

군화창 및 구두창의 품질향상에 관한 연구

국립공업 표준시험소

허등섭, 최준철, 김종석

(1973. 10. 4 접수)

Studies on the Improvement of Quality for Soles and Heels of Shoes

Dong Sub HUH, Choon Chuel CHOI and Chong Suk KIM

National Industrial Standard Research Institute

(Received Oct. 4, 1973)

Abstract

A study of preparing rubber soles and heels was made to improve the quality in their physical properties such as resistance of cut-growth, abrasion resistance and tensile strength. Following results were obtained in the characteristics of rubber compounding:

1. In the reinforcement effect of fillers, it was found that hydrous silicate and carbon black were the best, aluminum and calcium silicate were pretty good, and basic magnesium carbonate was moderate.
2. SBR/BR blend in the ratio of from 85/25 to 100/0 and NBR/BR blend in the ratio of from 60/40 to 20/80 were the most suitable compounding condition.

1. 서 언

국방력 강화의 간접효과와 생활필수품의 표준화 및 우수품질의 수출증대 등을 위하여 구두용 구두창의 품질향상을 시도하였다.

생산량이 세계적으로 한정된 천연고무의 품귀에 의한 영향 뿐만 아니라 천연 생산되지 않는 우리나라의 실정에서 고가의 천연고무 의존도를 탈피하고 국산 합성고무인 SBR의 사용비율을 높여 국가발전에 이바지하고 또 앞으로 필히 생산되어야 할 BR, NBR의 용도확대를 위하여 이들 합성고무를 사용하여 구두창의 가장 중요한 특성인 절단성장율, 내마모성, 내유성, 내노화성 등의 품질을 향상시키는 데 대하여 연구하였다.

2. 원 료

SBR(styrene butadiene rubber)···결합스티렌 23.5% 무으니 점도(ML₁₊₄, 100°C) 52인 cold, 비오염성인 일본 Geon Co. Ltd.의 시판품 Nipol 1502. BR(butadiene rubber)···미크로(micro) 구조상으로 cis-1,4함량 98% trans 1.4함량 1%, 비닐함량 1%이고 무으니 점도(ML₁₊₄, 100°C) 43, 비오염성으로 일본 UBE Industries Ltd.의 시판품 UBE-BR 150.

NBR(acrylonitrile butadiene rubber)···아크릴로니트릴 함량은 중(中), 무으니 점도(ML₁₊₄, 100°C) 45, 비중 0.98, cold, 비오염성으로 미국 B.F. Goodrich Chemical Co.의 시판품 Hycar 1072.

카아본블랙···한국콘티넨탈카아본(주)의 시판품 Continex HAF.

함수 규산염(white carbon)···독일 Degussa 회사의 시판품인 Ultrasil VN 3, 일본 silica 회사의 시판품 Nipsil VN3를 각각 사용.

합성 규산염(규산알루미늄과 규산칼슘)···일본 徳山曹達회사의 시판품 Solex CMS를 사용.

염기성 탄산마그네슘...일본 徳山曹達 회사의 시판품 Ball TT, 일본 Ashai Glass 회사의 시판품 Ashai 600, 수양화학공업사의 국산 시판품 투명마그네슘을 각각 사용.

스테아르산...애경유지공업(주)의 공업용 시판품.

아연화...동진화학공업사의 공업용 특급 시판품.

석유수지...중국 Yung Tung Co.의 시판품 petroleum resin.

황...전진산업(주)의 시판 고무용 황.

가황촉진제 DM...미국 du Pont Co.의 시판품 Dibenzothiazyl disulfide (MBTS).

가황촉진제 TT...일본 大内新興化學工業(株)의 Tetramethylthiuram disulfide (Nocceller TT).

노화방지제 PBN...Monsanto Rubber Chemical Co.의 N-phenyl-β-naphthylamine (PBN).

안료...국산 시판품인 제이산화철.

3. 실험방법

3.1 기본배합

본 실험에 사용한 구두창의 기본배합은 table 1~3과 같다.

Table 1. Standard recipe (rubber soles and heels)

Item No. of specimen														
	SBR 1502	BR 150	Stearic acid	Zinc oxide	PBN	Pet. resin	Ultrasil VN ₃	Nipsil VN ₃	Ferric oxide	HAF	Sulfur	MBTS	TT	
1	0	100	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
2	10	90	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
3	20	80	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
4	30	70	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
5	40	60	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
6	50	50	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
7	60	40	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
8	70	30	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
9	80	20	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
10	90	10	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	
11	100	0	0.7	5	1	3	30	35	1	0.75	2	1.5	1.5	

Table 2. Standard recipe (oil resistance soles and heels)

Item No. of specimen														
	BR 150	NBR 1072	Stearic acid	Zinc oxide	PBN	Pet. Resin	Ultrasil VN ₃	Nipsil VN ₃	Ferric oxide	HAF	Sulfur	MBTS	TT	
12	0	100	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	
13	10	90	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	
14	20	80	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	
15	30	70	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	
16	40	60	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	
17	50	50	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	
18	60	40	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	
19	70	30	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	
20	80	20	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	
21	90	10	0.2	3	1	3	25	15	1	0.75	2	1.5	1.5	

3.2 혼련 및 가황

소련 및 혼련은 지름 203.2mm(8"), 길이 406.4mm (16") 및 회전비 1:1.25(앞 로울러 24 rpm)인 로울러에서 로오루 간격을 적절히 조정하면서 다음 순서로

행하였다.

먼저 원료고무(SBR 와 BR, NBR 과 BR)를 40~45°C 에서 소련한 다음 70~75°C 의 로울러에서 보강제 1 3, 연화제와 노화방지제 1 2, 보강제 1 3, 연화제와 산화방지제의 잔량, 보강제의 잔량, 안료 또는 색 마스터

Table 3. Standard recipe (rubber soles and heels)

Item No. of Specimen	SBR 1502	BR 150	Zinc oxide	PBN	Pet. resin	Ultra- sil VN ₃	Soler CMS	Pasic MgCO ₃	Ashai 11600	Ball TT	Feric oxide	HAF	Sulfur	MBTS	TT
23	70	30	3	1	2.5	20	—	55	—	—	1	0.75	2	1.5	1.5
24	70	30	3	1	2.5	20	—	—	55	—	1	0.75	2	1.5	1.5
25	70	30	3	1	2.5	20	—	—	—	55	1	0.75	2	1.5	1.5
26	70	30	3	1	2.5	20	55	—	—	—	1	0.75	2	1.5	1.5
27	80	20	3	1	2.5	20	—	55	—	—	1	0.75	2	1.5	1.5
28	80	20	3	1	2.5	20	—	—	55	—	1	0.75	2	1.5	1.5
29	80	20	3	1	2.5	20	—	—	—	55	1	0.75	2	1.5	1.5
30	80	20	3	1	2.5	20	55	—	—	—	1	0.75	2	1.5	1.5

벤티치, 가황제와 가황촉진제의 순서로 가하면서 3, 4 칼질법과 말아넣기로 혼련하여 판상으로 뽑아냈다.

상온에서 24시간 방치 숙성시킨 다음 70~75°C의 로울러에서 적당한 두께의 판상으로 뽑아 재단하여 전기 가열식 유압프레스로 160°C에서 15분 및 20분 가황하여 시험편을 만들었다.

4. 시험방법

가황고무의 물리시험은 다음 방법에 따라 시험하였다.

경도(쇼아 A, 인장강도, 신장율, 인열강도(B형) 및 내유시험(No. 3 기름, 20°C, 22시간, 체적변화율)...KS M 6518(가황고무 물리시험방법).

비중...KS M 6519(고무제품의 분석방법).

내마모율...KS M 6523(구두용 구두창)의 Akron 법 및 ASTM-D-1630-'61(abrasion resistance of rubber soles and heels)의 NBS 법.

굴절시험 : ASTM-D-1052-'55(resistance of vulcanized rubber or synthetic elastomer to cut growth by the use of the Ross flexing machine), ASTM-D-813-'59 (resistance of vulcanized rubber or synthetic elastomer to crack growth) De Matta flexing machine method 및 KS M 6523(구두용 구두창).

공기축진노화조건...KS M 6518(가황고무 물리시험방법)의 시험관 가열노화시험기를 사용하여 100°C에서 24시간 축진노화시켰다.

5. 결과 및 고찰

구두창의 각종 규격을 보면 table 4와 같다.

SBR 및 BR에 대한 보강제의 보강효과는 fig. 1과

같이 경도, 인장강도 등이 규격에 달하지 못할 뿐 아니라 인열강도도 약하다. 내마모율은 KS 및 ROKA 규격에는 달하나 많이 미흡되어 사용할 수 없음을 알 수 있다. 합성규산염(Solex CMS)만은 KS III급에는 적합하다.

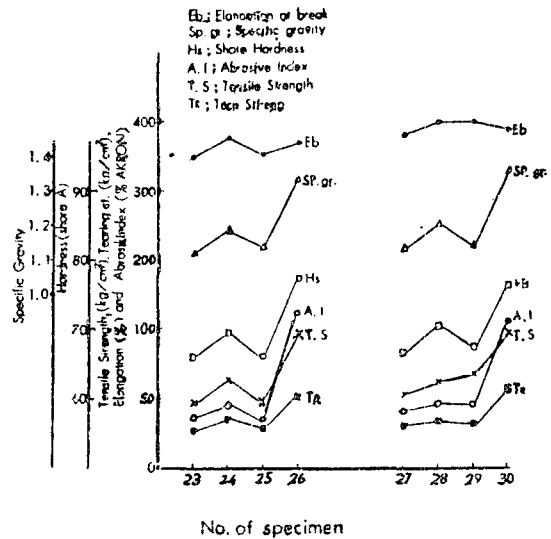


Fig. 1. Influence of reinforcement on physical properties of vulcanizates

Table 1과 2의 기본배합에 따른 가황체의 물성에서 인장특성은 대체적으로 SBR/BR가 NBR/BR보다 우수하여 KS 규격의 1급 및 ROKA 규격을 상회하고 NBR/BR는 BR 함량 20이하를 제외하고는 KS 규격의 2급~3급에 해당되지만 수출용은 대부분 105kg/cm²의 인장강도를 요구하는 것으로 적합하다.

SBR/BR에서 20/80, 60/40은 인장강도는 다소 떨어지는 현상이나 대체적으로 SBR의 함량증가에 따라 상승한다.

Table 4. Specifications of rubber soles and heels

Specification	Item	Hardness (Shore A)		Tensile strength		Elongation (%) min.	Abrasion Index (%)				Cut growth		Oil Res. #2 (Vol.%) No. 3 oil, 20°C, 72hr.	
		before aging min.	after aging min.	before aging (kg/cm ²) min.	after aging (%) max.		Akron		NBS		Ross Flex.	KS method		
							before aging min.	after aging min.	before aging min.	after aging min.	after aging (% 25000 cycle) max.	after aging (cycles) min.		
KS M-6523	I	75	—	150	20	350	25	—	—	—	—	5	—	
	II	"	—	130	"	300	20	—	—	—	—	"	—	
	III	"	—	100	"	250	17	—	—	—	—	"	—	
ROKA		75	—	150	—	350	25	22	—	—	500	—	max. 40	
MIL-S-40043 B-68	I	72, 85	72, 90	—	—	—	—	—	—	45, 50	40, 45	500	—	60
	II									—	—			
	III	"	"	—	—	—	—	—	—	35, 40	30, 35	—	—	60
	IV	65, 85	65, 90	—	—	—	—	—	—	160, 175	160, 175	500	—	40

Note; ※ 1. Aging test shall be accomplished in accordance with the test tube aging method of KS M 6518, specimens shall be aged for 6 hrs. at 70±1°C only, but the condition of all other aging test shall be aged for 24hrs. at 100±1°C.

※ 2. Oil resistance shall be specified when required in oil resistance.

NBR/BR 에서 인장특성은 BR 함량 50을 만곡점으로 하고 있으며 내유성은 NBR의 함량증가에 비례적으로 좋아진다.

내마모율(아크론식)은 SBR/BR 에서는 BR의 함량증가에 따라, NBR/BR 에서는 NBR의 함량증가에 따라 좋아진다(fig. 2 및 3 참조).

내절단성시험에서는 De Matta 시험기에 의한 예비시험결과를 참조하여 내절단성장율이 좋은 몇몇 가지만

Table 5. The properties of cut growth resistance

No. of specimen	Item	Cut growth resistance (% 25,000 cycles)	
		before aging	after aging (100°C, 24hrs.)
7		145	800
9		70	720
10		40	290
11		20	30
16		10	115
18		15	290
20		15	320

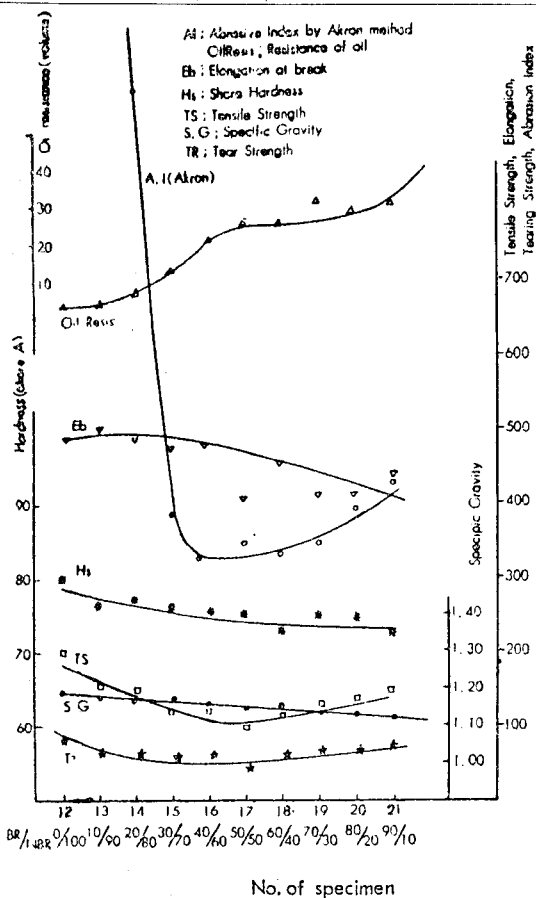


Fig. 2. Physical properties of vulcanizates (SBR/BR)

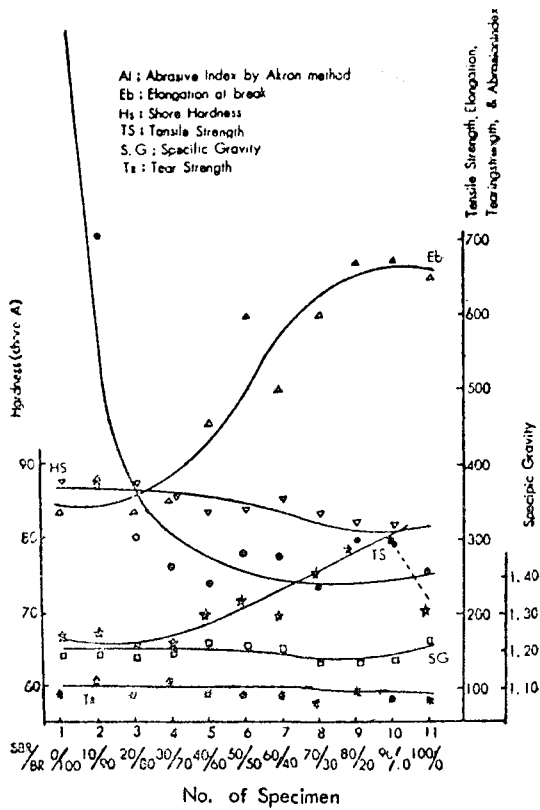


Fig. 3. Physical properties of vulcanizates (BR/NR, Ambergam sole)

Ross flexing 시험기로 시험한 결과는 table 5와 같다.

Table 5.에서 시험편 7 및 9번을 제외하고는 ROKA 및 미국 MIL 규격에 적합하다. SBR/BR에서는 SBR의 함량이 85% 이상 증가할수록 NBR/BR에서도 BR의 함량이 20% 이상 증가할수록 내절단성장이 좋아진다. NBS 시험기에 의한 몇몇 내마모성 시험결과는 Akron 시험기의 결과와 함께 fig. 4에서 처럼 모두가 우수한 결과를 나타내고 있다.

6. 결 론

1. 내절단성장을 내마모성 경도 등 미국 MIL 규격을 능가하는 배합은 SBR/BR 85/25~100/0와 NBR/

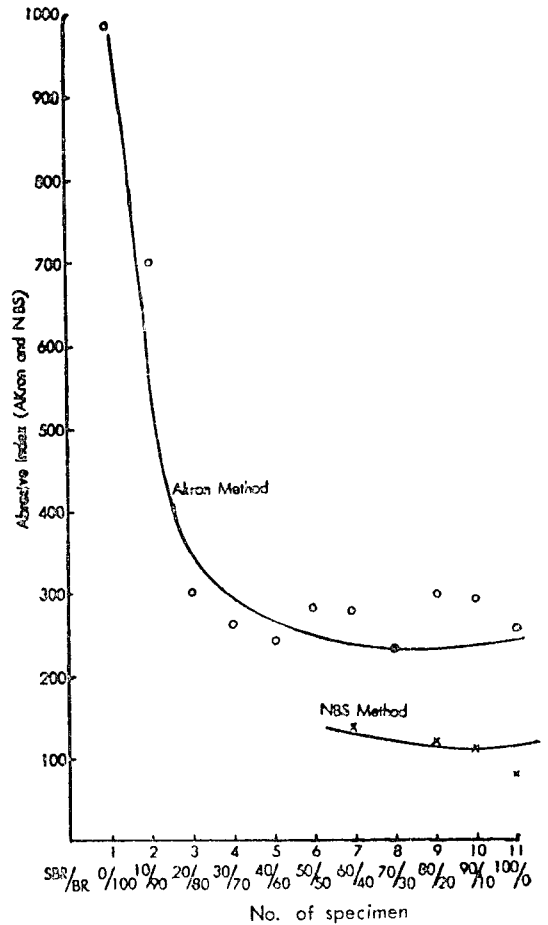


Fig. 4. Comparison of Abrasive Index

RB 60/40~20/80이다.

2. 내굴절성을 내마모성 인장특성이 좋은 보강충전제는 합수규산염, 카아본블랙 > 합성규산염 > 염기성탄산마그네슘의 순서이다.

3. 내유성을 요구하지 않는 일반용 구두창은 천연고무 대신에 SBR, BR을 사용할 수 있어 국가산업에 이바지될 수 있다.

참 고 문 헌

1. Hideo Kaneko, *The Applied Rubber Physics 16 Lectures*, The society of Rubber Industry, Japan, 131~146(1968)
2. 백남철, 허동섭, 연구보고(국립공업연구소)16, 148 (1966)