

PVC-NBR 계를 이용한 고배율 발포체의 개발

서관호[†] · 최창활 · 오대희* · 김정철

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *부산공업대학 도장공학과

(1994년 3월 22일 접수)

Development of High Expansion Foam of PVC-NBR System

K. H. Seo[†], C. H. Choi, D. H. Oh*, and J. C. Lim

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

* Department of Surface Coating Engineering, Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea

(Received March 22, 1994)

요약 : PVC와 상용성을 갖는 것으로 알려진 NBR(butadiene acrylonitrile) 고무를 이용하여 고배율 PVC 발포체를 얻기 위한 연구를 수행하였다. 발포제, PVC/NBR 혼합비, 가교제 및 가교촉진제, 그리고 가소제가 발포배율 및 cell상태에 미치는 영향을 조사하였다. 발포제로 AC(azodicarbonamide)와 OBSH(oxybisbenzene sulfonyl hydrazide)를 섞어 주었을때 발포시간이 단축되는 효과가 있었으며 NBR의 양은 PVC 100phr에 대해 30phr 정도가 이상적이었다. 가교제만 단독으로 사용하였을때 보다 가교촉진제를 가교제와 함께 사용하였을때가 cell이 우수하였다. 가소제 DOP(dioctyl phthalate)에 ESO(epoxydized soybean oil)를 같이 첨가시켰을때 우수한 cell구조를 가지는 스폰지를 얻었다. 최적조건에서 생성된 발포체의 인장강도는 공업용 기준치인 120 psi를 초과 하였다.

Abstract : The effects of chemical blowing agent, composition ratio of PVC and NBR, cross-linking agent, and plasticizer on the blowing ratios and cell status of foams were investigated for PVC/NBR blend systems. The optimum composition ratio of PVC/NBR was 100/30. The mixed system of AC with OBSH as blowing agent makes shorter blowing time. The use of accelerator together with crosslinking agent resulted in a more stable cell structure. The foam with excellent structure was obtained at mixture of DOP and ESO as the plasticizer. The tensile strength of PVC/NBR foam produced at an identified optimum condition exceeded the industrial standard value 120 psi.

서론

인류가 옛날부터 널리 사용해온 목재, 가죽, 섬유 등은 대부분 고분자 물질임과 동시에 다공질이었다. 독일의 Hans Pfleumer가 발포 고무의 제조방법을 발견한 것이 최초의 인공발포체이었으며 그 이후 천연고무와, 합성고무, 라텍스 등 주로 고무 제품이 발포체로 응용되었다.¹ 제2차 세계대전을 거치면서 EVA, PE, PP, PVC 등 탄성이 있는 각종 플

라스틱의 발포체가 등장하여 최근에는 급격한 양적 신장과 함께 발포기술도 크게 발전되어 왔다.²⁻⁴ 이중 PVC계 수지 발포체(PVC Foam)는 타수지의 발포체에 비해 그 특성이 매우 다양하여 보온재⁴ 벽지 등의 건축분야 및 자동차 산업, 포장재, 스포츠 용품 등으로 광범위하게 이용되고 있다.⁵⁻⁷

일반적으로 PVC 발포체의 발포배율은 3~4배가 보통이다. 하지만 생산성의 향상 및 원가절감을 위해 발포배율이 10~15배인 고배율 PVC 발포체

의 개발이 필요하다. 그러나 PVC에 단순히 발포제의 함량을 늘여서 고배율 발포시키면 발포체 cell은 open cell이 되어 cell이 불량해질 뿐만 아니라 탄성회복력이 떨어지게 된다.⁸ 이러한 고배율 PVC 발포체의 약점을 보완하기 위해서는 cell구조의 변경과 고무의 첨가가 요구되어 진다. Yvan Landler는 PVC 자체에는 가교 site가 없으므로, 가교를 위하여 maleic anhydride를 PVC에 grafting시킨 후 di- 혹은 polyisocyanate와의 hydrolysis반응을 통하여 경질의 cross-linked foam을 얻었다.⁹ Pooley는 PVC와 가황된 NBR 공중합체와의 조합에 의해서 우수한 기능을 갖는 저배율 closed cell인 ENSOLITE 라는 제품을 얻었다.¹⁰ 또한 A. Dutta와 M. Cakmak은 PP에 EPDM을 블렌딩시킨 후 화학발포제, 가교방법, 가교정도와 compounding에 따른 발포배율을 높이는 연구를 하였다.¹¹

수지와 고무 병용의 발포시 고려해야 할 중요점은 고무의 역할이다. 고무는 발포체의 탄성회복력과 가교 site를 제공하여 독립기포(closed cell) 발포체를 얻기 위해 첨가한다. 그러므로 L. P. Gould의¹² 이론처럼 가교시 가황속도와 고무의 유동은 균형이 맞아야 한다. 기포 생성이 너무 빠르면 기포가 터져서 가스가 비산하게 되고, 너무 느리면 가황이 일어나 팽창이 적다. 또 Bascom은¹³ foam 제조시 기본이 되는 두 가지 요인을 발포체의 분해현상과 고무의 1차 가황이라고 지적하며 둘 중의 어느 것도 측정하거나 컨트롤 하는 것이 대단히 어렵다고 하였다.

본 연구에서는 PVC 고배율 발포를 연구하기 위해 먼저 PVC와 상용성을 갖는 것으로 알려진 Butadiene-acrylonitrile[NBR]¹⁴⁻²² 고무와의 블렌드를 만들고 DSC를 이용하여 상용성의 정도를 확인하였다. 이들 중 가장 좋은 상용성을 보여 주는 조성의 PVC/NBR 계에서 발포제, 가소제, 가교제, 가교조제 등을 첨가하여 발포시험을 행하였다. 이때 첨가제가 발포배율 및 발포체의 cell의 안정성에 미치는 영향을 발포온도와 시간에 따라 조사하

였다.

실 험

원 료. PVC는 한양화학(주)에서 현탁중합에 의해 제조한 중합도 800의 straight 수지를 사용하였다. NBR 고무는 acrylonitrile[AN]의 함량이 35%인 일본합성고무의 NBR35L을 사용하였다. 화학발포제(chemical blowing agent[CBA])로 azodicarbonamide[ADCA]는 (주)금양의 Cellcom-AC1000을, 4,4'-oxybis(benzenesulfonylhydrazide)[OBSh]는 Cellcom-OBSh를 사용하였다. 열안정제는 송원산업의 BZ-806P(액상안정제)와 분말형태의 DLP를 사용하였다. 윤활제는 공업용 stearic acid[St/a]를 사용하였다. 가소제는 한양화학의 공업용 dioctylphthalate[DOP]와 송원산업의 epoxidized soybean oil[ESO]을 사용하였다. 충전제는 무기 충전제로서 공업용 calcium carbonate[CaCO₃]를 사용하였다. 가교제는 공업용 sulfur[S]와 dicumyl-peroxide[DCP]를 사용하였다. CBA의 개스발생 촉진제로 사용한 zinc oxide[ZnO]와 가교조제로 사용한 N-cyclohexyl-2-benzothiazol-ylsulfenamide[CZ] 및 tetramethylthiuramdisulfide[TT]도 공업용을 사용하였다.

블렌드의 제조 및 기기 분석. PVC/NBR계의 상용성을 조사하기 위해 블렌드를 다음과 같이 제조하였다. 먼저 Brabender Plasti-Corder PLE 331을 이용하여 각각의 비를 90/10-10/90 wt.%로 변화시키며 혼합(mixing)하였다. 혼합방법은

Table 1. Typical Compounding Process in Brabender Plasti-Corder

Time	Time ¹	Temp. ²	Ingredients added	RPM
Start	80°C	60°C	NBR Rubber	50
2min	80°C	60°C	PVC Resin	50
4min	85°C	65°C	Additives	50

¹ In case of using ADCA as a blowing agent.

² In case of using OBSh as a blowing agent.

Table 2. Fomulation of PVC/NBR Blend Compounds

Ingredients	Compound designations(phr)																			
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4	C5	D1	D2	E1	E2	E3	E4	E5
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NBR	50	50	50	50	15	30	50	70	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
DOP	30	30	30	30	30	30	30	30	60	40	30	15	-	30	30	30	30	30	30	30
ESO	30	30	30	30	30	30	30	30	-	15	30	40	60	30	30	30	30	30	30	30
ADCA	5	10	15	10	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
OBSH	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaCO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10	-	-	-	-	-
Sulfur	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	2	2	2	-
DCP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	2
CZ/TT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3/1	-
BZ806P	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DLP	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

140℃에서 2분간 고무를 연화시킨 후 PVC를 넣고 다시 4분 동안 30-50rpm으로 혼합하였다. PVC/NBR 계의 유리전이온도(T_g) 변화를 DSC (Du Pont 2000 thermal analyzer)를 사용하여 조사하였다. 발포체의 cell 형상은 Olympus SZ-PT Microscope를 사용하여 조사하였다.

발포시편의 제조 및 발포시험. 먼저 Brabender Plasti-Corder를 사용하여 아래 Table 1의 방법으로 혼합(mixing)하였으며 additive의 함량은 Table 2와 같다. Mixing된 혼합물은 가열압축기에서 90℃($\pm 3^\circ\text{C}$), 1~1.5ton의 압력으로 압축성형하여 sheet type으로 만들었다. 이것을 가로 2cm, 세로 2cm의 시편으로 잘랐다. 두께는 각각의 시료를 3부분 이상 마이크로미터로 측정하여 평균한 값을 취하였다.

발포시험은 convection oven에서 행하였으며, 시험온도 간격은 180℃에서 210℃까지 10℃씩 변화시켰고, 시간 간격은 2분에서 4분까지 30초씩 변화시키며 행하였다.

발포배율의 측정은 발포 전 시료의 부피와 발포 후 시료의 부피의 비에 의해 구하였다. 인장강도(tensile strength)의 측정은 Shimadzu사의 Instron을 이용하여 실온에서 500mm/min을 유지하면서 시편이 절단되었을 때의 최대하중을 조사하여

아래식으로 인장강도를 계산하였다.²³

$$T = F/A$$

이때, T는 인장강도(psi)이고 A는 시편의 단면적(in²)을 F는 시편이 절단되었을 때의 최대하중(pounds)을 나타낸다.

결과 및 고찰

PVC/NBR 계의 열분석. 고분자블렌드에서의 상분리 현상은 구성 성분간의 친화력과 관계되므로 상분리가 일어나는 계는 물성의 저하가 예상된다. 따라서 PVC에 고무를 첨가하였을 때, 두 성분간의 상용성의 정도를 확인하는 것은 중요하다.^{5,10,14} 본 실험에 사용된 PVC/NBR 블렌드계의 조성의 변화에 따른 T_g 값의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 전 조성에서 하나의 유리전이온도를 보임으로서 상용성이 있는 계임을 알 수 있었다. 또한, 이때 얻어진 각각의 T_g 값들을 이론값인 Fox 식²⁴과 비교해본 결과 Fox 식에 잘 따름을 알 수 있었다. 이것은 AN 함량이 23~45 wt. %인 NBR과 PVC가 상용성이 있다는 G.A. Zakrzewski 등의 보고와도 잘 일치하였다.¹⁴ 그러므로 이 계는 발포시 우리가 원하는 탄성회복력과

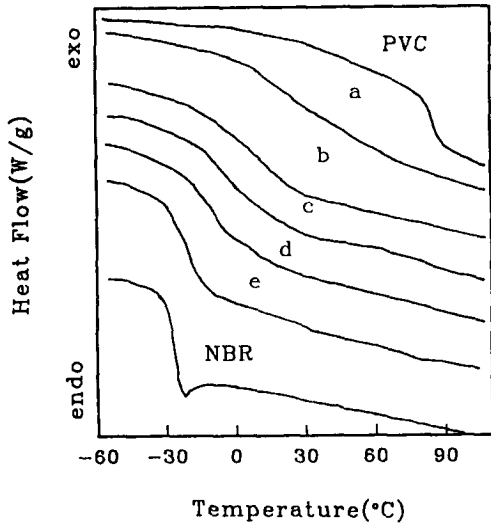


Fig. 1. DSC thermograms for PVC/NBR melt blend system with the heating rate of 20°C/min at second heating runs. PVC/NBR wt. ratios are (a) 8 : 2, (b) 6 : 4, (c) 5 : 5, (d) 4 : 6, (e) 2 : 8.

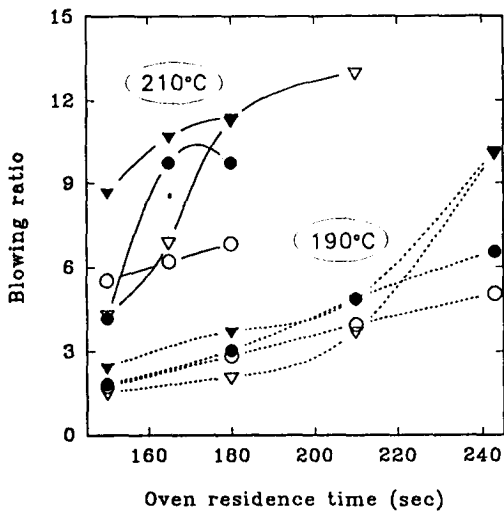
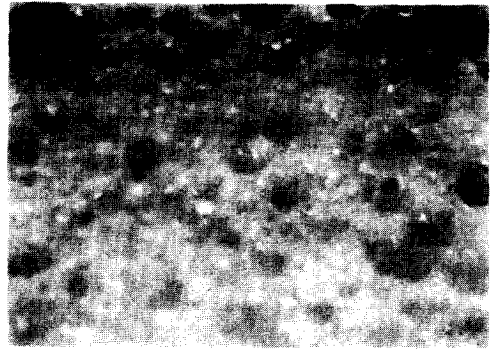


Fig. 2. The effect of blowing time on the blowing ratios of PVC/NBR blend systems with blowing agent content and blowing temperature as parameters : ○ ; ADCA 5phr, ● ; ADCA 10phr, ▽ ; ADCA 15phr, ▼ ; ADCA/OBSH 10/5phr.

closed cell구조를 기대할 수 있을 것으로 생각되어 발포시험에 이용하였다.



(a)



(b)

Fig. 3. Photomicrographs of PVC/NBR (100/30) blend foam produced at 200°C (×26), (a) 210 sec, blowing ratio 13.1 ; (b) 150 sec, blowing ratio 4.40.

화학발포제 (Chemical Blowing Agent) [CBA]의 영향. 발포배율 10~15 배의 고배율을 얻기 위해서 요구되는 CBA의 양을 조사하기 위해 CBA의 양을 변화시키면서 (Table 2의 A1-A4) 넣어준 후 190°C 및 210°C 에서 시간의 변화에 따른 발포배율을 조사하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 예상대로 발포제 ADCA의 함량이 증가할수록 발포배율도 높아졌으며, 10phr의 경우 발포배율이 최고 10배 정도였고 15phr의 경우 최고 12~14배의 배율을 얻을 수 있었다. ADCA의 단위 무게당 생성되는 기체량은 200ml이고 OBSH는 125ml이다. 같은 양을 사용했을 때 ADCA의

Table 3. Blowing Ratios of PVC/NBR Blend Systems as Affected by Aging Time and Temperature

Temperature(°C)		200					210				
Time(sec)		120	150	180	210	240	120	135	150	180	210
PVC/NBR Ratio											
Blowing Ratio	100/70	1.99	1.70	2.81	3.42	4.56	3.47	3.68	2.70	4.77	7.61
	100/50	1.54	3.11	3.81	5.45	—	2.09	2.56	5.37	14.2	—
	100/30	1.73	4.40	7.11	13.1	—	3.66	6.41	8.23	15.1	—
	100/15	3.06	4.98	13.2	14.6	—	7.08	15.7	15.2	16.3	—

* NBR blend ratio per PVC 100

발포배율이 높게 나타나겠지만 OBSH의 경우는 분해잔사가 매우 많아서 이 분해잔사가 기체성장의 기핵제로 작용하고, NBR 고무와의 상용성도 좋기 때문에 cell이 매우 좋은 장점도 있다.²⁵⁻²⁷ 또한 OBSH의 분해온도를 살펴보면 OBSH는 165°C로 ADCA의 195°C에 비해 30°C 정도 낮다. 따라서 ADCA에 소량의 OBSH를 혼합해서 사용하면 분해온도를 낮출 수 있고 cell도 나아질 것으로 생각되어 이들 둘의 혼합계와 ADCA 단독계를 비교해 본 결과 혼합 사용시 고배율에 이르는 시간이 약 20~30초 정도 줄어들었다. 이러한 경향은 210°C에서 더욱 분명하였다.

PVC/NBR 혼합비의 영향. 여기서는 PVC 100p-hr에 대해 NBR의 양을 15, 30, 50 및 70phr로 변화시킨 뒤 발포배율과 cell의 상태 두 가지 측면에 미치는 NBR농도의 영향을 살펴보았다(Table 2의 B1-B4). 이들의 온도 및 시간에 따른 발포배율은 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 것처럼 NBR의 함량이 증가할수록 발포배율은 감소하였다. 이러한 결과는 첫째로 PVC와 발포제의 양은 일정한데 비하여 NBR 함량의 증가는 전체 수지의 양만을 증가시켜 상대적인 발생 gas량이 작다는 요인과 둘째로 A. Dutta 등의 연구에서 처럼 블렌드 내의 고무함량 증가는 gel 함량의 증가를 가져오고 이것은 수지의 점도를 매우 높게하는 요인등에 기인하는 것으로 보인다.¹¹ 따라서 발생 gas 압력에 의한 팽창력은 상대적으로 낮아져서 발포배율이 떨어지는 것으로 설명되어질 수 있다. 이때 얻어진 배율과 cell상태의 관계를 광학현미경으로 조사하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림

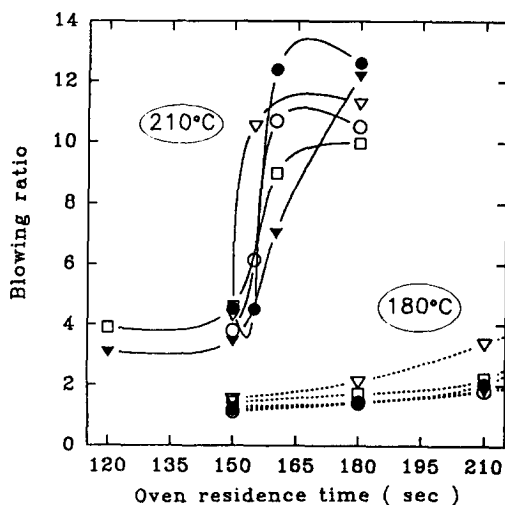


Fig. 4. The effect of blowing time on the blowing ratios of PVC/NBR(100/50) blend systems with crosslinking agents and/or accelerators and blowing temperature as parameters: ○; S 1phr, ●; S 2phr, ▽; DCP 2phr, ▼; S/DCP(2/1phr) and CZ/TT(3/1phr), □; S/DCP(2/1phr).

에서 보는 것처럼 저배율에서는 cell의 크기가 균일한데 반해 고배율에서는 cell의 모양과 크기가 불균일하였다. 이는 가교제가 첨가되지 않은 때문으로 생각되었다. 따라서 가교제를 첨가하여 가교시키는 것이 필요하다고 판단되었다.

가교제 및 가교촉진제의 영향. 가교는 cell구조의 변화를 이끄는 중요한 공정이다. 특히 발포제의 분해시간과 가교시간의 조화는 closed cell을 얻는데 있어서나 안정한 형태의 cell을 얻기 위해서 가장 주의해야 할 부분이다.

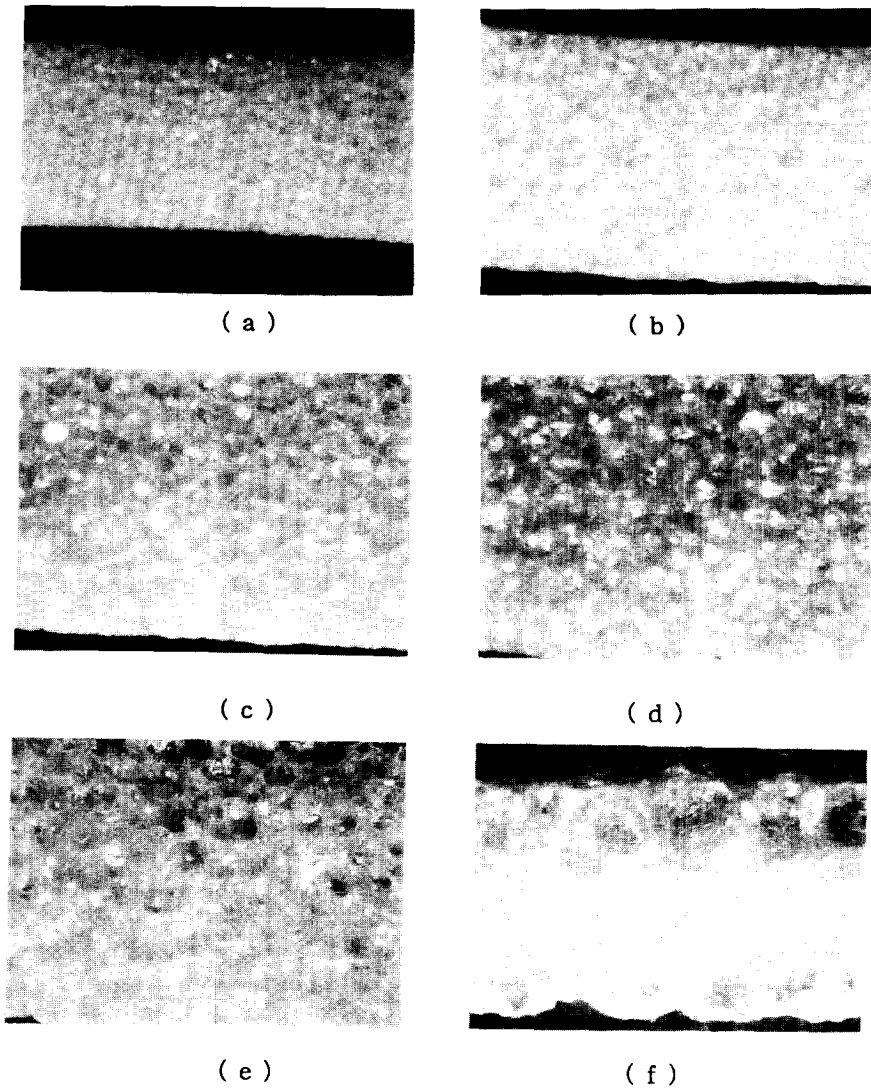


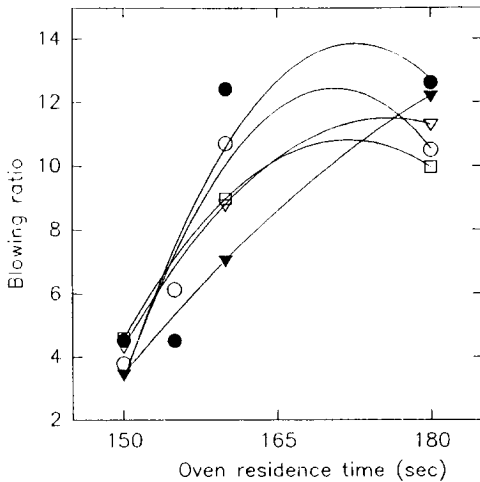
Fig. 5. Photomicrographs of PVC/NBR blend foams ($\times 26$) : Each sample's preparation conditions are given in Table 4.

본 실험에서는 가교제 및 가교조제를 첨가해 줌으로써(Table 2의 E1-E5) 얻어지는 발포체의 발포배율 및 cell상태의 변화를 조사하고 Fig. 4 및 Fig. 5에 각각 나타내었다. Fig. 5의 현미경 사진은 Table 4의 조건으로 생성된 발포체이다. 이때 cell상태의 공업적분류는 평균직경이 0.1mm 이하인 경우를 우수로, 0.1mm에서 0.5mm까지는 양호로,

0.5mm 이상은 불량으로 분류한다. DCP 2phr 첨가의 경우 최고배율이 9배를 넘지 못했고 cell상태도 불량하였다. 이것은 DCP의 열분해 온도가 42℃로 발포시험 온도보다 너무 낮고, 이 system의 가교제로서 DCP가 적당하지 않기 때문으로 생각된다. 황을 1phr와 2phr 첨가해 주었을 때를 비교해 보면 200℃에서 2phr 첨가해준 경우에 발포배

Table 4. Preparation Conditions of Cell Products Shown in Fig. 5

	Compound designation	Foaming temperature	Residence time	Blowing ratio	Cell state
(a)	E2	180°C	180 sec	2.32	excellent
(b)	E2	180°C	240 sec	4.67	excellent
(c)	E2	190°C	210 sec	8.61	excellent
(d)	E2	200°C	210 sec	13.5	good
(e)	E3	190°C	240 sec	9.59	good
(f)	E5	190°C	240 sec	7.55	bad

**Fig. 6.** The effect of residence time on the blowing ratios of PVC/NBR blend systems at different DOP/ESO ratios. ○ ; DOP/ESO (60/0), ● ; DOP/ESO (45/15), ▽ ; DOP/ESO (30/30), ▼ ; DOP/ESO (15/45), □ ; DOP/ESO (0/60).

율이 3~4배 높게 나타났다. 황은 가교제의 역할 뿐 아니라 일부는 열에 쉽게 승화되어 gas를 생성한다.^{23,28-31} 1phr 보다 2phr의 경우 더 많은 gas가 발생하기 때문에 200°C 에서 더 높은 배율이 얻어진 것으로 생각된다. 황과 DCP를 각각 2phr과 1phr 넣어 주었을 때의 배율은 황만 2phr 첨가한 경우와 비슷하였다. 이것은 황의 첨가량이 같아서 생성되는 기체량이 비슷하기 때문이고, DCP의 경우는 황과 달리 가교제의 역할만 하기 때문으로 생각된다. DCP 2phr 첨가한 경우를 제외 하고는 Fig. 5에서 보는 것처럼 고배율에서도 전체적으로 cell 상태가 양호 하였다. 이것은 가교

가 되므로 cell의 형태가 안정하게 되고 발생되는 gas 역시 안정화된 형태의 cell내에 채워지기 때문이라 생각된다.

가교촉진제(CZ, TT)의 유무에 따른 영향은 황과 DCP가 각각 2phr 및 1phr 첨가된 조건에서 비교해 보았다. 발포온도 180°C에서는 큰 차이가 없었으나 200°C에서는 배율이 최고 3배까지 가교촉진제를 첨가해 준 경우가 높게 나타났다. 또한 가교촉진제를 첨가한 경우 배율이 12배에서도 cell 상태가 우수하였으나 가교조제를 첨가해 주지 않은 경우에는 9배 정도에서 벌써 cell상태가 나빠졌다. 이것은 가교제 만으로 충분한 가교효과를 얻을 수 없음을 나타낸다. 전체적으로 cell상태를 볼때 황과 가교조제(CZ, TT)를 넣어 준 발포체의 cell은 대체로 10배에서도 우수하였으며(Fig. 5의 a, b와 c) 13배에서도 양호(Fig. 5의 d)한 cell이 얻어졌다. 하지만 가교제로 DCP를 넣어준 경우에는 7~8배에서 상대적으로 cell상태가 불량하였다(Fig. 5의 f). Fig. 5의 (e)는 가교제는 첨가해 주었지만 가교조제를 넣어주지 않은 경우로서 (d)보다 cell 상태가 못함을 알 수 있었다.

가소제(DOP & ESO)의 영향. 본 연구에서는 PVC 가소제로 많이 사용되는 DOP를 단독 첨가해준 경우와 PVC 가소제로서 열안정제 역할을 하는 것으로 알려진 ESO를 DOP와 혼합 첨가한 경우를 비교하여 보았다(Table 2의 C1-C5). Fig. 6에서 보는 것처럼 전체적인 발포배율은 서로 비슷하였으며, 180°C에서는 ESO/DOP의 비가 30/30인 경우, 210°C에서는 ESO/DOP의 비가 45/15



(a)



(b)

Fig. 7. Photomicrographs of PVC/NBR blend foam ($\times 26$) : (a) Compound designation C_3 of Table 2. (b) Compound designation C_5 of Table 2.

Table 5. PHR Composition of PVC/NBR Blend Foams in Table 6

Recipe number	I	II	III	IV	V	VI	VII
PVC	100	100	100	100	100	100	100
NBR	50	50	50	50	50	50	50
DOP/ESO	30/30	30/30	30/30	30/30	30/30	30/30	30/30
ADCA	15	15	15	15	15	15	15
CZ/TT	-	-	3/1	3/1	3/1	-	-
CaCO ₃	-	-	-	-	-	3	5
Sulfur	-	2	2	1	2	2	2
DCP	-	1	1	-	-	-	-

일때 발포배율이 가장 높게 나타났다. 그리고 DOP만 사용한 경우와 ESO를 혼합한 경우를 비교

Table 6. Tensile Strength and Blowing Ratio of PVC/NBR Blend Foams

Recipe number*	I	II	III	IV	V	VI	VII
Tensile strength (psi)	56	70	126	122	183	190	187
Blowing ratios	10	10	11	11	10	10	10
Cell state**	△	△	◎	◎	◎	◎	◎

* The same as number of Table 4.

** ◎ ; Excellent, △ ; Moderate

해 보면, ESO를 첨가한 경우에 전체적으로 조금 높은 배율을 얻을 수 있었다. 또한, Fig. 7에 이들의 cell을 나타내었는데 cell상태도 DOP에 ESO를 혼합하여 첨가해준 경우에 훨씬 좋았다. 즉, Fig. 7에서 (a)의 경우에는 cell 모양이 타원형에 가깝고 cell 크기도 (b)의 40~60% 밖에 안되며, 비슷한 배율인데도 (a)가 (b)에 비해서 훨씬 cell상태가 좋다. 이와 반대로 (b)의 경우 긴 장방향으로 cell 상태가 무척 거친 것을 볼 수 있다. 이것은 ESO가 PVC의 가소제 역할과 열안정제 역할을 동시에 갖기 때문으로 판단된다.

PVC/NBR계 발포체의 인장시험. 발포시험에서 비교적 cell 상태가 양호하면서 배율이 높게 얻어진 조건을 기준으로 Table 5와 같은 formulation으로 시편을 만들고 190℃에서 4분간 발포시킨뒤 cutting하여 인장강도 시험을 하였다. 측정값은 3회 이상 시험한 값들을 평균하여 구하였다. 얻어진 발포 배율과 cell상태 및 인장강도를 Table 6에 나타내었다. 얻어진 값들을 살펴보면 가교제를 넣지 않은 (I)의 계와 가교제를 넣었지만 가교제를 넣지 않은 (II) 계의 인장강도가 다른 (III)-(VII) 계의 인장강도의 30~50% 밖에 되지 않았다. 이러한 원인은 가교가 충분히 이루어지지 않아 cell상태가 나쁘기 때문이다. 가교제를 첨가해 준 경우에도 충전제의 첨가에 의해서 인장강도가 조금 증가하였다(Table 6의 VI-VII). 이는 충전제로 사용된 CaCO₃가 기핵제로 작용하여 더욱 cell상태를 좋게 해주기 때문으로 생각된다.

결 론

발포제의 함량이 높아질수록 배율도 커졌고, OB-SH 보다 ADCA가 발포제로서 훨씬 효과적이었다. 그러나, ADCA에 OBSH를 일부 섞어 함께 사용했을 때 같은 배율을 얻는데 걸리는 발포시간이 일부 단축되었다.

PVC/NBR 블렌드계에서 NBR의 비율이 높을수록 발포배율이 낮았다. 이는 발생 gas의 상대적인 양과 고무 첨가에 의한 수지의 점도 증가 효과로 설명되어질 수 있다.

PVC/NBR 계의 가교제로는 DCP 보다 Sulfur가 훨씬 효과적이었으며, 가교촉진제를 첨가하여 줌으로서 고배율에서의 cell상태가 훨씬 좋아졌다.

가소제로는 DOP 단독을 사용했을 때 보다 DOP와 ESO를 섞어서 넣어준 경우에 보다 양호한 cell상태를 얻을 수 있었다.

인장강도는 가교제를 넣지 않은 계와 가교제를 넣었지만 가교조제를 넣지 않은 계의 인장강도가 가교제와 가교조제를 첨가해준 계의 30-50% 밖에 되지 않았다. 가교제를 첨가해 준 경우에도 충전제의 첨가에 의해서 인장강도가 조금 증가하였으며 최적조건에서의 인장강도는 공업적 허용치인 120 Psi 보다 훨씬 큰 값이었다.

(본 연구는 1992년도 산학협동재단 연구비에 의해서 수행 되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다.)

참 고 문 헌

1. “고무공업편람”, 고무학회 편찬위원회 편, 도서출판 새화, (1990).
2. R. T. Dowd, *J. Cell. Plast.*, September, 262 (1966).
3. D. Klemperer and K. C. Frisch, “Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology”, p.253, New York and Barcelona, 1991.
4. M. Jayabalan and T. Balakrishnan, *J. Cell. Plast.*, Nov/Dec, 399 (1985).
5. 이충기, *Lucky Polymer technology*, 23, 24 (1992).
6. D. L. Valentine and A. D. Beeler, *J. Cell. Plast.*, Jan/Feb, 52 (1972).
7. F. A. Shutov, “Integral/Structural Polymer Foams”, p.202, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986.
8. R. H. Harding, *J. Cell. Plast.*, July, 385 (1965).
9. Yvan Landler, *J. Cell. Plast.*, September, 400 (1967).
10. W. J. McCracken, *J. Cell. Plast.*, March/April, 150 (1984).
11. A. Dutta and M. Cakmak, *Rubber Chem. and Technol.*, 65, 778 (1991).
12. L. P. Gould, *Rubber Chem. and Technol.*, 943 (1944).
13. R. C. Bascom, *Rubber Age*, 576 (1964).
14. G. A. Zakrzewski, *Polymer*, 14, 347 (1973).
15. K. E. George, R. Joseph, and D. J. Francis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 2867 (1986).
16. K. E. George, R. Joseph, D. J. Francis, and K. T. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1137 (1987).
17. O. Olabisi, L. M. Robenson, and M. T. Shaw, “Polymer-Polymer Miscibility”, p.206-210, Academic Press, New York, 1979.
18. S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, “Handbook of polymer Degradation”, p.95, New York, 1992.
19. K. Fukumori, N. Sato, and T. Kurauchi, *Rubber Chem. and Technol.*, 64, 522 (1990).
20. N. Nakajima and J. L. Liu, *Rubber Chem. and Technol.*, 65, 453 (1990).
21. C. B. Wang and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 21, 11 (1983).
22. S. K. De, A. Bhowmick, “Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends”, p.198, Ellis Horwood Limited, 1990.
23. R. P. Brown, “Physical Testing of Rubber”, 2nd ed., p.131, Elsevier Science Publication, London and New York, 1986.
24. O. Olabisi, L. M. Robenson, and M. T. Shaw, “Polymer-Polymer Miscibility”, p.206, Academic Press, New York, 1979.
25. R. C. Wade and Carl Letendre, *J. Cell. Plast.*, Jan/Feb, p. 32(1980).
26. Chester S. Sheppard, H. Norman Schack, and Orville L. Mageli, *J. Cell. Plast.*, March, 97

- (1966)
27. C. F. Tu, *J. Cell. Plast.*, March/April, p. 92 (1978).
28. 안태완, “고분자 화학”, p.330, 문운당, 서울, 1992.
29. F. W. Barlow, “Rubber Compounding : principles, materials, and techniques”, p.100, 236 New York and Basel, 1988.
30. W. Hofmann, “Rubber Technology Handbook”, p.233 Munich Vienna, New York, 1989.
31. R. F. Ohm, “The Vanderbilt Rubber Handbook”, 13th ed., R.T. Vanderbilt Compony Inc., 1990.