

## 메타크릴산 아연염의 첨가가 폴리프로필렌-니트릴고무 블렌드의 동적가교 및 기계적물성에 미치는 영향

이 정 원·주 현 석·강 신 춘·장 영 옥<sup>†</sup>

한양대학교 화학공학과

(2006년 10월 2일 접수, 2006년 12월 4일 수정 및 채택)

### Effect of Zinc Dimethacrylate on Mechanical Properties of Dynamically Vulcanized Polypropylene(PP) and Nitrile rubber(NBR) Blends

Jung Won Lee, Hyun Seok Joo, Shin Choon Kang,  
and Young-Wook Chang<sup>†</sup>

Dept of Chemical Eng, Hanyang Univ, Ansan, Kyunggi-do, Korea 426-791

(Received October 2, 2006, Revised & Accepted December 4, 2006)

요 약 : 고무상으로 니트릴고무(NBR)을 플라스틱상으로 isotactic 폴리프로필렌(iPP)을 고무:플라스틱 비율이 70:30(wt:wt)되도록 내부혼합기에서 용융 혼합하고, 과산화물 가교제(DCP) 및 메타크릴산 아연염(ZDMA)을 첨가하여 동적 가교시킨 블렌드를 제조하였다. DCP만을 사용하여 동적가교시킨 블렌드에 비해 DCP와 ZDMA를 함께 첨가하여 제조한 동적가교시킨 블렌드가 우수한 인장물성, 인열강도 및 고무탄성을 나타내었다. 이는 메타크릴산 아연염의 첨가에 의해 동적가교과정 중 고무상의 가교밀도가 증가되고, 가교된 고무상이 플라스틱 연속상에 더 미세하게 분산되기 때문인 것으로 생각되었다. 또한, 제조된 블렌드는 반복 가공 시 물성의 큰 저하가 나타나지 않아 재활용성이 가능한 열가소성탄성체임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT** : Thermoplastic elastomer was prepared from dynamical vulcanization of isotactic polypropylene(iPP)/nitrile rubber blend (NBR/iPP=70/30 wt/wt) in an internal mixer using dicumyl peroxide (DCP) as a curing agent and zinc dimethacrylate (ZDMA) as a coagent. There was a great improvement in tensile and tear strength, elongation-at-break and lower tension set when ZDMA was incorporated into the blend, which is supposed to be due to the increase in crosslink density of the rubber phase and the reduction in size of the rubber particles. It was revealed that the dynamically vulcanized blend exhibited good reprocessibility, indicating its thermoplastic nature.

*Keywords* : NBR/PP blend, dynamic vulcanization, thermoplastic elastomer

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : ywchang@hanyang.ac.kr)

## I. 서 론

열가소성탄성체(thermoplastic elastomer: TPE)는 열가소성 플라스틱이 갖는 가공성을 가지면서 고무의 유연함과 탄성을 함께 갖는 소재로써 기존의 열경화성고무나 유연한 플라스틱을 대체할 수 있어, 이에 대한 많은 연구개발이 이루어지고 있다. 이러한 열가소성탄성체는 폴리스티렌-부타디엔-스티렌, 폴리우레탄 등과 같은 블록 또는 세그먼트드 공중합체 형태 및 고무와 결정성을 갖는 열가소성 플라스틱을 용융 혼합하는 과정에서 고무상을 가교시키는 동적가교법(dynamic vulcanization)에 의해 제조되는 블렌드 형태가 있다.<sup>1</sup> 이중 동적가교법에 의해 제조되는 TPE의 경우는 과량의 고무를 열가소성플라스틱과 블렌딩하는 과정에서 가교제를 투입하면, 전단력 하에서 고무가 가교되어 열가소성 플라스틱 연속상에 미세하게 분산되는 미세구조를 가지도록 할 수 있으며, 이러한 블렌드에서 분산상인 가교된 고무입자로 인해 고무탄성이 발현되며, 연속상인 열가소성수지로 인해 용융가공과 재활용이 가능하게 된다.<sup>2,3</sup> 이와 같이 블렌드에 의해 제조되는 TPE는 제조과정이 비교적 간단하고, 조합하는 고분자의 종류와 조성 등에 따라 다양한 물성을 얻을 수 있는 장점이 있어 활발히 연구되고 있다. 이러한 블렌드계 TPE는 고무로써 EPDM, NR, NBR등을 열가소성플라스틱으로써 HDPE, PP를 이용한 블렌드를 비롯하여<sup>4-13</sup> SAN, 나일론 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트와 같은 엔지니어링 플라스틱과 조합시킨 연구<sup>14-16</sup>도 내열성 TPE의 제조를 위한 목적으로 연구되고 있다. 이러한 블렌드계 TPE가 우수한 고무탄성과 강도 및 내열성 등을 나타내기 위해서는 분산된 고무입자의 크기가 수 마이크로 수준 이하이어야 하며, 고무입자의 가교밀도는 충분히 커야한다. 이러한 미세구조는 블렌드 구성성분의 성분비, 고무와 플라스틱간의 상용성 및 동적가교 시 사용되는 고무상의 가교를 효과적으로 일으킬 수 있는 가교시스템 등에 의해 크게 영향을 받게 된다.

한편, 고무를 과산화물 가교시키는 경우 마그네슘, 아연 등의 금속 아크릴산염을 첨가함으로써 가

교밀도를 증가시킬 수 있음이 보고되고 있다. 이러한, 메타크릴산 금속염은 과산화물 가교 시 가교반응을 촉진시키는 coagent역할을 함과 동시에 ZDMA가 가교반응 중 고무 주쇄에 공유결합으로 그래프트되고 이들에 함유된 금속염에 의한 이온합체(ionic cluster)의 형성으로 인하여 가교밀도를 증가시키게 되며, 이로부터 고무의 탄성 및 기계적물성을 증가시킬 수 있다.<sup>17-22</sup> 과산화물 가교에 의한 동적가교블렌드를 제조함에 있어서도 이러한 금속염의 첨가가 고무상의 효율적인 가교를 유도할 수 있을 것이며 이로 인해 제반 물성을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구에서는 과산화물 가교를 이용한 PP/NBR 동적가교 블렌드를 제조함에 있어 메타크릴산 아연염의 첨가에 따른 블렌드의 동적가교 특성 및 기계적물성을 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 재료 및 블렌드 제조

본 연구에서 사용된 PP는 용융지수가 3.2인 isotactic PP (HY 301, Samsung Chem)을, NBR은 AN 함량이 34%인 KP Chemical의 KNB35LM를 사용하였으며, 이들 블렌드의 상용화제로써 phenol modified PP를 문헌에 보고된 방법으로 직접 제조하여 사용하였으며, 상용화제는 PP를 기준으로 10 wt. % 첨가하였다.<sup>9</sup> 노화방지제로써는 Irganox 1010 (Ciba geigy)과 Rubatan 184-RD (Monsanto)를 사용하였다. 가교제로써 사용한 dicumyl peroxide(DCP)와 메타크릴산아연염(zinc dimethacrylate, ZDMA)는 Aldrich사에서 구입하였다.

PP와 NBR 블렌드는 cam type rotor가 장착된 내부 혼합기 (Haake PolyLab 3000P)를 사용하여 60 rpm, 180 °C의 조건에서 수행하였다. 먼저 PP를 Irganox 1010과 혼합한 후 투입하였고, PP가 용융된 직후 NBR과 Rubatan 184-RD를 함께 투입하여 토크가 일정해 질 때까지 약 10 분간 혼합하였다. 블렌드는 PP/NBR이 중량비로 30/70이 되도록 제조하였다. 동적가교 블렌드를 제조하는 경우에는 PP와 Irganox 1010을 180 °C에서 먼저 약 4분간 용융시킨 후, NBR과 Rubatan 184-RD를 첨가하여 약 3

분간 혼합한 후 가교제인 DCP를 첨가하였다. ZDMA를 함께 사용하는 경우에는 롤밀을 이용하여 NBR에 ZDMA를 미리 혼합한 후 투입하였다.

### 2. 기계적 물성측정

제조된 블렌드는 핫프레스 (Carver 2518)를 이용하여 180 °C에서 약 5 분간 가압하여 두께 1.2 mm 정도의 스위트형태로 제조하였다. 인장시험용 시편은 ASTM-D412 규격에 따라 시편절단기를 사용하여 dog-bone 형태로 제조하였다. 인장시험은 만능시험기 (United Co., STM-10E)를 이용하여 상온에서 100 mm/min의 속도의 조건에서 실시하였다. 인열시험은 ASTM D624-81규격에 따라 90° angle 시험편을 제조하였으며, 상온에서 500 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 신장시의 영구변형율은 ASTM D412 규격에 따라 만능시험기를 이용하여 100% 신장을 가한 후에 측정하였다.

동적 가교된 블렌드의 용융가공성과 재활용성을 평가하기 위하여 성형시킨 시료를 작게 잘라 내부 혼합기에서 6분 동안 180 °C, 60 rpm 용융 가공시킨 다음 다시 압축 성형하는 것을 3회 반복하여 반복 횟수에 따른 기계적 물성의 변화를 조사하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 동적가교시의 혼합토크 변화

캠 로터가 장착된 내부혼합기를 이용하여 동적 가교블렌드를 제조하는 과정에서 블렌딩 과정에 따른 토크의 변화를 조사하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 고무상의 동적가교는 플라스틱과 고무를 모두 투입하여 약 1분 정도 블렌딩한 후 (Figure 1에서 t=4.5min에 해당되는 시점)에서 가교제를 투입함으로써 일어나게 된다. 즉, PP와 NBR을 일정시간 블렌딩한 후 가교제를 투입하게 되면 토크 값이 증가되어 최대 값을 보이다가, 이후 약간 감소하여 일정한 값에 도달하게 되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 동적가교 블렌드에서 일반적으로 관찰되는 현상으로써 용융 혼합하는 과정에서 고무상의 가교가 이루어짐에 따라 고무상의 흐름성이 감소되어 혼합에 필요한 토크 값이 증가

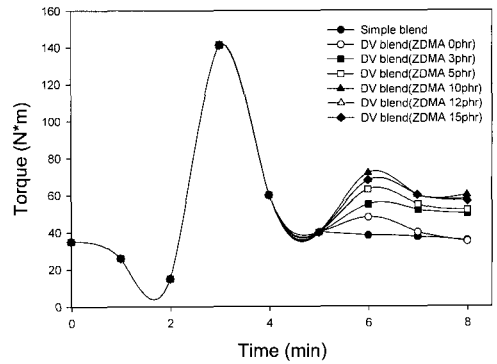


Figure 1. Variation of torque during dynamic vulcanization as a function of mixing time.

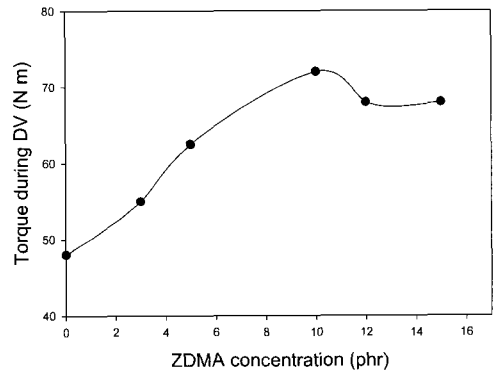


Figure 2. ZDMA content vs. maximum torque during dynamic vulcanization.

하게 되고, 가교된 고무상이 전단력하에서 분쇄되어 플라스틱 연속상에 분산상을 형성하는 모폴로지를 가짐으로써 일정한 값에 도달하게 된다. 또한, 가교제를 투입하지 않은 단순블렌드에 비해 가교제를 첨가한 블렌드에서 혼합토크가 크게 나타나는 것으로부터 혼합 시 고무상의 가교가 일어난다는 이른바 동적가교가 일어났음을 확인할 수 있다. 또한, 그림에서 보듯이 가교제로써 DCP와 ZDMA를 함께 사용하는 경우 DCP만을 사용한 경우에 비해 혼합 시 토크 값이 더 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 혼합 시의 토크 변화를 ZDMA 함량에 따라 플랫폼하여 Figure 2에 나타내었다. 혼합 시 토크 값은 ZDMA의 첨가량이 증가함에 따라 점차 증가되었으며, ZDMA 첨가량이 고

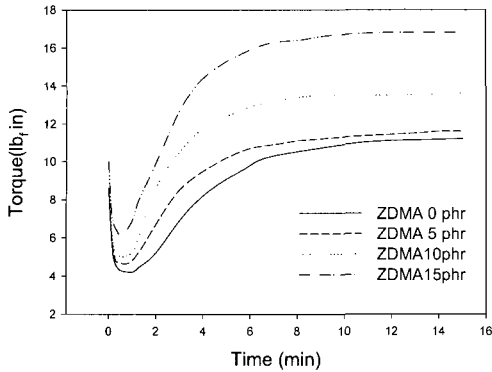


Figure 3. Rheometer cure curves of NBR cured with DCP and ZDMA.

무상인 NBR에 대해 10 phr 첨가되었을 때 DCP만을 이용하여 동적가교를 일으킨 경우에 비해 약 50% 정도 증가하였으며, 그 이상의 첨가량에서는 더 이상의 증가는 나타나지 않는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 동적가교 시의 토오크의 증가로부터 ZDMA 첨가에 의해 동적가교 시 고무상의 가교반응이 더욱 효과적으로 일어난 것으로 판단할 수 있다.

NBR의 과산화물 가교에 있어 ZDMA를 첨가함으로써 가교속도 및 가교밀도가 증가되는 것은 NBR 100에 DCP 1 phr과 ZDMA 10 phr을 첨가하여 제조된 배합물의 가교특성을 레오메터로 관찰함으로써 확인할 수 있었으며, 이 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 DCP만을 이용하여 가교시키는 경우에 비해 ZDMA를 함께 첨가함으로써 가교가 일어나기 시작하는 시간이 빨라지며 가교도를 나타내는 최대 토오크값이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 금속 아크릴산염의 첨가에 의한 가교속도와 가교밀도의 증가효과는 플라스틱과의 용융혼합 중의 동적 가교 과정에서도 발현되어 고무상의 가교밀도를 증가시켰을 것으로 판단된다.

2. 기계적 물성

제조된 블렌드의 조성에 따른 인장강도, 파단신율, 인열강도 및 고무탄성을 나타내는 인장 시의 영구변형율을 측정된 결과를 Table 1에 나타내었

Table 1. Properties of Blends.

sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength (kN/m)	Tension set (%)
Simple blend	3.72	55.7	25.5	62
DV blend*				
ZDMA-0 phr**	5.10	70.3	24.3	38
ZDMA-3 phr	6.58	108.9	28.0	29
ZDMA-5 phr	7.5	132.7	42.0	30
ZDMA-10 phr	8.72	227.4	56.2	30
ZDMA-12 phr	7.84	157.2	50.9	29
ZDMA-15 phr	7.87	114.8	47.3	30

\* DV: Dynamically vulcanized blend (2 phr DCP per 100 part of rubber)

\*\* Amount of ZDMA(phr) is based on 100 phr of NBR.

다. Table 1에서 볼 수 있듯이 동적가교 블렌드가 단순 블렌드에 비해 우수한 기계적 물성과 고무탄성을 나타내었으며, DCP만을 사용하여 동적가교시킨 블렌드에 비해 ZDMA를 함께 첨가한 경우 더욱 우수한 물성의 증가를 나타내었다. Figure 4~Figure 7에는 ZDMA를 첨가하여 동적가교 시킨 PP/NBR 블렌드에 있어 ZDMA의 첨가량에 따른 인장강도, 파단신율, 인열강도 및 인장 시의 영구 변형율의 변화를 나타내었다. ZDMA가 첨가됨에 따라 DCP만을 첨가하여 동적가교시킨 블렌드에 비해 인장강도, 파단신율 및 인열강도가 증가되는 것이 관찰되었으며, ZDMA의 첨가량이 고무 양을 기준으로 10 phr 첨가되었을 때 DCP만을 첨가하여

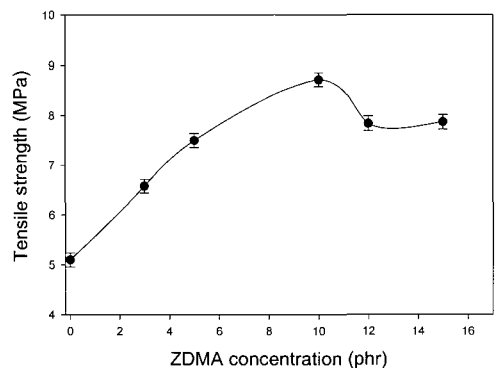


Figure 4. ZDMA content vs. tensile strength of dynamically vulcanized blends.

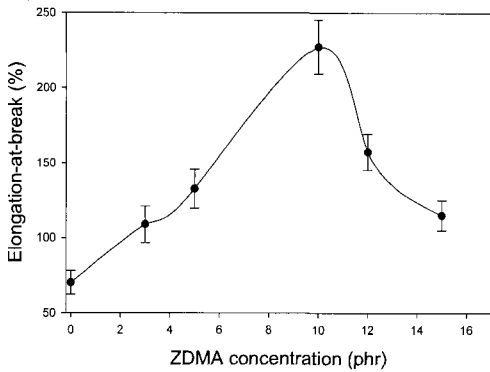


Figure 5. ZDMA content vs. elongation-at-break of dynamically vulcanized blends.

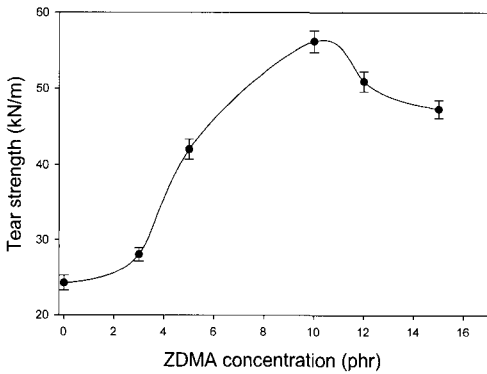


Figure 6. ZDMA content vs. tear strength of dynamically vulcanized blends.

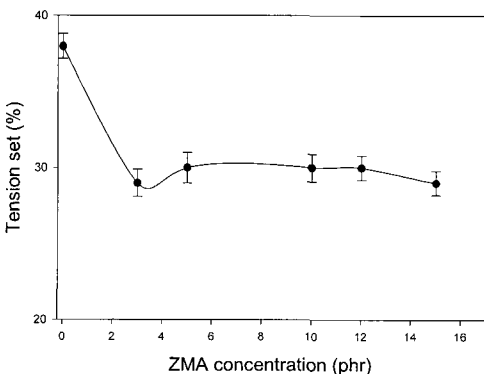


Figure 7. ZDMA content vs. tension set of dynamically vulcanized blends.

동적가교시킨 블렌드에 비해 인장강도는 약 1.3배, 파단신율은 3.2배, 인열강도는 2.3배 정도의 증가를

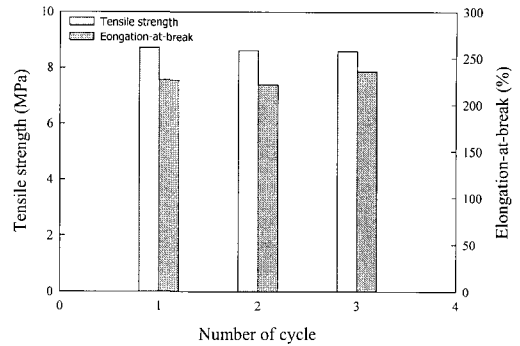


Figure 8. Reprocessibility of dynamically vulcanized blend.

나타내었으며, 인장 시의 영구변형율은 약 20% 감소하였다. 일반적으로 동적가교된 고무/플라스틱 블렌드에서 기계적물성, 고무탄성 등은 고무상의 가교도가 높을수록, 분산된 고무상의 크기가 작고 균일할수록 증가된다고 보고되어 지고 있다.<sup>3</sup> 앞서 ZDMA첨가에 의해 NBR의 가교밀도가 향상된 것이 동적가교블렌드에서도 반영된 결과라 판단된다. 또한, 가황곡선의 결과에서 보듯이 ZDMA가 첨가됨에 따라 고무상의 가교반응이 촉진되는 것은 용융혼합 시 가해지는 전단력에 의해 가교된 고무입자를 효과적으로 분쇄시켜 분산상의 크기의 저하를 유도할 수 있을 것으로 판단되며, 이는 향후 전자현미경을 이용한 모폴로지분석 실험으로부터 확인될 필요가 있다. 한편, ZDMA가 고무상의 가교반응을 효과적으로 일어날 수 있도록 함으로써 과산화물 가교에 의한 동적가교 과정 중 수반될 수 있는 PP의 열화를 억제할 수 있는 것도 얻어진 동적가교 블렌드의 기계적 물성의 증가에 기여하였으리라 판단된다.

DCP와 ZDMA를 고무에 대해 각각 2 phr 과 10 phr 사용하여 제조한 PP/NBR (30/70)동적가교 블렌드의 용융가공성과 재활용성을 확인하기 위하여, 블렌딩한 후 압축성형한 시료를 다시 내부혼합기에서 용융가공하고, 이를 압축 성형하는 작업을 3회 반복하여 인장물성의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 반복적인 가공/성형에 의해서도 인장강도 및 파단신율 등의 큰 변화가 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이로부터 제조

된 블렌드는 용융가공성 및 재활용성이 가능한 열가소성탄성체임을 확인 할 수 있었다.

#### IV. 결 론

이상의 결과로부터 과산화물가교에 의한 NBR/PP 동적가교 블렌드를 제조함에 있어 소량의 메타크릴산 아연염을 첨가함으로써 블렌드의 기계적물성 및 고무탄성을 향상시킬 수 있음을 알았다. 이와 같은 동적가교에 의해 제조된 PP/NBR 블렌드는 반복용융 가공에 의해 물성 변화가 수반되지 않아 재활용이 가능한 열가소성탄성체임을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. C. P. Rader, "Handbook of Thermoplastic Elastomers", ed. by B. M. Walker and C. P. Rader, Von Nostrand Reinhold Co., New York, 1988.
2. S. K. De and A. K. Bhowmick, "Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends", Horwood, New York, 1990.
3. S. Abdou-Sabet, R. C. Puydak, C. P. Rader, "Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 476 (1996).
4. P. Ghosh, B. Chattopadhyay, A. K. Sen, "Thermoplastic Elastomers from Blends of Polyethylene and Ethylene-propylene-diene Rubber: Influence of Vulcanization Technique on Phase Morphology and Vulcanizate Properties", *Polymer*, **35**, 3958 (1994).
5. Y. Kim, W.-J. Cho, C.-S. Ha, W. Kim, "The Control of Miscibility of PP/EPDM Blends by Adding Ionomers and Applying Dynamic Vulcanization", *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1592 (1995).
6. N. K. Gupta, A. K. Jain, R. Singhal, A. K. Nagpai, "Effect of Dynamic Crosslinking on Tensile Yield Behavior of Polypropylene/Ethylene-propylene-diene Rubber Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2104 (2000).
7. S. Akhtar, P. P. De, and S. K. De, "Effect of Blend Ratio, Dynamic Crosslinking, and Half Black on Failure Properties and Hot Air and Acid Ageing Resistance of Thermoplastic Elastomer from Natural Rubber-High Density Polyethylene Blends", *Mater. Chem. Phys.*, **12**, 235 (1985).
8. H. I. Salmah, M. Nasir, "Thermoplastic Elastomers based on Polypropylene/Natural Rubber and Polypropylene Recycle Rubber Blends", *Polym. Test.*, **21**, 389 (2002).
9. S. George, R. Joseph, S. Thomas and K.T. Varughese, "Blends of Isotactic Polypropylene and Nitrile Rubber: Morphology, Mechanical Properties and Compatibilization", *Polymer*, **36**, 4405 (1995).
10. S. George, N. R. Neelakantan, K. T. Varughese, and S. Thomas, "Dynamic Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene/Nitrile Rubber Blends: Effect of Blend Ratio, Reactive Compatibilization and Dynamic Vulcanization" *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2309 (1997).
11. S. George and S. Thomas, "Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Blends of Polyethylene and Nitrile Rubber", *Polymer*, **41**, 1507 (2000).
12. D. K. Setua, C. Soman, A. K. Bhowmick, and G. N. Mathur, "Oil Resistant Thermoplastic Elastomers of Nitrile Rubber and High Density Polyethylene Blends", *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 10 (2002).
13. X. Zhang, H. Huang and Y. Zhang, "Dynamically Vulcanized Nitrile Rubber/Polypropylene Thermoplastic Elastomer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2862 (2002).
14. S. Anandhan, P. P. De, S. K. De, A. K. Bhowmick, "Thermoplastic Elastomer Blend of Nitrile Rubber and Poly(styrene-co-acrylonitrile). I. Effect of Mixing Sequence and Dynamic Vulcanization on Mechanical Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1976 (2003).
15. H. Huang, J. Yang, X. Liu, Y. Zhang, "Dynamically Vulcanized Ethylene-Propylene Diene Terpolymer/Nylon Thermoplastic Elastomers", *Eur. Polym. J.*, **38**, 857 (2002).
16. M. Okamoto, K. Shiomi, T. Inoue, "Structure and Mechanical Properties of Poly(butylene terephthalate)/Rubber Blends Prepared by Dynamic Vulcanization", *Polymer*, **35**, 4618 (1994).
17. X. Yuan, Z. Peng, Y. Zhang, and Y. Zhang, "The

- Properties and Structure of Peroxide-cured NBR Containing Magnesium Methacrylate”, *Polymers & Polymer Composites*, **7**(6), 431 (1999).
18. D. Yin, Y. Zhang, Y. Zhang, Z. Peng, Y. Fan, K. Sun, “Reinforcement of Peroxide Cured Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates by Methacrylic Acid and Magnesium Oxide”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2677 (2002).
  19. X. Yuan, Z. Peng, Y. Zhang, “In-Situ Preparation of Zinc Salts of Unsaturated Carboxylic Acids to Reinforce NBR”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2740 (2000).
  20. Z. Peng, X. Liang, Y. Zhang, Y. Zhang, “Reinforcement of EPDM by In-Situ Prepared Zinc Dimethacrylate”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1339 (2002).
  21. N. Nagata, T. Sato, T. Fujii, Y. Saito, “Structure and Mechanical Properties of Hydrogenated NBR/Zinc Dimethacrylate Vulcanizates”, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **53**, 103 (1994).
  22. A. Du, Z. Peng, Y. Zhang, Y. Zhang, “Properties of EVM Vulcanizates Reinforced by In-Situ Prepared Sodium Methacrylate”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2192 (2003).