Elastomers and Composites
Vol. 53, No. 2, pp. 48~51 (June 2018)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2018.53.2.48

A Study on Property Change with Mixing Ratio in NBR/PVC Composites

Xiang Xu Li*, Hyung Seok Jeong*, and Ur Ryong Cho*,,†**

*School of Energy, Materials, Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Chungnam 31253, Republic of Korea
**Research Center Eco-friendly & High-Performance Chemical Materials, Korea University of Technology Education, Chungnam 31253, Republic of Korea

(Received April 23, 2018, Revised May 4, 2018, Accepted May 10, 2018)

Abstract: 10, 20, 30, and 40% of polyvinyl chloride (PVC) were added to nitrile butadiene rubber (NBR) to modify the latter. The NBR/PVC composites containing pure NBR were synthesized to investigate properties, such as crosslinking density, hardness, tensile strength, abrasion resistance, heat resistance, solvent resistance, and filler dispersion. The experimental result revealed a decrease in crosslinking density and heat resistance with increase in the PVC content. In contrast, addition of PVC to NBR resulted in enhancement of hardness, tensile strength, solvent resistance, and filler dispersion.

Keywords: NBR, PVC, composites, solvent resistance, filler dispersion

Introduction

아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR)는 아크릴로니트릴(AN) 함량과 비례하여 오일, 연료, 유기용제에 대한 저항성이 우수하다. 또한 내마모성과 내수성도 우수하다. 따라서 아크릴로니트릴의 함량에 따라 다양한 응용 범위를 가지며 일반적으로 149℃까지 내열성을 가진다. AN 함량이 증가하면 내유성, 인장강도, 경도, 내마모성, 기체 차단성, 내열성은 증가하나 저온 유연성, 탄성, 가소제 상용성이 감소하고, 압축줄음율은 증가한다. 단량체의 비율과 겔함량 등의 변화로 다양한 물성을 발현할 수 있어서 내유성과 내화학성이 요구되는 호스, 자동차, 선박, 비행기의 연료 라인과 튜브, gaskets, seals, bushings 등 그 용도가 매우 다양하다.[1-7]

본 연구에서는 대표적인 합성고무인 NBR에 합성수지로 많이 사용되는 폴리염화비닐(PVC)을 혼합하여 NBR의 물성 개선 효과를 얻고자 하였다. 일반적으로 고무 성질의 고분자에 플라스틱 성분의 고분자를 배합하여 다양한 배합 비에 따른 다양한 물성의 스펙트럼을 넓힐 수 있으며 이러한 연구의 결과는 최종적으로 제품의 다양성으로 연결된다. 폴리염화비닐은 여러 가지 첨가제의 배합이 용이하며, G. A. Zakrezewski 등의 연구에서는 아크릴로니트릴의 함량이 23~45 wt.%인 NBR과 상용성이 있다고 하였다.[8] 그리고 L. Nass나 C.A. Heiberger 등은 PVC의 우수한 내약품성 및 내마모성에 대하여 보고하였다.[9] 이러한 선행 연구를 참고하여 전보에서는 고무롤용으로 다양한 조성을 가진 NBR/PVC 혼합계를 제조한 후 NBR 단독계와 비교하여 보강효과를 조사하고, 내산성, 내마모성도 비교하였다.[10]

연속되는 본 연구에서는 기존의 NBR 단독계가 가지는 취약점을 보완할 목적으로 아크릴니트릴 함량이 34%인 NBR에 PVC를 10, 20, 30, 40% 혼합하여 배합 및 가황을 한 NBR/PVC 고무복합체를 제조하여 NBR 단독 고무복합체와 가교밀도와 기계적 물성인 경도, 인장강도, 내마모성, 열적 물성인 내열성, 그리고 내용제성 및 충전제 카본 블랙의 분산성을 비교하여 보았다.

Experimental

1. 실험 재료

원료고무인 NBR 6240 (AN 함량 34%, Tg = −28.5℃)은 엘지 화학에서, PVC (P-1000, Tg = 81℃)는 한화 케미칼에서 공급받았다. 충전제인 카본블랙은 N550 (Evonik carbon black, Korea)을 사용하였다. 가소제로 dioctyl phthalate (DOP, 한국플라스틱(주))를 사용하였고 가교제로 sulfur (S, powder, Daejung, 99%), 활제로 stearic acid (SA, Samchun chemical, 95% EP), 가교촉진제로 N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS, Tokyo Chemical Industry Company, Japan, 95%)와 2,2'-dibenzothiazolyl disulfide (DD, Tokyo Chemical Industry Company, Japan, 95%)를 사용하였다. 촉진조제로 zinc oxide (ZnO, Samchun chemical, 99%)를 사용하였다. 열

†Corresponding author E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

Table 1. Formulation of NBR/PVC Blend Compounds

Ingredients	Compound Designations (phr)				
	NBR100	NBR90	NBR80	NBR70	NBR60
NBR	100	90	80	70	60
PVC	0	10	20	30	40
DOP	0	5	10	15	20
BZ806P	0	0.3	0.6	1.2	2.4
S	2	1.8	1.6	1.4	1.2
ZnO	5	4.5	4	3.5	3
CBS	2	2	2	2	2
DD	1	1	1	1	1
SA	2	1.8	1.6	1.4	1.2
N550 (CB)	50	45	40	35	30

안정제는 송원산업의 액상 BZ806P를 사용하였다.

2. 배합과 가교

본 연구에서 사용한 NBR/PVC 컴파운드의 조성비는 Table 1에 나타내었다. NBR/PVC의 비를 100/0, 90/10, 80/20, 70/30/ 60/40 wt.%로 하여 혼합시킨 블렌드이다. 배합은 오픈 롤 밀을 사용하여 zinc oxide, stearic acid를 먼저 넣고 5 분간 혼련한 후 가황제와 가황 촉진제를 넣고 5 분간 혼련하여 배합고무를 제조하였다. 고무의 가황은 배합고무를 RPA (rubber process analyzer)를 이 용하여 최적 가황시간(t_{90})을 측정한 후 2 mm 두께를 가지는 mold를 이용하여 온도조절이 가능한 압축프레스로 150℃, 10 MPa, 최적 가황시간 동안 가황을 하였다.

3. 물성 측정

가교 밀도는 NBR/PVC 복합체의 유변학적 성질 및 적정 가교 시간을 측정하기 위하여 RPA-V1(U-can inc, Taiwan)를 이용하여 150℃, 30 분 동안 측정하였다. 가교 밀도(ΔM)은 최대 토크(MH)와 최소 토크(ML)의 차이를 계산하였다.

경도는 ASTM D2240에 따라 Shore A 경도계(TIME, TH200)를 이용하여 측정하였다. 총 3 개의 가교 공정 후의 고무복합체 시편을 제작하여 5 개의 측정 점에서 측정하여 평균값을 구하였다.

인장강도와 성형가공 시 압축프레스의 형틀 두께를 약 2 mm로 하여 NBR/PVC 복합체 쉬트를 제작한 후 ASTM D412-A의 규격에 맞추어 아령형 시편을 제작하여 만능재료시험기(United calibration, SFM-1)를 이용하여 인장속도 500 mm/min으로 총 5 개의 시편을 측정하여 최대값 및 최소값을 제외한 나머지 값들의 평균값을 구하였다.

내마모성 시험은 Taber Abrasion tester 5135를 사용하여 ASTM D1044에 따라 회전속도 80 rpm/min으로 시험하였고 관계식 (1)은 다음과 같으며, 마모도(abrasion, A)는 W_1, 즉 마모시험 전 시편의 무게와 W_2, 마모시험 후 시편의 무게로 계산되어 진다.

$$A = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

NBR과 PVC의 함량 비율에 따른 고무의 내열성 변화를 TGA (TGA4000, Perkin Elmer)를 사용하여 질소분위기에서 처음온도 30℃에서 800℃까지 10℃/min의 속도로 측정하였다.

내용제성 평가를 위한 복합체의 팽윤도는 ASTM D471에 따라 25.0 mm(길이) × 5.0 mm(너비) × 2.0 mm(두께)의 가교된 시편을 톨루엔에 침윤시킨 후 30℃에서 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24시간이 되었을 때 각 시료의 팽윤된 무게(W_2)와 팽윤 전 무게(W_1), d_1(톨루엔의 밀도), d_2(NBR의 밀도)을 측정하여 식 (2)에 따라 팽윤도(Q)를 계산하였다.

고무복합체 내의 충전제 카본블랙의 분산상태를 측정하기 위하여 carbon black dispersion tester (UD-3500, U-CAN DYNATEX INC.)를 사용하여 측정하였다.

$$Q(\%) = \frac{(w_2 - w_1)/d_2}{w_1/d_1} \times 100\% \quad (2)$$

Results and Discussion

Figure 1은 NBR과 PVC의 비율에 따라 가교 밀도(ΔM)의 변화를 보여 주고 있다. 가교 밀도는 PVC의 첨가량이 증가함에 따라 고무복합체 내의 가교site인 이중결합이 감소하면서 가교 밀도가 감소함을 알 수 있다. 경도는 Figure 2에서 보는 바와 같이 PVC 함량의 증가에 따라 유리전이온도가 높은 플라스틱 성분이 증가하면서 고무복합체의 경도가 점차적으로 증가함을 보여 주고 있다. 가교 밀도의 감소는 경도를 감소시키는 경향이 있지만 이 경우에는 PVC 첨가량이 증가하면서 고

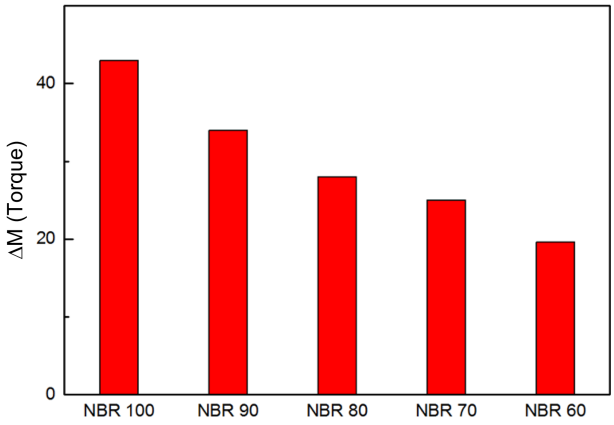


Figure 1. Toque difference (ΔM) of NBR/PVC composites.

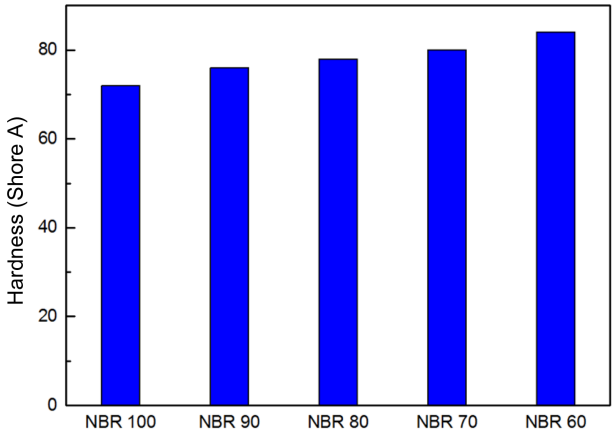


Figure 2. Hardness of NBR/PVC composites.

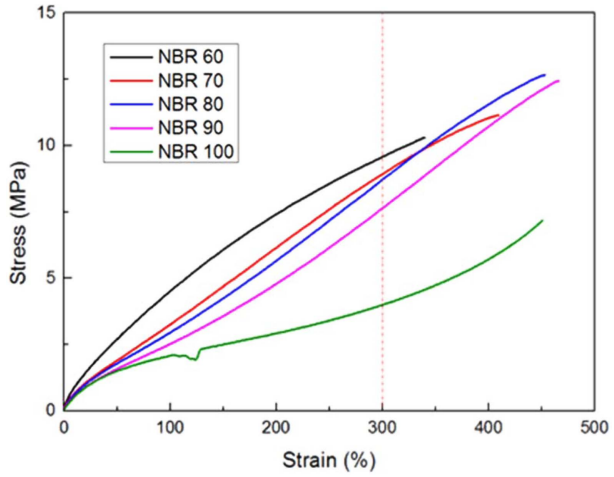


Figure 3. Stress-Strain behavior of NBR/PVC composites.

무복합체의 rigidity가 증가하는 효과가 경도에 더 큰 영향을 주고 있다. Figure 3의 인장강도 결과에서도 PVC 첨가량이 증가하면서 고무복합체의 경도 증가에 따라 인장강도가 증가함을 나타내고 있다. 고무복합체에 내의 가교 밀도가 감소하면 일반적으로 인장강도가 감소하나 고무복합체의 유리전이온

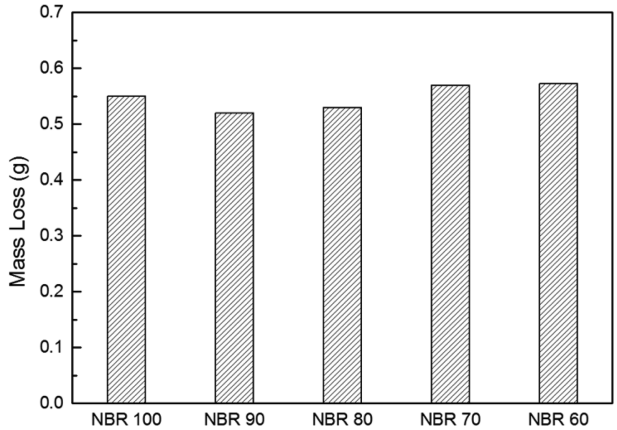


Figure 4. Abrasion test results of NBR/PVC composites.

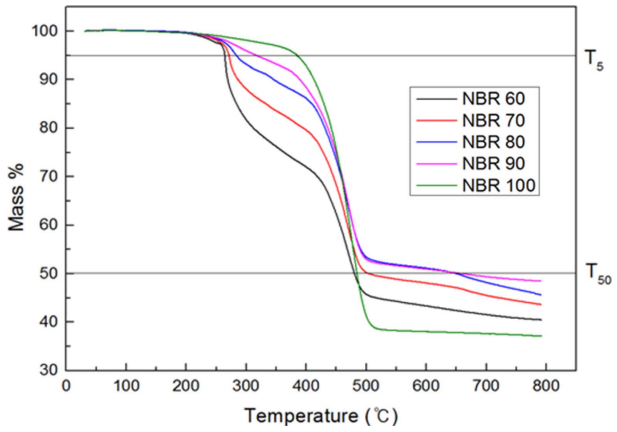
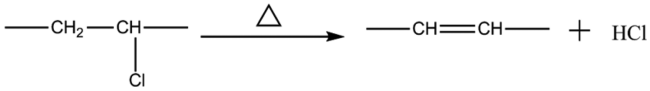


Figure 5. TGA thermos-grams of NBR/PVC composites.

도 증가는 인장강도의 상승을 가져온다. Figure 4의 내마모성 시험결과에서 고무복합체의 내마모성은 PVC의 함량 증가에 따라 별다른 차이를 보여 주고 있지 않다.

NBR/PVC 고무복합체에서 NBR의 함량이 많을수록 가교 밀도가 높아 내마모성이 커지는 효과와 PVC가 증가하여 고무복합체가 단단해져서 내마모성이 증가하는 효과가 서로 상충되면서 5 가지 고무복합체의 내마모성은 비슷한 값을 보여주고 있다.

Figure 5의 고무복합체의 내열성을 조사하기 위한 TGA thermogram에서 PVC의 함량이 증가 함에 따라 고무복합체는 더 낮은 온도에서 분해됨을 보여 주고 있다. 이는 복합체 내의 PVC가 온도 증가에 따라 Scheme 1과 같이 염소화 수소 이탈반응(dehydrochlorination)을 일으켜 분해됨을 나타내고 있다.



Scheme 1. Dehydrochlorination reaction of PVC.

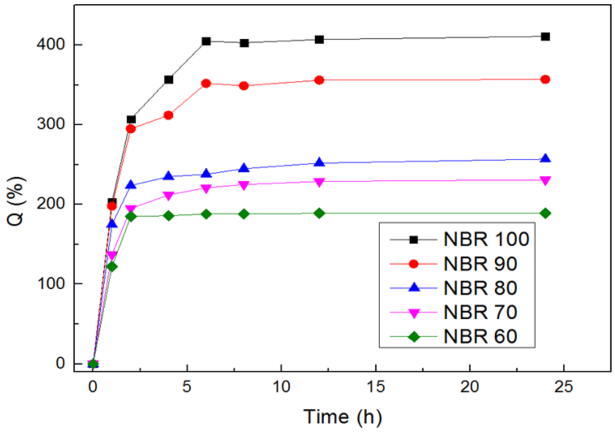


Figure 6. Swelling ratio results of NBR/PVC composites.

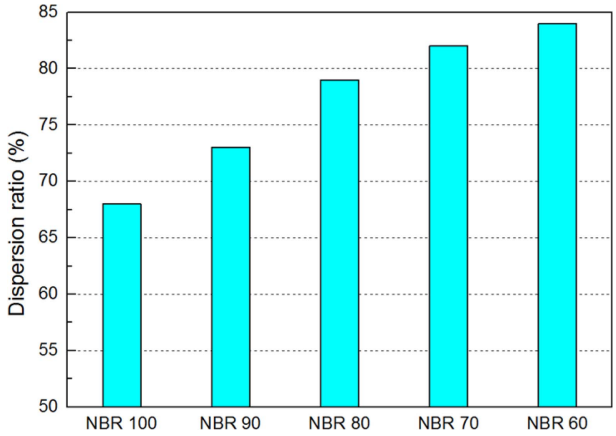


Figure 7. Dispersion ratio results of NBR/PVC composites.

Figure 6의 내용제성 평가를 위해 톨루엔에서의 고무복합체의 팽윤 거동을 조사한 결과에서 팽윤도는 PVC의 함량이 증가할수록 감소하였다. 이러한 현상은 전기음성도가 높은 염소 원소를 포함하는 고무복합체 속의 PVC unit는 극성을 띄고 있어 비극성 용매인 톨루엔에 팽윤되지 않아 PVC의 비율이 많을수록 팽윤도는 감소한다. NBR은 극성인 시아노 그룹(-C≡N)을 포함하고 있어 그 자체로 내용제성이 좋은데 PVC를 포함하면 더욱 내용제성이 좋아짐을 알 수 있다. Figure 7은 고무복합체 내에 충전제 카본블랙의 분산성을 NBR과 PVC 함량 비율에 따른 변화를 보여 주고 있다. 실험의 결과로부터 충전제의 분산성은 PVC의 첨가량이 증가함에 따라 향상됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 고무복합체 내의 카본블랙은 NBR에 의한 가교 밀도의 증가에 따라 응집하려는 경향이 있음을 알 수 있다. 즉, 가교 밀도가 낮으면 카본블랙은 고분자 사슬 구석구석으로 잘 침투하여 분산될 수 있으나 가교 밀도가 높으면 가교된 고분자 영역에 충전제가 침투하여 분산하기가 용이하지 않다는 것을 나타낸다.

Conclusions

NBR의 물성 향상을 위해 PVC를 혼합하였다. 100% NBR을 기준으로 하여 혼합비율은 NBR에 대하여 PVC가 10, 20, 30, 40% 이였다. 5 가지 NBR/PVC 원료 고분자를 배합하고 가교하여 고무복합체를 제조하였다. 고무복합체들의 물성 평가에서 PVC의 함량이 증가할수록 가교 밀도가 감소하였고, 경도, 인장강도는 증가하였다. 내마모성은 NBR과 PVC의 혼합비와 관계없이 비슷한 값을 보였다. 내열성 평가에서는 PVC 혼합비의 증가에 따라 고무복합체 내의 PVC의 탈염화수소 반응으로 내열성이 감소하였다. 내용제성은 PVC의 첨가에 따라 고무복합체의 극성의 증가로 향상되었고, 충전제인 카본블랙의 고무 매트릭스에서의 분산성도 증가하였다. 이상의 결과는 PVC의 혼합은 NBR의 경도, 인장강도, 내용제성 및 충전제의 분산성 향상에 긍정적 효과가 있음을 알 수 있었다.

Acknowledgements

이 논문은 한국기술교육대학교 교육연구진흥비 프로그램(2018) 지원에 의하여 수행하였음.

References

1. H. C. Pyun and Y. C. Nho, “Radiation crosslinking of PVC/NBR blends”, *Polymer (Korea)*, **15**, 425 (1991).
2. Y. J. Lee, S. B. Lee, J. Y. Jung, D. H. Lee, and U. R. Cho, “A study on composites of ethylene-vinyl acetate copolymer and ethylene-propylene-diene rubber with aluminum hydroxide as a fire retardant”, *Elastomers and Composites*, **51**, 93 (2016).
3. X. X. Li, X. Ge, and U. R. Cho, “Preparation of sulfonated bamboo charcoal-chitosan (sBC-CS) hybrid and its application in the reinforcement of natural rubber”, *Polymer (Korea)*, **40**, 933 (2016).
4. S. H. Jang, S. K. Back, S. S. Yoo, and U. R. Cho, “Synthesis of UV hard coating solution for plastic display plate using poly(urethane acrylate) siloxane oligomer”, *Journal of the SemiConductor & Display Technology*, **16**, 87 (2017).
5. J. H. Oh, S. H. Jang, S. K. Back, S. S. Yoo, and U. R. Cho, “A study on thermal conductive acrylic pressure sensitive adhesive with alumina and graphite”, *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, **16**, 93 (2017).
6. X. X. Li and U. R. Cho, “Modified silica with cellulose/starch by gel-adsorption method as reinforcing materials for SBR latex”, *Elastomers and Composites*, **53**, 6 (2018).
7. S. H. Kang, J. H. Oh, X. X. Li, and U. R. Cho, “Improvement of the physical properties of the thermoplastic polyurethane using a modified waste tire powder”, *Polymer(Korea)*, **41**, 656 (2017).
8. G. A. Zakrzewski, “Investigation of the compatibility of butadiene-acrylonitril copolymers with poy(vinyl chloride)”, *Polym.*, **14**, 347 (1973).
9. L. L. Nass and A. H. Charles, “Encyclopedia of PVC, Resin Manufacture and Properties”, CRC Press, 1986.
10. K. H. Seo, Y. C. Ko, H. D. Ha, and U. R. Cho, “A study on modification of NBR rubber roll”, *Journal of the Korea Institute of Rubber Industry*, **30**, 195 (1995).