔는데 Gupta¹²⁻¹³ 등은 사용된 PP의 조성에 따라 용융체의 유변학적 특성이나 물리적 특성, 특히 충격강도의 변화를 관찰하였고, Setz¹⁴ 등은 이들 블렌드의 모폴로지와 기계적 특성을 살펴 보았으며 Flaris¹⁵도 블렌드의 조성에 따른 기계적 특성에 대하여 고찰한 바 있다. 그러나 이러한 연구들은 보다 폴리머의 조성에 따른 기본적인 결과를 얻는 데 그 목적이 한정되었으므로 본 연구에서는 앞에서 언급된 것과 같은 기존 PVC재료의 환경문제를 해결하고자 환경 친화적 소재를 사용하여 연질PVC 재질의 바닥재나 시트를 대체하기 위한 기본소재 연구를 진행하였으며, 얻어진 시트 재료의 물성을 함께 고찰하여 보았다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 사용된 SEBS는 Kuraray사(일본)의 Septon 8004와 Septon 4033이었다. Table 1에 이들 재료의 특성이 나타나 있는데 본 연구에서는 두 가지의 SEBS를 비교 사용함으로써 보다 좋은 물성을 얻고자 하였다. PP는 고강성을 가지면서 가장 범용인 J-150이나 고충격용 246H보다는 투명한 물성을 나타내기 위하여 적합한 랜덤 공중합체인

Table 1. Properties of SEBS used for This Study

Items	Septon 8004	Septon 4033
Specific Gravity	0.91	0.92
Tensile Strength (kg/cm ²)	322	400
Elongation (%)	560	570
St./EB Ratio*	29/71	30/71
Hardness (Shore-A)	80	76
Melt Index (g/10min)	<0.1(med.vis.**)	<0.1(med.vis)
Physical Form	Powder	Powder

(*) Styrene/Ethylene Butadiene Ratio

(**) medium viscosity

Table 2. Properties of PP used for This Study

Items	PP 333
Tensile Strength (kg/cm ²)	280
Bending Modulus (kg/cm ²)	12,000
Melt Index (g/10min)	24
Hardness (Rockwell)	110
Impact Strength (kgf-cm/cm)	5

Table 3. Properties of Oil used for the Present Study

Items	Oil-1150	Oil-2150
Specific Gravity	0.868	0.861
Flashing Point (°C)	216	220
Kinetic Viscosity (cst, 40°C)	27.0	29.3
Composition (Ca/Cn/Cp, %)*	6/29/65	0/34/66

(*) Ca/Cn/Cp : Ratio of Aromatic, Naphthanic, and Paraffinic Content in Oil

대림산업(한국)의 PP-333을 사용하였고 오일은 미창 석유화학(한국)의 White Oil 1150 및 2150을 사용하였다. Table 2와 3에 사용된 PP와 오일의 특성이 각각 나타나 있다.

2. 측 정

본 시험에서는 시험편을 시험 전에 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도와 $50 \pm 5\%$ 의 습도조건에서 적어도 24시간 이상 상태 조절을 하거나 그와 동일한 조건하에서 시험을 실시하였다. 시험편은 사출성형에 의하여 제작하였고 모든 결과는 5개 시험의 산술평균치로 하였다. 인장강도 및 신율은 ASTM D 638에 규정된 방법에 의하여 측정하였으며 시험속도는 20 mm/분 이었다. 굴곡 탄성율은 ASTM D 790에 기록된 방법에 따랐으며 시험편의 크기는 $127 \times 12.7 \times 3.2$ mm, 그리고 시험속도는 10 mm/분 이었다. Izod충격강도는 ASTM D 256에 규정된 방법에 따라 측정하였으며 시험편의 크기는 $65.6 \times 12.7 \times 3.2$ mm이며 notch된 시험편을 사용하였다. 비중은 ASTM D 792에 따라, 그리고 열변형 온도는 ASTM D 648에 규정된 방법에 따라 $127 \times 12.7 \times 6.4$ mm의 시험편을 사용하여 4.6 kg/cm^2 의 하중으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. SEBS/Oil의 조성에 따른 물성변화

다른 첨가제는 없이 Septon 8004와 White Oil 1150을 사용하여 이들 비율에 따른 물성을 살펴보았다. 본 시험에 사용된 두 가지의 SEBS는 모두 분말로 되어 있으나 덩어리진 형태를 이루고 있어 손으로 완전한 형태의 가루로 만들기에는 시간이 걸리므로 pre-blender에서 분쇄하는 작업을 10여분 동안 진행하였다. 이러한 과정을 거쳐 SEBS가 어느 정도 분쇄되면 오일을 한번에 또는 여러 번에 걸쳐 균일한 양으로 믹서 안에 투입한 후 5-10분 동안 혼합을 계속하였다. Table 4에는 SEBS와 오일의 조성비가 나타나 있는데 오일의 양은 SEBS를 기준으로 각각 20, 60, 100, 140, 그리고 200 phr (parts per hundred rubber)로 하여 SEBS에 함침시킨 후 롤밀(roll mill)에서 용융혼합하였다.

Table 4. Compositional Ratio of SEBS and Oil (phr)

Materials	A	B	C	D	E
SEBS	100	100	100	100	100
Oil	20	60	100	140	200

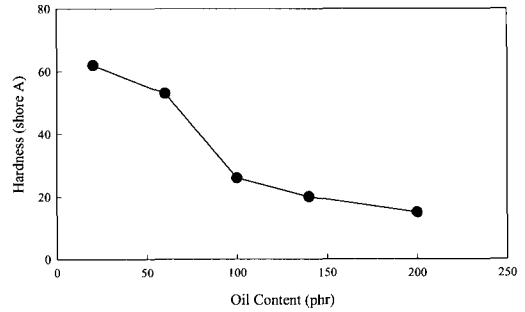


Figure 1. Plot of hardness vs. oil content

오일의 함량이 적은 시료 A의 경우에는 작업온도를 140°C 이상에서 실시하였는데도 시간이 지날수록 푸석푸석해지고 가공성이 떨어졌다. B와 C의 경우에는 130°C 에서 비교적 수월한 작업을 수행할 수 있었고, D와 E의 경우에는 오일의 양이 너무 많았기 때문에 100°C 정도의 낮은 온도에서도 롤에 수지가 달라붙어 압축몰딩(compression molding)용으로 시험편 제조가 매우 어려웠다. 압축 시험편은 compression molding machine을 이용하여 작업온도 190°C 에서 15분간 90 bar의 압력으로 압축 후 냉각시키는 과정을 통해 제조하였으며, 이런 과정을 거쳐 완성된 압축시트로 밀도와 경도를 측정하였다. 비중은 오일의 양에 상관없이 거의 일정한 값을 가지는 반면 경도는 Figure 1에 보이는 것처럼 오일의 함량이 증가함에 따라서 선형적으로 감소함을 알 수 있다.

2. SEBS/Oil/PP의 조성에 따른 물성변화

SEBS는 Septon 8004를, 오일은 White oil 1150을, 그리고 PP는 PP-333(한국, 대림산업)을 혼합하여 물성의 변화를 살펴 보았다. 첨가된 PP의 양은 SEBS와 오일의 함량을 각각 100으로 하였을 때 Table 5에 나타난 것처럼 30, 50, 60, 70, 그리고 100 phr이 되도록 하였다. 앞에서와 마찬가지로 균일한 분

Table 5. Compositional Ratio of SEBS, Oil, and PP (phr)

Materials	A	B	C	D	E
SEBS	100	100	100	100	100
Oil	100	100	100	100	100
PP	30	50	60	70	100

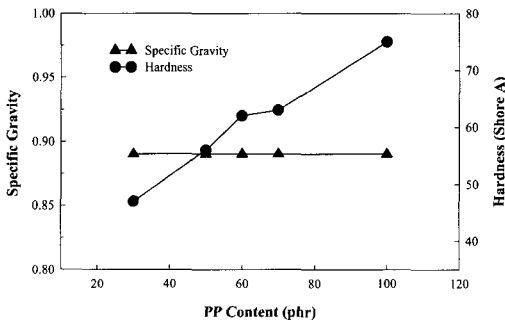


Figure 2. Hardness and specific gravity vs. PP content

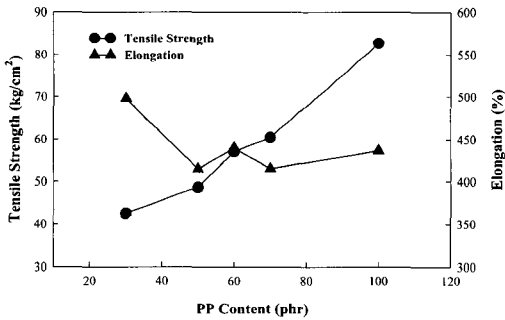


Figure 3. Tensile strength and elongation as a function of PP content

말로 분쇄하기 위하여 SEBS를 pre-blender에서 10 분 정도 분쇄한 후 조성에 따라 오일과 PP를 혼합 하였다. 이렇게 혼합된 재료는 압출기에 투입하는 것은 하나의 feeder에서 진행하였고, 전반적으로 작업성은 양호하였다. 이때 사용된 압출기는 W&P사의 스크류 직경이 40φ, 길이/직경비(L/D)가 36인 이축 압출기였으며, 온도는 압출기의 위치별로 150×185×19×195×200×200×200×185(Die) ℃가 되도록 유지하였다. 진공압은 40 torr 이하로 걸리도록 하였

고 melt온도는 190-200℃이었다.

그러나 Table 5에서 시료 A의 경우에는 오일의 양이 많고 PP의 양이 적어서 온도를 낮추면 PP의 용융이 어렵고 온도를 높이면 오일 때문에 작업시 torque가 걸리지 않고 물처럼 흘러내려서 가공이 매우 어려웠다. Pellet 형태로 압출 가공된 수지를 사용하여 80톤 사출기에서 시험편을 사출 성형하였으며, 이렇게 얻어진 시편의 물성은 Figure 2와 3에 나타내었다. Figure 2는 PP가 증가함에 따라 비중은 거의 영향이 없으나 경도는 PP의 비율에 비례하여 증가하는 것을 보여준다. 또한 Figure 3에서 알 수 있듯이 PP의 함량이 증가하면 인장강도는 선형적으로 증가하는 반면, 신율은 PP가 50phr 이상에서는 거의 영향이 없다. 이것은 사출온도에서 PP가 완전히 용융되고 따라서 SEBS에 비하여 점도가 낮아 연속상을 형성하기 때문으로 보인다. 일반적으로 블렌드에서의 물성은 연속상을 이루는 재료의 특성에 주로 좌우된다. Septon 8004와 유사한 성질을 갖는 SEBS Septon 4033을 사용한 경우에는 육안으로 확인되는 정도의 투명도와 경도만 차이가 있었다. 그러나 Septon 4033은 이러한 경도와 투명도에도 불구하고 냄새가 상당히 심하게 발생하므로 용도에 따라 부적합한 선택이 되지 않도록 주의가 필요한 것으로 보였다.

3. 시트용 SEBS 혼합물의 조성 및 물성

앞에서 이야기한 바와 같은 PVC재질의 바닥재나 시트를 대체사용하기 위한 SEBS 혼합물의 조성 3종류를 Table 6에 나타내었다. 조색제나 또는 특수한 기능을 시트에 부여하기위한 소량 첨가제를 제외한 조성으로서, 스티렌계 열가소성고무 조성물에는 방향족계 탄화수소가 함유된 오일보다는 파라핀계 오일을 사용하는 것이 바람직하므로 오일은 White Oil 1150에서 2150으로 교체사용하였다. 산화 방지제로는 Phenol계의 산화방지제가 적합하였으며, 자외선 안정제로는 트리알킬계 UV안정제를 사용하였다. 충전제 용도로 사용되는 탈크는 평균비중이 2.7 정도, SiO² 함량이 55-65%, 그리고 평균입경이 6-8μm인 것을 사용하였고, 이형제는 calcium stearate등과 같은 지방산 금속염을 사용

Table 6. Formulation of SEBS Blends for the Use of Rubber Sheet (wt%)

Materials	H-1	H-2	H-3
SEBS	30	30	30
Oil	30	30	24
PP	17	26	33
Talc	18	9	9
Antioxidant	0.15		
UV Stabilizer	0.15		
Releasing Agent	0.45		

Table 7. Physical Properties of SEBS Blends for the Rubber Sheet

Items	H-1	H-2	H-3
Specific Gravity	1.03	0.963	0.964
Hardness (Shore-A)	66	74	84
Tensile Strength (kg/cm ²)	42	57	78
Elongation (%)	370	360	360
Tear Strength (kg/cm)	34	48	57
Melt Index (g/10 min)	220	190	110
Shrinkage (%)	0.7-0.9	0.8-1.0	1.0-1.1

하였다.

SEBS는 분말을 고르게 하고 다른 재료들이 균일하게 혼합되도록 super mixer에서 5분 정도 분쇄하였다. SEBS가 적절히 분쇄되면 오일을 동일 믹서에 투입하고 5분 정도 혼합하였으며, 그런 다음에 분말형태의 재료들을 투입하고 5분정도 더 혼합하였다. 마지막으로 나머지 재료들을 전부 첨가하여 총 25분 정도 이내로 혼합하였다. 이렇게 준비된 혼합물을 압출기의 주 feeder에 투입하여 용융혼합을 실시하였다. 압출기는 W&P사의 스크류 직경이 40 ϕ , 길이/직경비(L/D)가 36인 이축압출기였으며, 온도는 압출기의 feeding, mixing, 그리고 metering 영역별로 각각 140 \times 180 \times 185 \times 190 \times 195 \times 195 \times 195 \times 195 (die) $^{\circ}$ C가 되도록 유지하였는데, 용융온도는 190-200 $^{\circ}$ C이었다. 스크류의 rpm을 320 \pm 2로 하고 25-30 kg/hr의 속도로 가공하였을 경우 torque는 H-1의 경우 22 \pm 1, H-2의 경우 24-25, 그리고 H-3의 경우에 27-28 정도였다.

압출기에서 용융혼합된 SEBS 조성물은 펠렛타이저에서 펠렛 형태로 가공하고, 이를 이용하여 사출기에서 시험편을 제조하였다. 물성시험을 위한 시험편은 80톤 및 220톤 사출기를 이용하였는데, 사출시 온도는 195-200 $^{\circ}$ C로 하였고 사출후 냉각시간은 15초로 유지하였다. 사출된 시험편은 흐름대각선 방향으로 절단하여 인장 및 인열시험을 행하였다. Table 7에는 이렇게 개발된 SEBS/PP 조성물 3종류에 대하여 측정된 물성을 나타내었다. 인장 및 인열강도, 그리고 경도는 PP 함량에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있으며, 용융지수는 PP함량이 증가하면 감소하는 것으로 나타난다. 이러한 것은 PP의 용융온도 이상에서 압출이 행하여질 때 SEBS에 비하여 PP의 점도가 낮아 연속상을 이루고, 따라서 인장이나 인열, 경도 등은 연속상을 이루는 PP의 특성에 주로 기인하기 때문으로 생각된다.

IV. 결 론

환경에 유해한 PVC 재질의 바닥재나 시트를 대체하기 위하여 SEBS와 같은 열가소성고무를 사용하여 새로운 소재를 개발하기 위한 컴파운딩 연구를 진행하였다.

SEBS와 오일의 혼합물에서 비중은 오일의 양에 상관없이 거의 일정한 값을 가지는 반면 경도는 오일의 함량이 증가함에 따라서 선형적으로 감소하였다. SEBS/oil/PP의 조성물에서는 PP의 증가에 따른 비중의 영향은 거의 없었으나 경도는 PP의 함량에 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. PP의 함량이 증가하면 인장강도는 선형적으로 증가하는 반면, 신율은 PP가 50phr 이상에서는 거의 영향이 없었다. 바닥재 및 시트용으로 사용할 수 있도록 제시된 SEBS 조성물에서도 인장 및 인열강도, 그리고 경도는 PP 함량에 비례하여 증가하는 것으로 나타났으나, 용융지수는 PP함량이 증가하면 감소하는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 기본적인 조성물에 대한 물성뿐 아니라 앞에서 이야기한 바와 같은 PVC재질의 바닥재나 시트를 대체사용하기 위한 실질적인 SEBS 혼합물의 조성도 제시하였다. 충분한 결과가 얻어

진 것은 아니지만 보다 우수한 특성을 갖는 SEBS 재질의 바닥재나 시트를 제조하기 위하여 어느 정도 활용이 가능한 자료가 될 것으로 생각하며, 현재 사용되고 있는 PVC 재질의 다양한 바닥재나 시트에 충분히 대체키 위해서는 계속적으로 추가 실험을 진행하여 물성을 보완하고 조성비에 따른 정확한 압출이나 사출가공 조건을 확립할 필요가 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 순천대학교 산.학.연 컨소시엄 사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. 김인철, Korean Patent, 공개008910 (2001).
2. 유동호, Korean Patent, 공개006531 (2000).
3. 이용길, Korean Patent, 공개086833 (2001).
4. 박영신, 문학용, Korean Patent, 공개087632 (2001).
5. 이병진, Korean Patent, 공개016249 (1992).
6. 박창용, 신승수, Korean Patent, 공개0073551 (2000).
7. 정우진, Korean Patent, 1452호 (1995).
8. 오상정, Korean Patent, 541호 (1990).
9. 꾸르디 장 프랑소와, 카레스트 클라우드, Korean patent, 공개 702493 (1998).
10. 이규세, Korean Patent, 공개 076574 (1998).
11. 황광연, Korean Patent, 공개 0044828 (2001).
12. A.K.Gupta and S.N.Purwar, "Melt rheological properties of polypropylene/SEBS (styrene-ethylene butylene-styrene block copolymer) blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1079 (1984).
13. A.K.Gupta and S.N.Purwar, "Dynamic mechanical and impact properties of PP/SEBS blend", *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 535 (1986).
14. S. Setz and F. Stricker, "Morphology and mechanical properties of blends of isotactic and syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1117 (1996).
15. V. Flaris, "Mechanical properties of PP/SEBS blend with different compositions", *Polymer International*, **27**, 267 (1992).