

NBR/PVC의 polymer blend에 관한 연구(第2報)

國立工業研究所 고무研究室

許東燮·李正根*

(1971. 3. 10. 受理)

Studies on NBR/PVC polymer blend (part 2)

by

Dong-Sub Huh and Dr. Jung-Keun Lee*

ABSTRACT

The intention of this study is to investigate the properties of polymer blend, NBR/PVC vulcanizates and blending procedures such as roll-mixing temperatures and sequences for polymer blending of NBR and PVC(resin type).

The results obtained are as follows:

1. The roll temperature applied for polymer blending is around 150°C. At this temperature region, the degradation of rubber stock, which may be caused by heat, can be minimized and mill processing in practical application in industries can also be facilitated.
2. It is obviously necessary that a small amount of plasticizers should be added to the stock for improving processibility of roll mixing and physical properties.
3. On roll-mixing sequence, it is more effective that PVC compounded with plasticizer is added to NBR milled on hot roll.
4. The vulcanizates of the blends with different degree of polymerization of PVC are similar to one another in properties.
5. NBR/PVC(70/30) blends shows the better physical characters than over-made foreign latex blend except abrasion-resistance.
6. As PVC addition ratio is increased, the physical properties such as resistance to ozone, tear, heat and oil and tensile strength, modulus, hardness have also improved, on the other hand, tension set and rebound character decreased.
7. The curve of ultimate elongation have point of inflection at the ratio of 30~40 part of PVC.
8. While CR is blended, the physical properties such as brittle point, rebound and resistance to oil in high temperature have improved.
9. Polymer blend of NBR and domestic PVC is applied for the industrial utility such as rubber sole and heel, electric wire cover and oil-resistant packing, coating and gasket, printing roll, film for food packing etc.

I. 序 言

農産加工物인 天然고무의 生産量이 재배지역등의 環

※ 建國大學校 教授, 理學博士

境등으로 거의 一定量인데 比하여 各種 合成고무의 生産量은 急増되고 있어 合成고무의 使用率이 점차 증가되고 있다.

이러한 合成고무들도 各各의 長短點이 있어 使用에 制限을 받고 있는바 이를 改質하고자 많은 研究가 進

展되고 있는 가운데 두 種類 以上の 고무를 混和하는 研究도 盛旺하고 있는 中^① 最近에는 各種 熱可塑性 樹脂와 高무를 blend 하는 研究^②도 있으며 PVC와 高무를 blend 하는 研究^③도 있지만 高무의 종류 및 PVC의 종류별로 보면 몇몇에 不遇하다.

本報는 NBR, CR 等の 極性고무와 國産 PVC, 加소 劑, 보강제 및 기타 배합약품을 사용한 blend 물의 物理的性質과 NBR/PVC가 70/30인 latex 共沈物과의 物性比較도 行하여 acrylonitril과 butadiene 등 monomer의 수입 및 방대한 製造시설이 要求되는 latex 共沈物 製造에 比하여 간단한 기준시설인 roll을 利用함으로써 제품生産工場에서도 容易하게 製造할 수 있으며, 耐熱性, 反撥彈性 및 耐寒性を 보완하고자 CR의 첨가를 行하여 國産 PVC 및 기타 國産 배합제의 소비를 장려할 수 있고 生産원가의 절하 및 特性製品製造에 기여될 것으로 본다.

II. 實 驗

1. 原 料

本 實驗에 使用한 原料는 다음과 같다.

NBR (Acrylonitrile butadiene rubber)는 日本 Geon Co.의 Nipol N-31을 사용하였으며 CR(Chloroprene rubber)는 美國 Du Pont Co.의 Neoprene -W를 사용하였다. PVC (Polyvinyl chloride)는 韓國化成工業(株)의 골든벨 SG-800(DP 800) SG-1100(DP 1030) 및 SG-1300(DP 1320)을 사용하였으며 carbon black은 韓國르티넬탈카아본(株)의 SRF를 사용하였고 亞鉛華는 東震化學工業社의 特級品, 老化防止劑 PBN(N-phenyl-β-naphthyl amine, Antioxidant PBN)과 加黃促進劑인 MOR(2-morpholino-thio-benzothiazole, Santocure MOR) 및 TMTM(Tetramethyl-thiuram-monosulfide, Ultra Fast Accelerator Mono-Thiurad)는 Monsanto Rubber Chemical Co.의 것을, NBR/PVC(70/30)의 라텍스 공침물은 日本合成고무(株)의 NV-72를 사용하였고 DOP, stabilizer 및 고무용 황은 國産 시판품이었다.

2. 實驗方法

2.1 NBR/PVC의 混練溫度

2.1.1 配 合

本實驗에 使用한 配合比는 Table 1과 같으며 여기에 使用한 PVC는 重合度가 約 1000 程度의 것이다.

2.1.2. 混練 및 加黃

Roll는 8"×16"로 회전비가 1 : 1.25(앞 roll의 회전

Table 1. Standard recipe of NBR/PVC (70/30)

Item	Recipe(phr)	Remark.
NBR	30	} Master-batch
PVC	30	
Plasticizer, DOP	15	
Stabilizer, Cd-Ba.	0.9	
Stabilizer, Butyl-Sn.	0.45	
NBR	40	
Stearic acid	0.7	
Zinc oxide	3.5	
Carbon black	35	
Antioxidant, PBN	0.7	
Vul. accelerator, MOR	1.0	
Vul. accelerator, TMTM	0.42	
Sulfur	1.0	

24 r. p. m)인 것을 사용하였다.

로오루 간격을 1.0mm로 조절하여 NBR를 素練한다음 미리 혼합시킨 PVC(DP 1030 정도), DOP 및 stabilizer를 加하여 混練하고 carbon black(SRF), stearic acid, zinc oxid, PBN을 加하여 충분히 混練한다.

이때 로오루의 溫度는 100±3°C 및 150±3°C로 하였다.

위의 順序로 混練된 시료는 室溫에서 一夜間 放置熟成시킨 다음 로오루 溫度를 80±3°C로 조절하여 sulfur, vul. accelerator를 加하여 混合시킨 blend stock를 약 3mm의 두께로 sheeting하여 加黃하였다. 加黃은 電氣加熱式 press로 155~160°C에서 15분동안 加黃한 것이다.

2.2 NBR/PVC의 混練順序

2.2.1. 配 合

本 實驗에 使用한 配合比 및 PVC의 重合度는 2.1.1과 같다.

2.2.2. 混練順序

混練順序는 다음과 같이 N法, P法 및 M法の 3種으로 나누었다.

N法……먼저 NBR을 로오루에 담은 다음 DOP 및 stabilizer를 混合한 PVC를 加하는 方法.

P法……DOP 및 stabilizer를 混合한 PVC를 먼저 로오루에 담은 다음 NBR를 加하는 方法.

M法……먼저 NBR을 로오루에 담은 다음 미리 混練한 master-batch를 加하는 方法.

2.2.3. 混練 및 加黃

混 練

混練溫度를 150±3°C로 유지하면서 N法은 2.1.2와

같이 混練하였고 P 法은 NBR 代身 PVC 를 먼저 로오루에 溶融 gel 化시킨 다음 2.1.2와 같이 混練하였으며 M 法은 NBR 40 part 를 로오루에 감은 다음에 NBR : PVC 가 1 : 1 인 master-batch 를 加하여 2.1.2와 같이 混練하였다. 加黃劑 및 加黃促進劑의 配合는 모두 2.1.2와 같이 하였다.

2.3. NBR와 重合도가 다른 PVC와의 blending

2.3.1. 配合

本實驗에 사용한 配合化는 表 1과 같으며 PVC는 重合도가 約 800, 1000 및 1300의 것을 사용하였다.

2.3.2. 混練 및 加黃

混練 및 加黃은 2.2.3의 N 法과 같이 하였다.

2.4. NBR/PVC의 配合比의 變化

2.4.1. 配合

本實驗에 사용한 配合比는 Table 2와 같다.

Table. 2 Blend ratio of NBR/PVC

Item sample	NBR	PVC (\overline{DP} 1000)	NV-72	CR-W	DOP	stabilizer		Carbon black	ZnO	St-A	PBN	S	Accelerator		Cure time at 155°C (min)
						Cd-Ba 系	Butyl- Sn系						MOR	TMTM	
A	100	—	—	—	—	—	—	50	5	1	1	1.5	1.5	0.6	8.2
B	90	10	—	—	5	0.3	적량	45	4.5	0.9	0.9	1.35	1.35	0.54	11.0
C	80	20	—	—	10	0.6	"	40	4.0	0.8	0.8	1.2	1.2	0.48	12.6
D	70	30	—	—	15	0.9	"	35	3.5	0.7	0.7	1.	1.	0.42	16.5
N	—	—	100	—	—	—	"	35	"	"	"	"	"	"	"
P	70	30	—	—	—	0.9	"	35	"	"	"	"	"	"	15.2
R	60	30	—	10	15	0.9	"	35	"	"	"	"	"	"	16.5
E	60	40	—	—	20	1.2	"	30	3.0	0.6	0.6	0.9	0.9	0.36	19.7
F	50	50	—	—	25	1.5	"	25	2.5	0.5	0.5	0.8	0.8	0.3	18.0
G	40	60	—	—	30	1.8	"	20	2.0	0.4	0.4	0.6	0.6	0.24	37.6
H	30	70	—	—	35	2.1	"	15	1.5	0.3	0.3	0.45	0.45	0.18	44.0
I	20	80	—	—	40	2.4	"	10	1.0	0.2	0.2	0.3	0.3	0.12	52.0
J	—	100	—	—	50	3.0	"	—	—	—	—	—	—	—	Cooling

2.4.2. 混練 및 加黃

混練溫度를 $150 \pm 3^\circ\text{C}$ 로하여 2.1.2와 같이 하였다. 다만 시료 A 및 N는 $80 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 하였다.

加黃은 Monsanto Co. 의 Rheometer (Model-100)를 사용하여 $155 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 각 시료의 最適加黃時間을 測定(Table 2의 cure time 및 Fig. 1 참조)하여 電氣加熱式 press 로 $155 \sim 160^\circ\text{C}$ 에서 加黃하였다.

III. 試驗方法

引張試驗……KS 1 號型 試驗片을 사용하여 KSM-6518 (加黃고무 物理試驗方法)에 의하였다.

硬度……KSM-6518 에 따라 spring 式 硬度計로 試驗하였다.

引裂試驗……KSM-6518 에 따라 B 型 試驗片으로 試驗하였다.

反撥彈性試驗……ASTM-D-1054-55 에 따라 Goodyear-Healey Rebound Pendulum Tester 로 15 deg에서 試驗하였다.

未加黃 sheet 의 收縮率試驗……最終 blend stock 를 로오루 온도 $80 \pm 3^\circ\text{C}$ 에서 로오루 간격을 1.0mm로 하

여 뽑은 sheet 를 四方 200mm 로 절단하고 그 中央에 標線거리 100mm 를 그어 常溫에서 평탄한 木板위에 24시간 두었다가 그 收縮率을 測定하였다.

永久伸張率試驗……KSM-6518 에 따라 KS 1 號型 試驗片으로 標線거리를 40mm 로 하여 50% 로 引張하여 10分 後에 수축시키고 10分 後에 伸張率을 測定하였다
老化試驗……KSM-6518 에 따라 試驗管加熱老化試驗器로서 100°C 에서 10, 20 및 30時間으로 老化시켰다.

耐油試驗……KSM-6518 에 따라 No. 3. 기름 中에서 100 및 150°C 에서 각각 22, 50 및 70 시간 침지시켰다가 體積 및 重量變化 와 硬度變化等을 測定하였다.

耐오존龜裂試驗……KSM-6518 에 따라 Mast Ozone Test Chamber Model 700-1을 사용하여 靜的試驗을 하였다.

屈曲龜裂成長試驗……ASTM-D-813-59 에 따라 De Matta Flexing Machine 으로 절단 굴곡회수를 측정하였다.

耐寒性試驗……ASTM-D-746-57T 에 따라 Solenoid-Actuated Brittleness Temperature Tester 를 사용하여 brittle point 를 測定하였다.

IV. 實驗結果 및 考察

4.1. NBR/PVC의 混練溫度의 影響

NBR/PVC(70/30)의 混練溫度를 $100 \pm 3^\circ\text{C}$ 및 $150 \pm 3^\circ\text{C}$

3°C 로 變化시켰을 때의 物性は 다음 Table 3에서 보는 바와 같이 混練溫度가 높으면 引張強度 및 伸張率 이 커지고 硬度 및 modulus가 다소 떨어진다.

Table. 3 Physical properties of NBR/PVC (70/30) blended vulcanizates on roll mixing temperatures.

roll temp. ($^\circ\text{C}$)	Item Tensile strength (kg/cm^2)	Elongation (%)	Hardness (Hs)	Tear strength (kg/cm)	Modulus(kg/cm^2)		
					100%	200%	300%
100	165	470	68	78	36	77	115
150	210	590	64	79	26	55	96

100°C 부근에서는 PVC가 충분히 용융되지 못하고 충전제로, 막연히 混合되어 있다가 加黃하는 동안에 一部分이 용융결합된 것으로 생각되어 NBR/PVC의 blend는 150°C 이상에서 混練할 必要가 있다.

4.2. NBR/PVC blend의 混練順序에 의한 影響

4.1의 結果에 따라 混練溫度를 $150 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 하여 混

練順序에 의한 加黃體의 物性は Table 4에서 처럼 物理的 性質은 거의 비슷하나 現場의 加工工程에서 特別 重要的 未加黃體의 收縮率은 N法, M法, P法이 順次로 나빠지며 混練作業時의 押出 sheet의 表面平滑性(肉眼 관찰)이나 混練速度는 N法이 다소 좋은 結果를 나타 내고 있다.

Table. 4 Physical properties of vulcanizates on roll mixing sequences

Mixing sequence	Item Tensile strength (kg/cm^2)	Elongation (%)	Tear strength (kg/cm)	Hardness (Hs)	Rebound (%)	Modulus(kg/cm^2)			Shrinkage of un vul. (%)
						100%	200%	300%	
N	210	590	79	64	34	26	55	96	2.0
P	200	570	76	63	33	24	55	95	3.2
M	197	560	87	65	36	31	62	96	2.8

4.3. 重合度가 다른 PVC와의 blending.

4.1 및 4.2의 結果에 따라 PVC의 重合度가 物性に 미치는 影響을 檢討하고자 blend ratio를 70 : 30, 混練

溫度를 $150 \pm 3^\circ\text{C}$, 混練順序를 N法으로 하였을 때의 加黃體의 物性は Table 5와 같다.

위에서 引張강도 및 신장율은 \overline{DP} 1000이 가장 높고

Table. 5 Physical properties of vulcanizates on degree polymerizations of P. V. C.

PVC	Item Tensile strength (kg/cm^2)	Elongation (%)	Tear strength (B form) (kg/cm)	Hardness (Hs)	Rebound (%)	Modulus(kg/cm^2)		
						100%	200%	300%
\overline{DP} 800	192	530	77	65	37	31	64	104
\overline{DP} 1000	210	590	79	64	34	26	55	96
\overline{DP} 1300	194	450	79	68	33	38	83	115

인 引張강도는 거의 비슷하며 경도 및 modulus는 \overline{DP} 1300이 가장 높다.

고무彈性體로서의 物性は \overline{DP} 1000이 좋다고 볼 수 있고 \overline{DP} 1300은 다소 剛性을 나타내어 라디오나 전기 시계등의 case, 식품포장용 film 등에 적합하겠지만 PVC의 重合度에 미치는 큰 影響은 나타나지 않는다.

4.4. NBR/PVC의 blend ratio에 대한 影響

Table 2의 配合에 의한 混練作業에서 PVC의 含量이 많아질수록 混練時間이 길어지며 (分散程度를 肉眼으로 判斷) 混練溫度도 높은 것이 좋겠고 押出 sheet

의 表面平滑性은 NBR의 含量이 많아질수록 凹凸이 甚하며 plasticizer 無添加 시료 P는 시료 D보다 混練時間도 길고 表面도 거칠다. Mooney 粘度는 PVC가 증가될수록 initial viscosity, minimum viscosity 및 加黃率이 減少되고 있으나 plasticizer 無添加 시료 P는 例外的인 曲線을 나타내며 시료 F는 早期 scotching 現象이 나타난다. (Fig. 1)

各 blend 加黃體의 引張強度 및 伸張率은 Fig. 2에서 처럼 PVC의 含量이 증가될수록 引張強度는 거의 直線의 曲線으로 증가되고 있으나 伸張率은 70/30~50/50에서

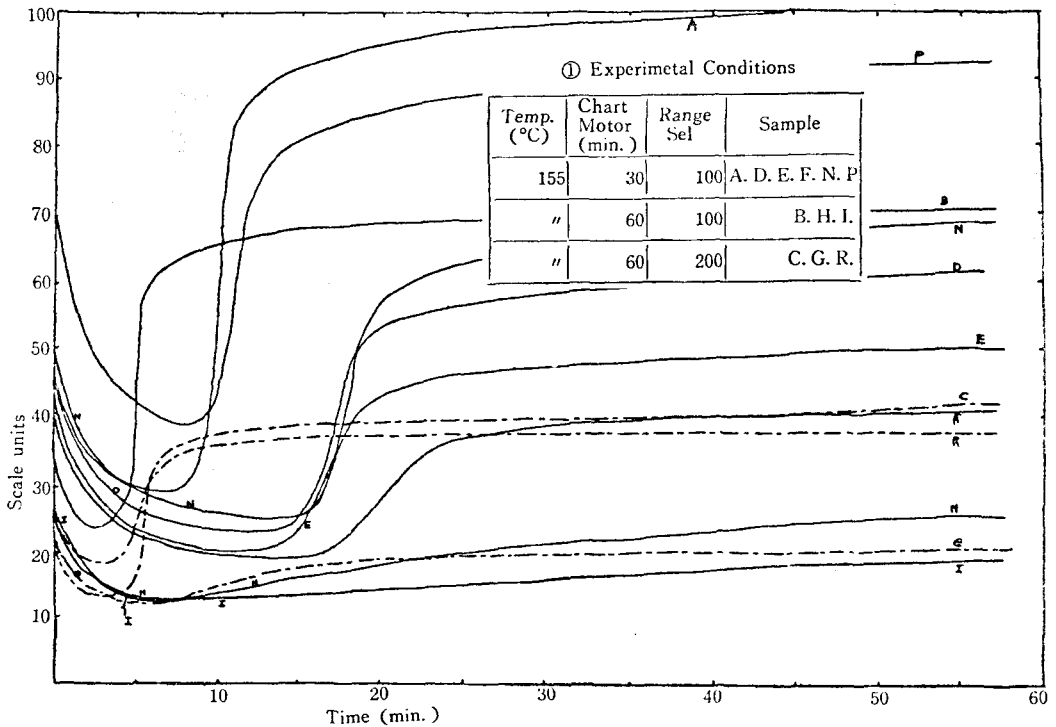


Fig. 1 Determination of the optimum cure time by Rheometer

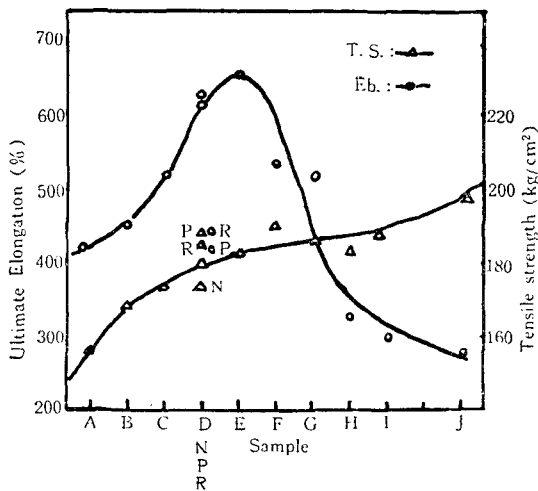


Fig. 2 Comparison of tensile strength and elongation versus NBR/PVC ratio.

最高 彎曲點이 나타난다. plasticizer 無添加 시료 P 와 CR 10 part 를 加한 시료 R 는 引張強度에 比하여 낮은 伸張率을 나타내는데 plasticizer 의 첨가 및 CR 의 低溫混合이 요구된다.

Fig. 3 에서 100% 및 200% modulus 를 보면 100%

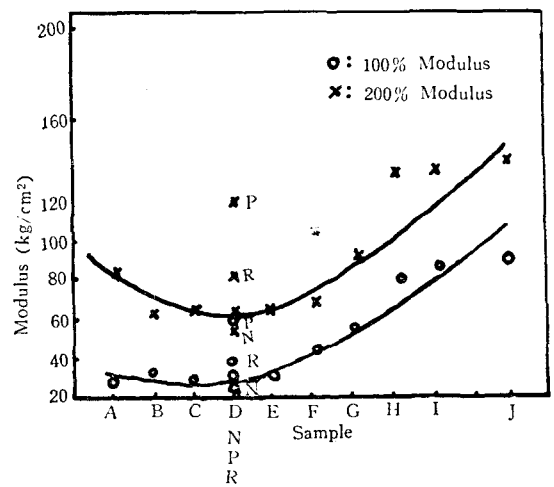


Fig. 3 Comparison of 100 and 200% modulus versus NBR/PVC ratio.

modulus 는 PVC 의 함량증가에 따라 증가되나 200% modulus 는 70/30 부근에서 最低彎曲點을 나타내며 시료 P 는 예외적으로 높고 시료 N 는 다소 낮다.

硬度變化는 PVC 의 함량증가에 따라 증가되며 시료 P 는 월등히 높은 경도를 나타낸다. (Fig. 4)

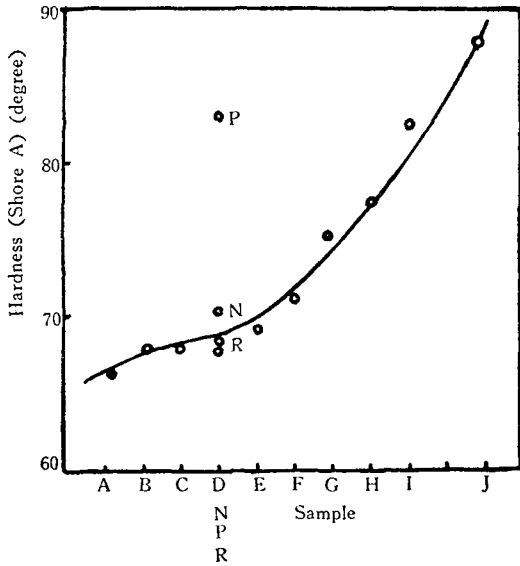


Fig. 4 Comparison of hardness versus NBR/PVC ratio.

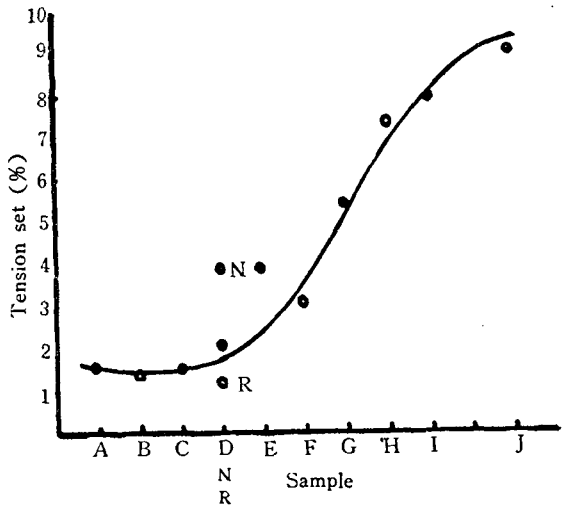


Fig. 6 Comparison of tension set versus NBR/PVC ratio.

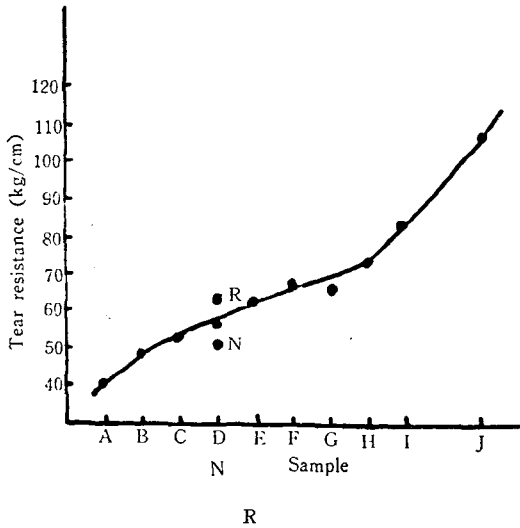


Fig. 5 Comparison of tear resistance versus NBR/PVC ratio.

引裂強度는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 PVC의 함량이 증가될 수록 그 값이 거의 直線的으로 증가되고 있다.

Fig. 6에서 伸張永久늘음을 보면 PVC의 함량이 30 part까지는 완만하게 커지다가 그 이상에서는 점차 커져서 低伸張彈性이 나타나고 있다.

시료 N는 높은 값을 보여주고 시료 D는 가장 낮은 값으로 좋은 결과를 나타낸다.

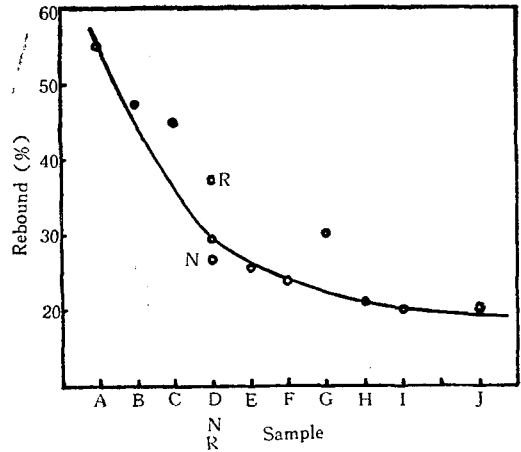


Fig. 7 Comparison of rebound v. s. NBR/PVC ratio.

Fig. 7의 反撥彈性은 PVC의 함량이 증가될 수록 점차 나빠지며 시료 D는 시료 N보다는 좋으나 시료 R보다는 나쁜 값을 나타낸다.

Fig. 8의 굴곡균열성장율을 보면 PVC보다는 NBR이 다소 우수하나 각각의 單獨配合에서는 불과 95,000 ~ 120,000 굴곡에서 切斷되지만 blend 加黃體는 200,000 굴곡에서도 불과 몇 %의 成長率을 나타내는 것으로 PVC의 blending으로 NBR의 굴곡균열성장은 완전히 개질된다.

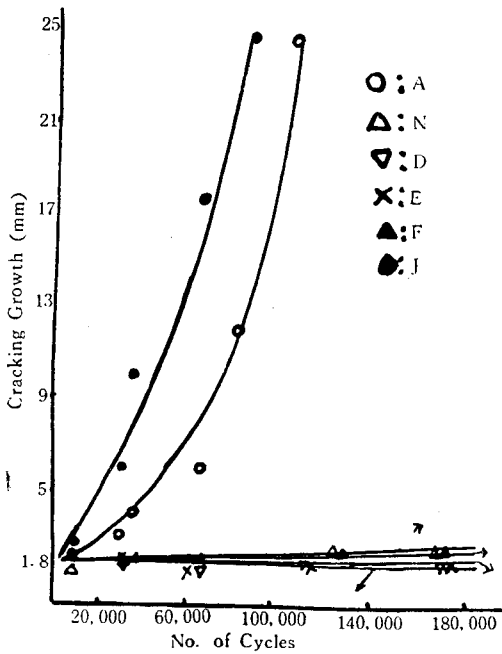


Fig. 8 Comparison of cracking growth on repeat cycles.

오존균열시험에서는 시험온도 $38 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 12.5%로 신장시킨 시험편을 오존농도 50 ± 3 pphm로 한靜的試驗으로 NBR 단독배합가황체(시료 A)만이 43時間에 表面에 작은龜裂이 생길 뿐 나머지 시료는 168時間까지도 이상이 없었으며 오존농도를 500 ± 3 pphm로 하여 14時間 연장시험하여도 이상이 없는 것으로서

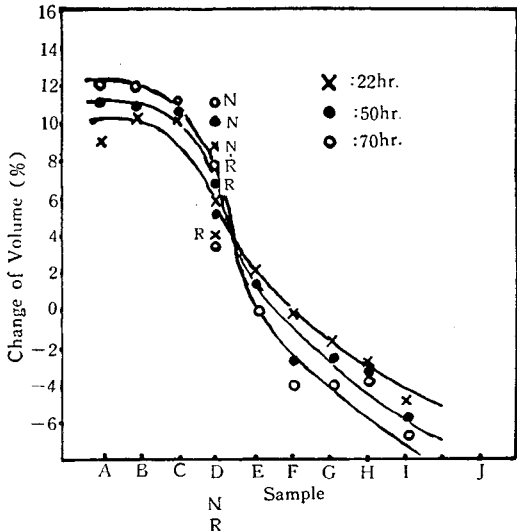


Fig. 9 Comparison of volume change on dipping time on oil resistance (100°C , No. 3 oil) versus NBR/PVC ratio.

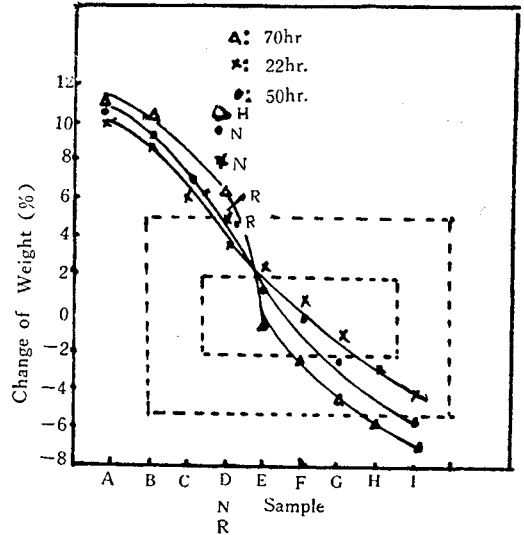


Fig. 10 Comparison of weight change on dipping time on oil resistance (100°C , No. 3 oil) versus NBR/PVC ratio.

PVC의 blending으로 耐오존성이 改善된다.

KSM-6518의 No. 3 기름에 대한 100°C 에서의 체적 및 중량변화를 Fig. 9 및 Fig. 10에서 침지시간別로 보면 체적변화가 중량변화보다 더 큰 변화율을 나타내며 PVC의 함량증가에 따라 낮은 率로 좋은 結果를 나타내고 있으며 또 PVC 30 part를 중간정도로 고무가 많은 쪽은 팽윤 및 흡유, PVC가 많은 쪽은 수축 및 용출이 심해지고 있다.

체적 및 중량변화가 $\pm 2\%$ 의 범위내에는 시료 E, F, G 및 H가 있고 $\pm 5\%$ 의 범위내에서는 시료 E 즉 PVC

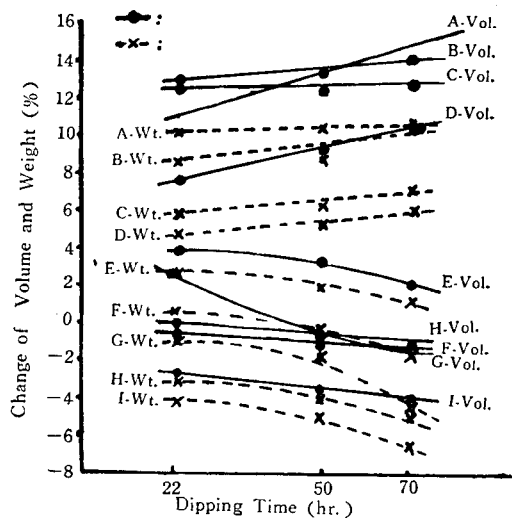


Fig. 11 Change of volume and weight on various dipping time on No. 3 oil resistance, 100°C

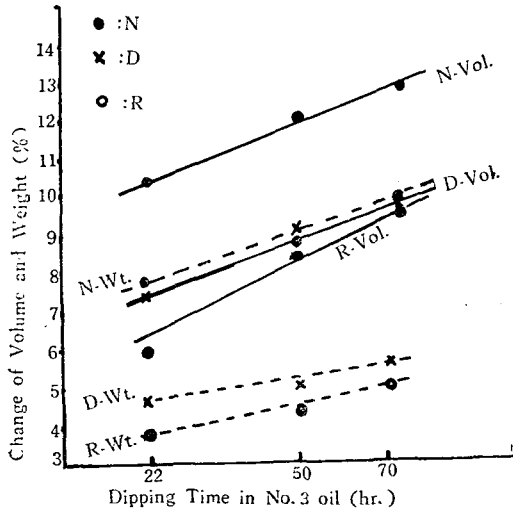


Fig. 12 Comparison of volume and weight change on various dipping time in oil versus sample D, N and R.

가 40 part 이상 blend 된 것들이며 중량변화에서는 시료 D 및 R도 $\pm 5\%$ 범위에 속한다.

100°C에서 체적 및 중량변화율의 값을 적게하기 위

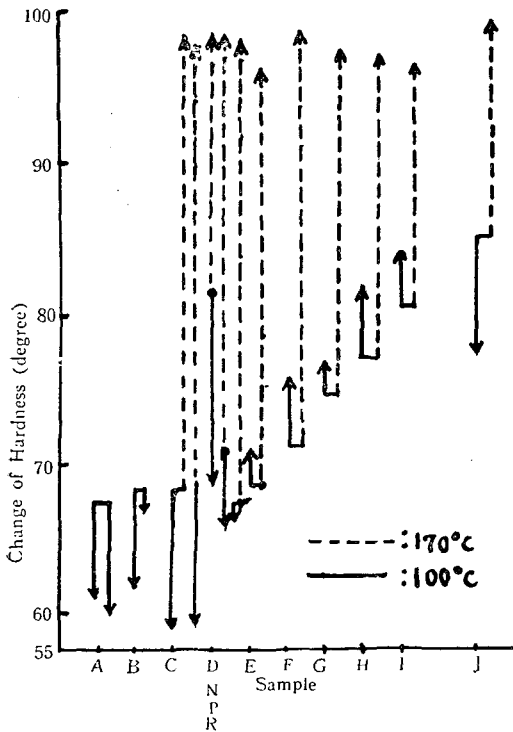


Fig. 13 Change of hardness at various temperature after dipped in No. 3 oil, 70 hr.

해서는 PVC가 30 part 이상으로 blend 함이 좋을 것이며 No. 3 기름에 대한 용해, 또는 용출성이 적은 plasticizer를配合하면 더 좋은 耐油性을 나타낼 수 있을 것 같다.

Fig. 11 및 Fig. 12에서 각 blend 加黃體의 침지시간에 따른 變化速度를 보면 체적변화에서는 시료 A, 중량변화에서는 시료 E 및 F가 비교적 急變化를 나타내고 같은 량의 PVC를 함유한 시료 D, N 및 R의 체적 및 중량변화는 N, D 및 R의 순으로 낮은 變化率을 나타내고 있어 加熱耐油性은 耐熱性 고무의 少量 blend 로 좋은 結果를 얻을 수 있겠다.

100 및 150°C에서 70시간 No. 3 기름에 침지한 후의 硬度變化를 보면 (Fig. 13) 100°C에서는 값의 再現性으로 보아 거의 비슷한 변화이지만 150°C에서는 시료 A 및 B를 除外한 나머지 시료는 모두 딱딱해져서 부서질 정도로 된다.

100°C에서는 PVC의 함량이 30 part 이상 blend 된 것은 硬度가 증가되고 그 以下の 것은 軟化되어 減少되지만 耐油性이 우수한 工業用 고무 packing 規格(JIS-K-6380)의 $-10 \sim +5$ 의 硬度變化 범위에는 모두 合格될 수 있다.

100 및 150°C에서 70시간 침지한 後의 硬度變化가 가장 적은 것은 시료 A 및 B로서 10 part 程度의 PVC blending 으로서는 고온인 150°C에서도 長時間 使用이 가능하나 그 以上の PVC 함량으로는 PVC의 2次轉移點 이상의 온도에서는 甚한 程度의 증가가 일어나게 된다.

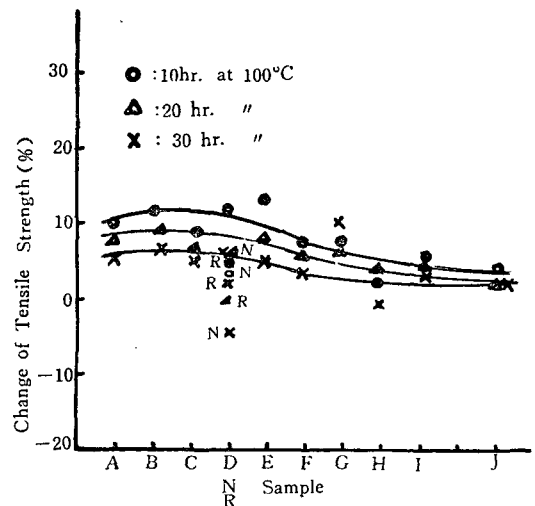


Fig. 14 Change of tensile strength versus NBR/PVC ratio.

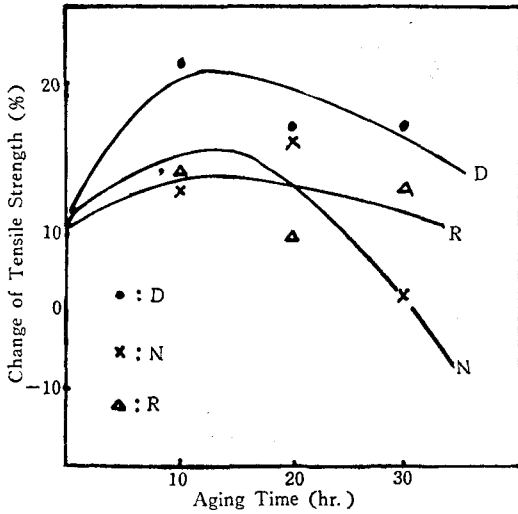


Fig. 15 Change of tensile strength various aging time on aging temperature of 100°C.

老化試驗은 一般的으로 行하고 있는 70°C 보다 높은 100°C 에서 行한 것으로¹⁹⁾ Fig. 14 및 Fig. 15 에서 老化後의 引張強度는 老化前의 引張強度보다 初期 老化後의 引張強度가 增加되었다가 老化時間에 따라 점차 감소되며 시료 N는 30時間에서 -로 저하된다. 각 시료에 대한 老化時間別 曲線을 보면 PVC의 含量이 增加될 수록 그 저하율이 완만하게 나타남으로 耐熱安定性이 좋다는 것을 알 수 있다.

老化後의 伸張率의 低下는 Fig. 16 및 Fig. 17 에 나타내었다.

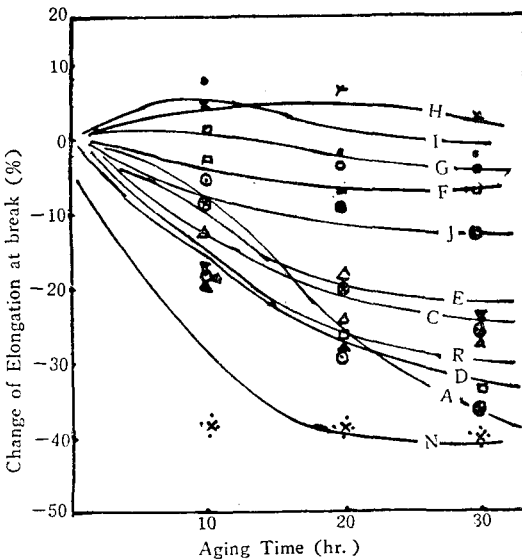


Fig. 16 Change of elongation at break various aging time on aging temperature of 100°C

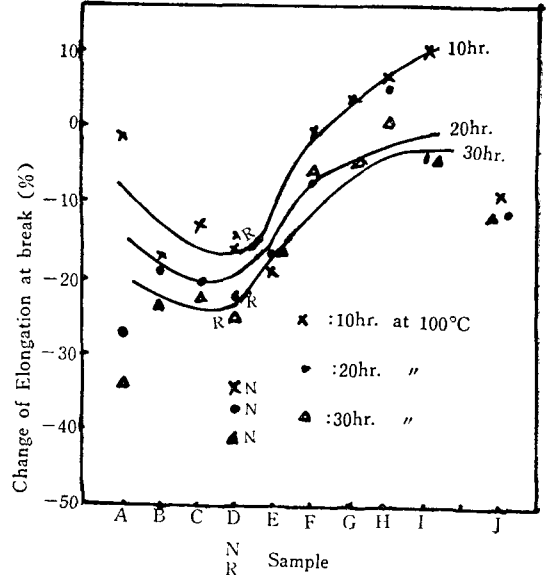


Fig. 17 Change of elongation at break versus NBR/PVC ratio.

老化時間에 대한 各 시료의 伸張率의 低下率曲線은 PVC의 含量이 增加될 수록 緩曲을 이루어 그 低下率의 값이 적어 耐熱性이 좋은 結果이며 시료 A와 N의 曲線의 急降下로 耐熱性이 보다 나쁜 結果를 나타낸다

Fig. 18 에서 老化後의 硬度變化를 보면 PVC 含量 50 part 를 中心으로 고무가 많은 쪽은 初期上昇을, PVC 가 많은 쪽은 初期下降을 보이면서 老化時間에 따라 硬度가 감소되었다.

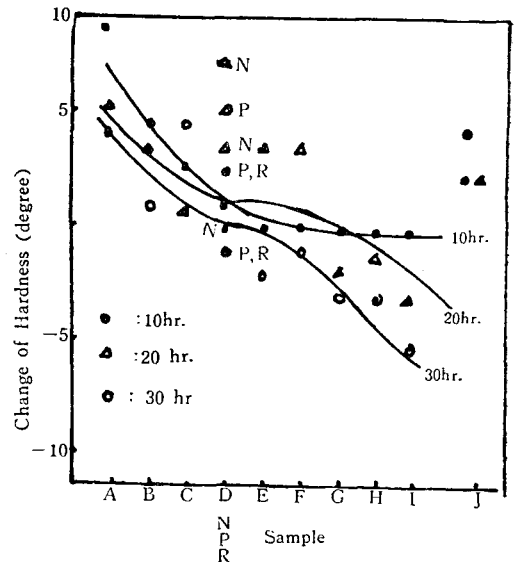


Fig. 18 Change of hardness v. s. NBR/PVC ratio.

老化後の 硬度變化를 ±5 로 보면 20 時間 老化에서 시료 N 및 P의 다소 例外的인 값을 除하고는 큰 變化가 없으며 PVC의 含量조절로서 硬度的 變化를 조절할 수 있겠다.

Fig. 19에서 加黃體의 比重(d_4^{20})을 보면 PVC의 含量증가에 따라 直線的으로 커지며 시료 N, P 및 R가 크게 나타난다.

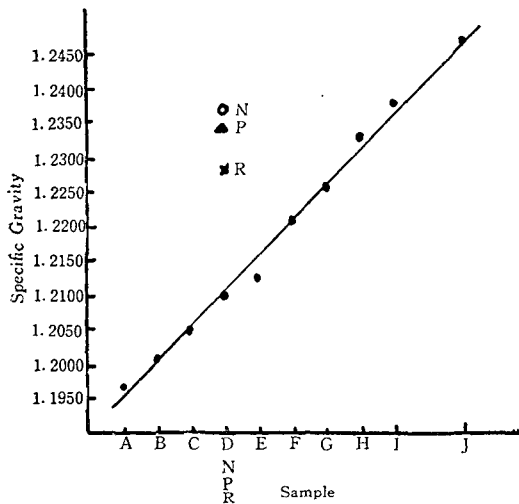


Fig. 19 Comparison of density

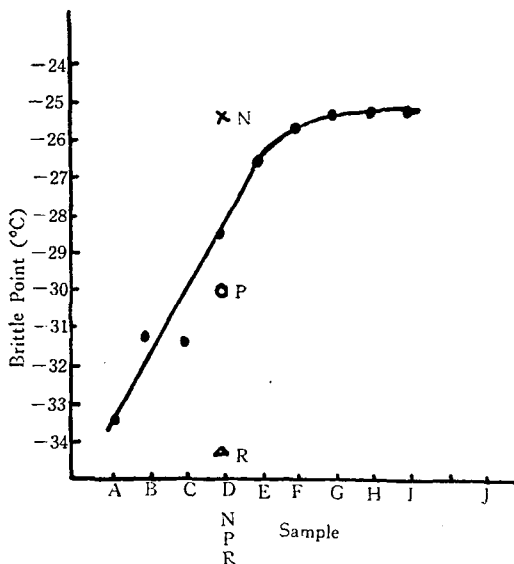


Fig. 20 Comparison of Brittle point.

Fig. 20에서 ASTM-D-746-57T에 따라 Solenoid-Actu-

ated Brittleness Temperature Tester를 사용한 脆化性(耐寒性)을 보면 PVC 50part까지는 거의 直線的으로 감소되다가 그 以上에서는 緩曲을 나타내며 CR의 소량첨가로 시료 N는 勿論 시료 D보다도 월등히 우수한 耐寒特性을 보여 CR의 첨가로 耐寒性을 改質할 수 있다.

V. 結 論

NBR/PVC의 polymer blending으로 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 混練溫度는 PVC의 2次轉移點 以上이 좋으나 고무의 劣化 및 現場에서의 熱效率等の 經濟性을 고려하여 150~160°C가 좋다.

2) 混練作業의 容易 및 加黃體의 物性等으로 可塑劑의 添加가 必要하다.

3) 로오루 混練方法은 NBR를 로오루에 담은 다음 可塑劑, 安定劑等を 混合한 PVC를 加하는 方法이 混練時間의 단축, 配合劑 分散의 容易 및 押出 sheet의 表面平滑性等으로 比較的 좋은 方法이었다.

4) PVC의 重合度는 加黃體의 物性에는 큰 영향이 없으나 1000~1100 정도의 것이 다소 좋다.

5) PVC의 含量이 증가될 수록 mooney viscosity는 증가되고 最適加黃時間도 길며 50 part에서 早期 scorching 현상이 일어난다. 또 引張強度, Modulus, 硬度, 比重, 引裂強度가 증가되고 耐油性, 耐熱性, 耐磨耗性 耐오존성, 耐屈曲龜裂性이 좋아지며 伸張永久늘음 및 反撥彈性이 나빠진다.

6) PVC 含量 40 part에서 伸張率은 最高灣曲點이 생긴다.

7) CR의 첨가로 耐寒性, 反撥彈性 및 高溫耐油性이 특히 改質된다.

8) 以上の 結果로 신발용 갑피 및 저창, 電線被覆, belt類, weather stripping, 海水防波용, 耐熱, 耐油(溶劑) 및 耐오존용 製品, 인쇄용 roll, 食品包裝用, 電氣器具用 Case等等에 적합하며 國產 PVC 등의 소비가 장려되어 제품의 原價가 切下될 수 있다.

參 考 文 獻

- ① 下里錠次, 日本ゴム協會誌, 33, 294 (1960)
- ② Larry Evans and E.G. Partridge, *Rubber Age*, 94, Nov., 272 (1963)
- ③ J.E. Callan, B. Topcik and F.P. Fard, *Rubber World*, 151, Mar., 60 (1965)
- ④ J.E. Young, W.B. Luther and V.R. Bruns,

- Rubber Age*, 98, Jan., 79 (1966)
- ⑤ 許東燮, 白南哲, 國立工業研究所報告, 16, 148(1966)
- ⑥ 白南哲, 許東燮, *Ibid.* 17, 227 (1967)
- ⑦ 井本稔 外 13 名, 日本ゴム協會誌, 38, 81, 657, 1007, 1073, 1080 (1965)
- ⑧ 井本稔 外 13 名, *Ibid.* 39, 4, 100 (1966)
- ⑨ D. W. Young, D. J. Buckley, R. G. Newberg and L. B. Turner, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 401 (1949)
- ⑩ D. Hay, H. A. Disterer and E. B. Storey, *Rubber Age*, 77 77, 94 (1955)
- ⑪ 古谷, 中田, 工業材料, 8, No. 9, 12 (1960)
- ⑫ 古谷, *Rubber Digest* 13, 38 (1961)
- ⑬ J. P., 275, 312
- ⑭ 後藤邦夫, 日本ゴム協會誌, 36, 720 (1963)
- ⑮ W. J. Abrams, *Rubber Age*, 91, 255 (1962)
- ⑯ A. A. Belin, A. G. Kronman, D. M. Yanovskii and V. A. Kargin, *Rubber Chem. and Techn.*, 34, 760 (1961)
- ⑰ D. C. Edwards and E. B. Storey, *Rubber Age*, 79, 787 (1956)
- ⑱ R. A. Emmett, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 730 (1944)
- ⑲ 許東燮, 白南哲, ゴム技術協會誌, Vol. 1, No. 1, 56 (1966)