

NR/MG Latex 블랜드필름의 제조 및 그의 기계적특성

김 공 수 · 박 준 하 · 엄 주 송 · 김 수 중*

충북대학교 공업화학과, *국립공업기술원

Preparation of NR/MG Latex Blend Films and its Mechanical Properties

K. S. Kim, J. H. Park, J. S. Eum, and S. J. Kim*

Department of Ind. & Eng. Chemistry, Chungbuk National University,

Cheong Ju 360-763, Korea

*National Ind. Technology Institute

ABSTRACT

Methylmethacrylate grafted latex(MGL) was prepared by emulsion graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber latex(NRL) by using *t*-butyl hydroperoxide and tetraethylene pentamine in an aqueous medium.

Blending of MGL and NRL with different mixing ratio carried out and viscosity and particle size distribution of blend latex were determined. It was found that the optimum condition of mature time, vulcanizing temperature and time for preparation of blend latex films were investigated.

latex films prepared by dipping process were measured.

As the result, blend latex(NR-d-MG) films obtained from two-dipping system were more excellent than NR and MG film obtained from one-dipping system.

I. 서 론

천연고무 라텍스(natural rubber latex, NRL)의 제품으로 각종 고무장갑, 고무풍선, 고무호스, 고무신발, 의료용품 및 생활용품 등으로 광범위하게 응용되며 그 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 고무제품들은 고유의 고무특성을 유지하면서 인장강도 및 탄성을 등의 기계적특성을 개선하기 위하여 NRL에 비닐계 모노머를 그래프트 공중합시키거나 합성고무 라텍스를 blending 함으로써 라텍스의 물성을 개질하려는 연구^{1~3)}가 많이 이루어지고 있다.

A. D. Roberts과 C. A. Brackley⁴⁾은 고무장갑의 surface tack를 줄이고 피부접촉면의 미끄럼성을 향상시키기 위한 연구를 발표하였고, 유럽특허 045532 3A2 및 0113526A1^{5~6)}에서는 소수성 hydrogel 용액에 가교제를 혼합하여 가황된 고무제품의 표면을 coating하여 미끄럼성을 증가시키고 후처리 공정으로 powder free 고무제품을 만드는 방법에 대하여 보고하였다.

이 외에도 NRL을 원료로 한 고무제품의 제조에 있어서 compounding, 가황 및 후처리공정 개발에 관한 연구^{7~14)}가 많이 보고되고 있다.

본 연구에서는 제 1 단계로서 NRL에 메틸메타크릴레이트를 수용액 중에서 유화중합 방법으로^{15~16)} 그라프트 라텍스를 합성하였다.

제 2 단계에서는 합성한 그라프트 라텍스를 NRL에 일정한 비율로 blending하여 가황제, 분산제, 활성제 등을 배합, 숙성하여 dipping 방법으로 필름을 만들어 가황 및 성형하여 시험편을 제조하였다.

NRL에 메틸메타크릴레이트를 그라프트 공중합시킨 그라프트 라텍스를 일정한 비율로 blending하여 compound를 제조하고, 블랜드 라텍스의 점도특성 및 입도분포를 측정하였다.

또한 최적 숙성조건을 알아보기 위하여 숙성시간에 따른 팽윤도(swelling degree)와 기계적 특성을 비교하였고, 가황고무 시험편의 기계적 특성은 KSM 6518방법에 의하여 인장강도, 모듈러스, 인열강도 및 신장률 등을 시험하였다. 필름의 미끄럼성을 개선하기 위한 제조공정 및 후처리공정에 대하여 연구 검토하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

본 실험에서 사용한 천연고무라텍스(*cis*-1,4-polyisoprene, Mw : 6×10^6)는 ISO 2004에 규정된 centrifuged HA 라텍스(60%)를 사용하였고, methylmethacrylate(MMA)는 일본 KASEI 제 1급 시약을 증류하여 사용하였다.

또한, *t*-butyl hydroperoxide(*t*-BHPO) 및 tetraethylene pentamine(TEPA) 등은 일본 동경화성 제 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 모든 유기용매는 건조한 후 증류하여 사용하였다.

블랜드 compound 제조에서 사용한 sulphur 및 ZnO는 독일의 Bayer제를 사용하였으며, TP 및 Ez은 영국의 Anchor제를, Wingstay-L은 독일의 Basf제를 그대로 사용하였다.

2. 그라프트 공중합

전보¹⁷⁾에서와 같은 방법을 참조하여 NRL 250g, 2% 암모니아수 70.5g를 취하고, MMA 67.4g, *t*-BHPO 0.45g 및 올레인산 0.75g을 가하여 충분히 교반한 다음, 10% TEPA 용액을 서서히 떨어뜨리면서 30°C에서 24시간 동안 150~200rpm의 속도로 교반하여 그라프트 공중합반응을 시켜 MMA 그라프트 공중합라텍스(MMA grafted latex, MGL)를 얻었다.

3. Compound의 제조

NRL에 합성한 MGL을 Table 1에서와 같이 blending하여 compound를 배합하고, 시편 제조 및 성형공정에서 작업성과 필름의 두께를 조절하기 위하여 pH 11과 점도를 15~18cp가 되도록 각각 2% 암모니아수와 증류수로 조절하였다.

제조방법으로는 교반기가 부착된 500ml 플라스크에 NRL을 첨가하고 안정제 10% DAVAN 용액을 가하여 교반을 시작하고, 각종 첨가제(ZnO, Sulphur, Ez, 20% Wingstay-L)를 sand grinding하여 첨가하였다.

또한 소포제와 숙성촉진제(TP계)를 가하여 완전히 혼합 되도록 계속 교반을 하면서 온도를 서서히 승온하기 시작하여 90분 동안 40°C가 되도록 조절하고, 35°C로 120분 동안 자연냉각되도록 하였으며, 다시 28°C로 강제냉각시켜 120분간 유지한 다음 숙성조에서 숙성을 행하였다.

4. 가교 및 성형공정

Table 1과 같이 제조된 compound를 숙성조에서 28°C에서 0~84시간 동안 숙성하고 숙성 라텍스를 12시간 간격으로 응고제가 묻어있는 mold를 사용하여 dipping하여 상온에서 형성된 필름의 팽윤도¹⁸⁾를 측정하였다.

Dipping에 의해 형성된 필름을 20분 동안 90°C에서 1차 가교시킨 다음, 65°C로 조절된 증류수에 8분 동안

Table 1. Formulation of latex compound blended by NR with MG latex

Compound	NR	MG10	MG20	MG30	MG40	MG50
60 % NRL(DRC)	100	90	80	70	60	50
50 % MGL(DRC)	—	10	20	30	40	50
10 % DARVAN Solution	10	10	10	10	10	10
Sulphur	1	1	1	1	1	1
Zno	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ez	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
20 % Wingstay-L	1	1	1	1	1	1
Antifoam agent	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
50 % TP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Conditions ; pH 11

Viscosity : 15~18cp

침적하여 이물질을 제거하고 필름의 순도를 높이기 위해 건조필름을 leaching법¹⁹⁾으로 leaching을 하였으며, 110°C에서 40분 동안 2차 가교시켜 필름을 제조하였다.

Two dip system에 의한 시편 제조공정으로는 숙성한 NRL을 한번 dipping하고 형성된 필름을 5분 동안 90°C에서 건조한 후, NRL과 같은 숙성시간을 갖는 MGL(10~50)을 두번 dipping하여 위와 동일 조건하에서 가교시켜 NR-d-MG 필름을 얻었다.

가황하여 얻은 NR 필름은 숙성시간에 따른 인장강도의 팽윤도를 비교하고, 가황온도를 110°C로 유지하여 가황시간의 변화에 따른 인장강도를 측정하여 최적 숙성조건 및 가교조건을 규명하였다. 또한 최적 숙성 및 가교조건에서 NR, MG, NR-d-MG 필름을 제조하여 기계적특성을 비교하였고, 표면구조를 SEM으로 관찰하였다.

5. 물성시험

5.1 점도특성

HAAKE Rotovisco RV20을 사용하여 NRL, MGL 및 NRL/MGL 블렌드 라텍스를 25°C, 30°C 동안 전단속도 및 전단응력의 변화에 따른 점도특성을 실험하였다.

5.2 입도분포

CHDF1120(Capillary Hydrodynamic Fractionation)를 사용하여 NRL, MGL 및 NRL/MGL 블렌드 라텍스의 입자크기 및 입도분포를 capillary column을 이용하여 입자크기 별로 fractionation한 후 UV detector로 220nm에서 검출하였다.

6. 특성평가

6.1 팽윤도

제조한 NR compound를 숙성시간 0~84시간 동안 12시간 간격으로 숙성 라텍스를 dipping하여 형성된 필름을 상온에서 직경 3cm, 두께 2mm의 원형으로 만들어 용매 xylene속에서 15분 동안 침적한 후 팽윤도를 아래식으로 계산하였다.

Degree of swelling(%)=

$$\frac{(\text{average diameter}-\text{unswollen diameter})}{\text{unswollen diameter}} \times 100$$

6.2 최적 숙성조건

제조한 NR compound를 숙성시킨 12시간 간격으로 dipping하여 형성된 필름의 팽윤도 및 가교시간 필름의 인장강도를 비교하였다. 또한 가황온도를 일정하게 고정하고 가황시간에 따른 인장강도를 측정하여

최적 숙성조건 및 가교조건을 규명하였다.

6.3 기계적 특성

Instron사의 INSTRON 4301모형을 사용하여 NR, MG 및 NR-d-MG 필름을 제조하고, KSM 6518의 가황고무 물리적 시험법에 따라 dumbell 3호형 시험편을 만들어 인장강도, 신장율, 모듈러스 및 인열강도 등을 측정하여 비교하였다.

6.4 표면구조

최적 숙성조건에서 NR, MG 및 NR-d-MG 가황 필름의 표면구조를 SEM으로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 그래프트라텍스 블렌드의 제조

NRL에 MMA를 redox 개시제인 t-BHPO와 10% TEPA를 사용하여 반응온도 30°C, 반응시간 24hrs, 교반속도 150~200rpm으로 고정하고 그래프트 공중합반응시켜 MGL을 합성하였다. 합성한 MGL의 그라프트율, 그라프트효율 및 총전환율을 계산한 결과, 각각 27.33%, 62.85% 및 93.3%를 나타내었으며 고품분은 55%였다.

라텍스의 용액물성과 항복거동을 알아보기 위하여 MGL을 NRL에 일정한 비율로 blending하여 전단속도와 전단응력에 따른 점도 특성을 확인한 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이, NRL은 전단속도가 낮은 영역에서 항복거동을 뚜렷하게 볼 수가 있었는데 $60s^{-1}$ 까지는 점도의 변화가 급격히 감소하다가 그 이상 부터는 0.035 Pa. sec의 부분에서 거의 일정하게 유지하였다.

MGL은 전단속도의 증가에 따라 낮은 점도영역에서 조금씩 증가하다가 점도가 0.008 Pa. sec 부분에서 일정하게 유지하였고, NRL/MGL은 블렌드 비율이 증가할 수록 점도의 변화는 초기 전단속도 영역에서 NRL보다 다소 낮은 영역에서 급격하게 감소하였다.

Fig. 2에서는 전단응력의 변화에 따른 점도의 변

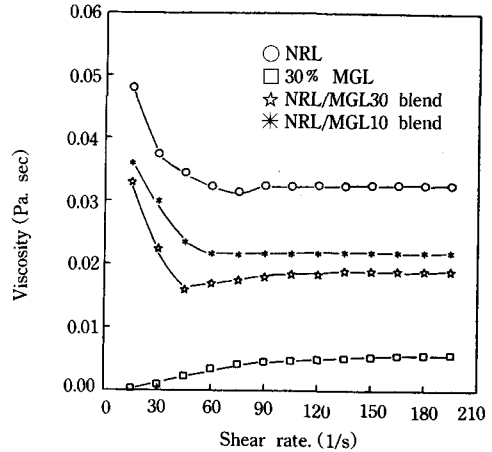


Fig. 1. The variation of viscosity with shear rate for NR, MG and NR/MG blend latex. (25°C, 30min.)

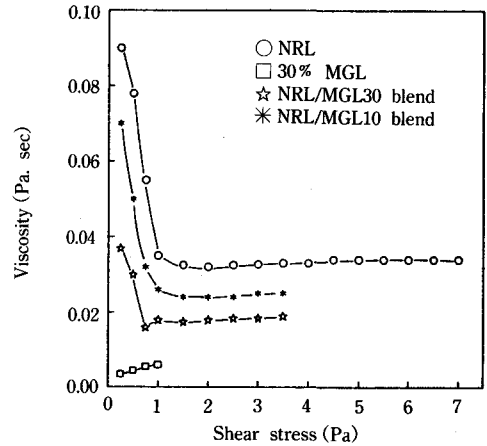


Fig. 2. The variation of viscosity with shear stress for NR, MG and NR/MG blend latex. (25°C, 30min.)

화를 측정하는 것으로, NRL은 전단응력이 초기 1 Pa.까지는 점도가 급격하게 감소하다가 그 이상 부터는 0.036 Pa. sec 부분에서 일정하였다.

MGL은 전단응력과 점도가 각각 1 Pa., 0.01 Pa. sec 이하의 아주 낮은 값을 보였는데, 이는 상대적으로 NRL에 비하여 전단응력과 점도가 작은 값을 나타내고 있다. NRL/MGL은 블렌드 비율이 증가할

수축 전단응력과 점도가 서서히 감소하고 항복거동은 NRL과 유사함을 보여주고 있다.

위의 결과로 부터, NRL은 초기의 전단속도 및 전단응력이 증가할 수록 점도가 감소하는 전형적인 pseudoplastic 흐름거동을 볼 수 있었으며, MGL은 점도의 흐름거동이 조금씩 증가하는 흐름특성을 나타내었다.

NRL에 그래프트율이 27.33%인 MGL을 일정한 비율로 블렌드하여 라텍스의 입자크기를 관찰한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Particle size of NRL, MGL and NRL/MGL

Latex	Average particle size (nm)
NRL	377.2
MGL	419.8
NRL/MGL 10	377.9
NRL/MGL 20	394.7
NRL/MGL 30	408.4

2. 블렌드 라텍스의 특성

NRL에 각종 첨가제를 배합하여 제조한 compound로 부터 제조한 필름의 숙성시간에 따른 팽윤도와 기계적특성인 인장강도를 비교하여 Fig. 3에 나타내었고, 가황온도 110°C에서 가황시간에 따른 인장강도를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이, 팽윤도는 숙성시간이 증가할 수록 서서히 감소하다가 60시간 이후 부터는 74~76% 정도로 일정하게 유지하였고, 인장강도는 숙성시간 48시간에서 340kg/cm²로 가장 큰 값을 보였으며, 그 이후 부터는 서서히 감소하였다.

또한 Fig. 2에서는 가황온도를 110°C로 일정하게 유지하고 가황시간을 변화시켰을 때 인장강도는 40분에서 가장 높은 값을 나타냈다. 따라서 최적 숙성시간을 48시간, 가황시간 40분으로 임의로 고정하였다.

최적 숙성시간 및 가황시간에서 필름을 제조하여

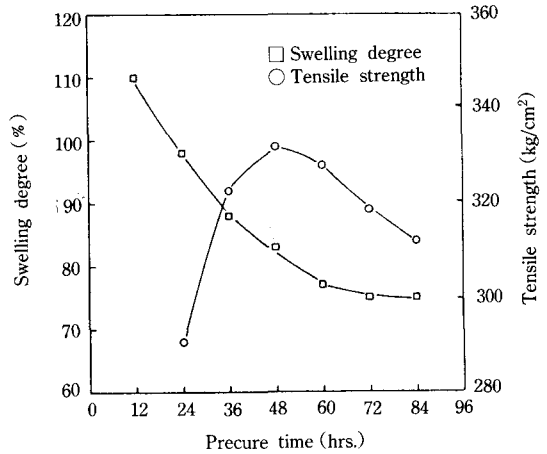


Fig. 3. Swelling degree and Tensile strength of NR films at various precure times.

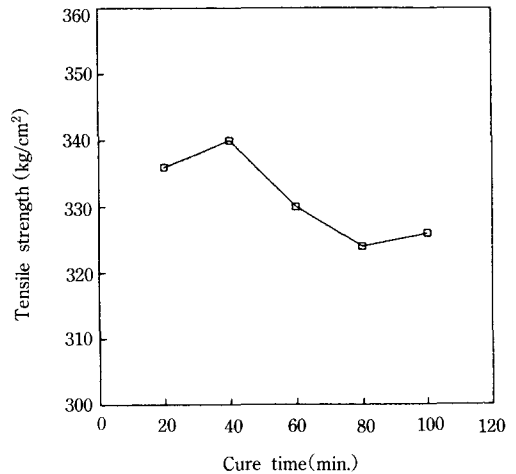


Fig. 4. Tensile strength of NR films for cure times at 110°C.

기계적 특성을 시험한 결과를 Fig. 5~9에 나타내었다.

Fig. 5와 6은 합성한 MGL의 블렌드 비율에 따른 가황필름의 인장강도 및 신장율을 비교한 것으로, 인장강도는 NR 필름이 340kg/cm²이었고, 블렌드 필름은 MGL 10에서 360kg/cm²으로 가장 높은 값을 나타내었으나 그 이후 부터는 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. Two dip system으로 제조한 필름은

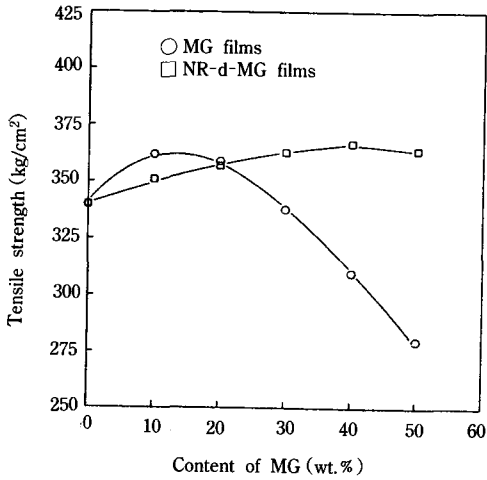


Fig. 5. Tensile strength of NR, MG and NR-d-MG films.

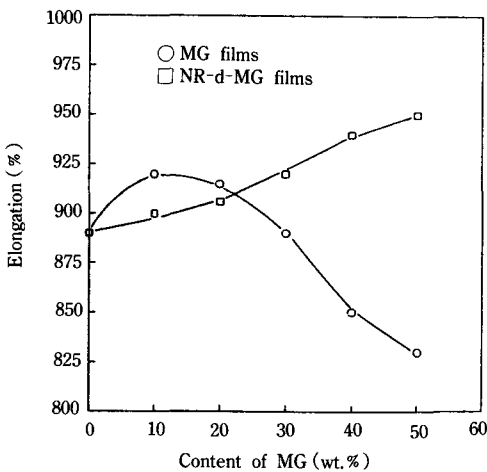


Fig. 6. Elongation at break of NR, MG and NR-d-MG films.

증가할 수록 서서히 증가하다가 NR-d-MG40에서 362 kg/cm²으로 가장 높은 값을 나타내었다.

신장율은 NR 필름이 890%을 나타내었고, 블랜드 필름은 MGL 10에서 920%로 가장 높았으며 MGL의 조성이 증가할 수록 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 two dip system으로 제조한 필름은 서서히 증가함을 보이면서 NR-d-MG50인 경우에 950

%로 가장 높은 값을 나타내었다. 블랜드 필름의 경향은 MGL의 조성이 증가할 수록 시편의 물성이 brittle하고 필름이 끈어지는 현상이 일어나는 반면, two dip system으로 제조한 필름의 경우에는 NR 필름 표면위에 두번째 dipping하였을 경우에 MGL의 조성이 증가하더라도 물성을 저하시키지 않고 오히려 보강하여 주기 때문에 해석 된다.

Fig. 7은 합성한 MGL의 조성에 인열강도를 나타낸 것으로 NR 필름은 120kg/cm이었고, 블랜드 필름과 two dip system으로 제조한 필름은 MGL의 조성이 증가할 수록 급격하게 증가함을 보였으며, 블랜드 필름은 MG(20~30)에서 140kg/cm으로 가장 높은 값을 보이면서 일정하게 유지하다가 그 이후 부터는 약간 감소하였다.

또한 two dip system으로 제조한 필름은 NR-d-MG 40에서 152kg/cm으로 가장 높은 값을 나타내었다. 이로부터 MGL의 조성이 증가할 수록 NR 필름보다 인열강도가 급격하게 증가하였으며, 블랜드 필름 보다 two dip system으로 제조한 필름이 더 우수함을 확인할 수 있었다.

조성이 20%까지는 증가하다가 그 이상 부터는 감소하였으며, Fig. 9에서는 NR-d-MG 필름과 NR 필름

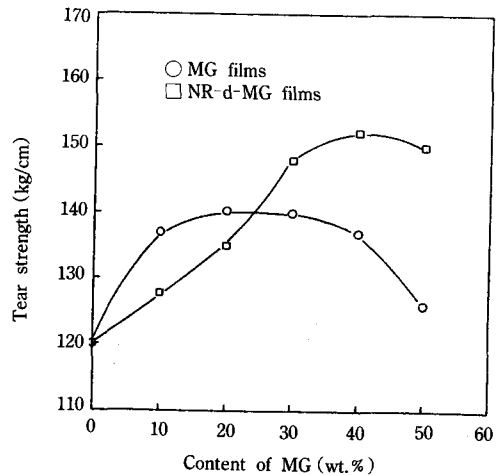


Fig. 7. Tear strength of NR, MG and NR-d-MG films.

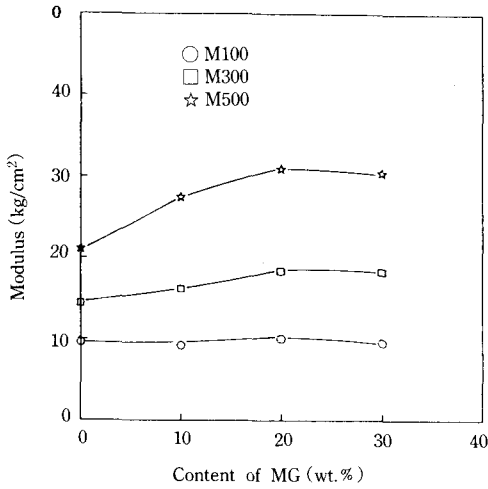


Fig. 8. Modulus of NR and MG films.

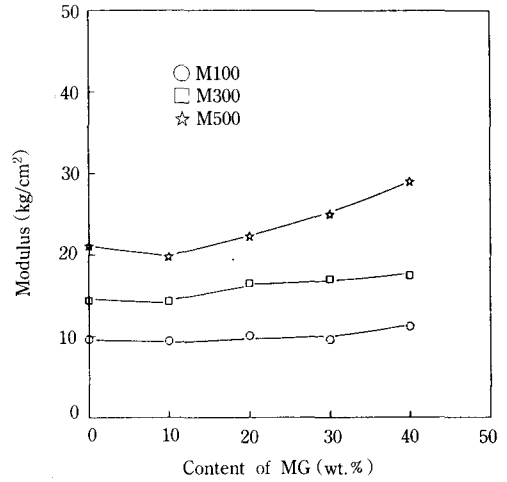


Fig. 9. Modulus of NR and NR-d-MG films.

을 비교하였을 때, MGL이 10%인 경우에 약간 감소하였다가 그 이후 부터는 계속적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

이상과 같이, compound 제조 및 성형공정을 달리하면서 가황필름을 제조하여 가장 우수한 기계적 특성을 비교한 결과를 Table 3에 나타내었다.

NR, MG 및 NR-d-MG 필름을 MGL의 조성의 변화에 따른 표면구조를 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 10과 11에 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이, MG 필름이 NR 필름보다 표면구조가 약간의

변화를 가져왔으나, Fig. 11에서 NR-d-MG 필름은 현격한 표면구조의 변화를 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 MG가 필름표면에 균일한 얇은 막을 형성함으로써 NR-d-MG 필름의 물성을 향상시키는 중요한 요소로 작용하면서 고무장갑 제품의 피부접촉면의 미끄럼성을 증대시킬 것으로 예측된다.

Table 3. The effect on the physical properties of vulcanized films

Physical properties	1 Dip films			2 Dip films	
	-NR	NR/MG10	NR/MG20	NR-d-MG40	NR-d-MG50
Tansile strength (kg/cm ²)	340	362	359	365	363
Elongation(%)	890	920	915	940	950
Tear strength(kg/cm)	120	137	140	152	150
Modulus(kg/cm ²)					
100(%)	9.6	9.2	10.1	11.2	—
300(%)	14.4	16.2	18.4	17.5	—
500(%)	21.1	27.5	31	29	—

Compounds matured 2 days at 28°C

Cure 40 min. at 110°C

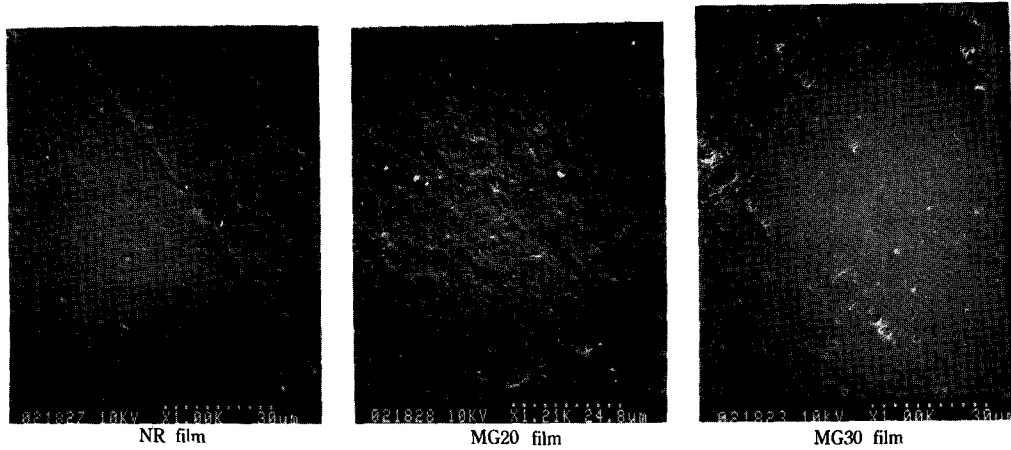


Fig. 10. Scanning electron micrographs of NR and MG films.

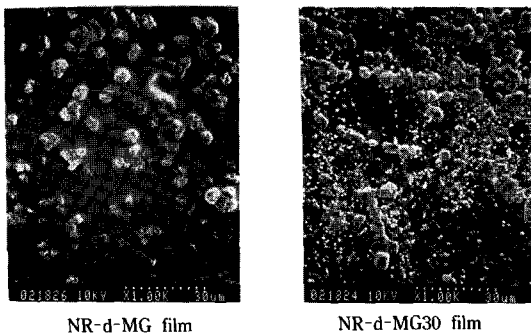


Fig. 11. Scanning electron micrographs of NR-d-MG films.

IV. 결 론

NRL에 redox 개시제를 사용하여 메틸메타크릴레이트를 수용액 중에서 유화중합 방법으로 그래프트공중합하여 MGL를 합성하였다. NRL에 MGL을 일정한 비율로 브렌드하여 점도특성 및 입도분포를 조사하고, 각종 첨가제를 배합, 숙성하여 최적 가황조건 및 가황시간을 검토하였다. 가교 및 성형공정에서 가황필름을 제조하여 기계적 특성 및 표면구조 관찰 등을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 현탁계의 항복거동을 측정한 결과, NRL은 초

기에 전단속도 및 전단응력이 증가함에 따라 점도가 감소하는 전형적 pseudoplastic 흐름특성을 보였으며, MGL은 NRL에 비하여 낮은 값의 전단응력과 점도의 흐름거동을 나타내었고, NRL/MGL 브랜드는 MGL의 비율이 증가할 수록 전단응력 및 점도는 NRL에 비하여 낮았으며 유사한 흐름특성은 나타내었다.

2. NR을 숙성시간의 변화에 따른 팽윤도와 가황 필름의 기계적 특성을 조사하여 비교한 결과, 팽윤도가 85%, 숙성시간 48 hrs, 가교시간 40분이 최적 조건임을 알 수 있었다.

3. 최적조건에서 가교시킨 NR, MG 및 NR-d-MG 필름의 기계적 특성을 비교한 결과, 인장강도, 신장율, 모듈러스 및 인열강도 등은 NR-d-MG 필름이 가장 우수하였다.

4. 블랜드 필름의 표면구조를 SEM으로 관찰한 결과, NR 필름에 비교하였을 때 MG 필름은 약간의 표면구조 형태 변화를 나타내었으며 NR-d-MG 필름의 표면구조는 MGL의 조성이 증가할 수록 필름 표면에 벌크 상태의 집합체를 갖는 표면구조를 나타내었다.

이 논문은 1992년도 과학기술처 특정연구개발 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. T. D. Pendle, and E. G. Cockbain, T. D. Turner, *J. Polym. Sci.*, **390**, 419 (1959).
2. W. Cooper, G. Vaughan, S. Miller, and M. Fielder, *J. Polym. Sci.*, **34**, 651 (1959).
3. J. C. Collins and A. D. T. Gorton, *NR Technology*, **14**, 8 (1987).
4. A. D. Roberts, and C. A. Brackley, *Rubber Chemistry and Technology*, **63**, pp. 722~732.
5. Monose, Akira, European Patent, 0,356,580 (1990).
6. Podell, Goldstein, European Patent, 0,113,526 (1983).
7. A. R. Bevan, *NR Technology*, **6**, 1 (1975).
8. T. D. Pendle, *NR Technology*, **5**, 21 (1974).
9. G. H. R. Wess, *NR Technology*, **6**, 80(1975).
10. T. D. Pendle and A. D. T. Gorton, *NR Technical Bullin*, MRPRA, Hertford, **63** (1982).
11. K. F. Gazeley and P. E. Swinyard, *NR Technology*, **18**, 81 (1987).
12. D. M. Bratby, U. S. Patent, 2,088,389 (1981).
13. 募内惠三, 吉井文男, 石功, 日本特許, 236213 (1989).
14. N. E. Tillotsn, *et al.* U. S. Patent, 5,014,362 (1991).
15. A. D. T. Gorton, *NR Technology*, **15**, 7 (1984); *ibid.*, **8**, 79 (1977).
16. A. R. Bevan, *NR Technology*, **6**, 1 (1975).
17. 신무호, 김공수, 최석규, 금기문, 한국고무학회지, **3**, 191 (1993).
18. Robert Francis Musser, "The Vanderbilt Latex Handbook", 3th ed., pp. 111~112.
19. MRPRA, "The Natural Rubber Technical Information Sheet", I16 (1977).