

國產 스폰지類의 物性研究

慶熙大學校 工科大学

白南哲 · 柳運榮 · 崔世永

Study on the Physical Properties of Cellular Rubber Products

by

Nam-Chul Paik, Woon-Young Ryu, Sei-Young Choi

College of Engineering, Kyung Hee University

Abstract

The cellular rubber products for industrial purpose have been applied in many fields such as automotive parts, ship-building, machinery, sports goods, diving suit or interior housings etc.

The purpose of this dissertation is to study the physical properties of cellular rubber products particularly for those elastomers such as EPDM, CR and NBR with heat resistance property, weather proofness, and oil resistance characteristics respectively, aiming at improving their quality, and renovating the manufacturing know-how which is beyond our technical power at the present time in Korea.

In order to meet this requirement an ideal recipe is being shown for the three elastomers, and also a practical recipe which is easily available in terms of compounding ingredients in domestic market has set up as shown in **Table 1.** for the investigation of vulcanization characteristics by means of Rheometer.

The optimum Mooney viscosity of compounded rubber was found to be approximately $ML_{1+4}(100^\circ C)$ 30~45. Excess mastication makes a dispersion of ingredients worse, consequently it causes deformation of shapes and heterogenous cell distribution. In other words the articles are rejected because of its insufficient workmanship.

The results of physical properties of the products are indicated in **Table 3.**

It has shown that the quality meet requirement when tested in accordance with ASTM D572, 573 and D 395.

The test results of CR/IR blends in terms of hardness, volume change by blowing, tensile strength and elongation have been shown.

1. 서 론

工業用 고무發泡體^{1)~5)}는 그들의 耐老化性, 不燃性, 耐油性, 耐化學藥品性 등의 特性때문에 클로로프렌고무(CR), 엘비아트(NBR), 이피디엘(EPDM), 부틸고무(IIR), 하이팔론(Hypalon), 셀리콘고무(PS), 불소고무(FR) 등의 特殊고무發泡體로 되어 있으며, 工業용으로 여러가지 用途에 따라 各各 다른 形態로 應用되고 있다.

즉, 用途面에서는 自動車用部品, 住宅 또는 家庭用品, 船舶 및 機械部品, 潛水服, 運動具 등 헤아릴 수 없을만큼 多樣하다.

加工方法에 있어서도 스폰지고무板을 얇게 썬 것, 型物, 押出製品으로 連續加黃한 것, 押出成形한 것을 다시 金型을 써서 發泡加黃한 것, 二重押出成形한 것을 한데 붙여서 押出加黃한 것, 加黃스폰지를 서로 습하여 붙인 것 등이 있다.

工業用 고무스폰지에는 連泡 또는 單泡가 있으며 두께는 20mm에서 30mm程度의 것이 보통이나 40~50mm의 두꺼운 것이 되면 配合이나 加黃에 制限이 있어 두꺼운 것은 얇은 것을 습쳐서 만들며 反對로 5mm 이하의 比重이 작은 것은 單泡製造의 경우 表面에 주름이 생기기 쉽기 때문에 두꺼운 스폰지를 얇게 썬 것 만드는 것이 보통이다.

前述한 바와같이 工業用 스폰지의 用途는 多樣하며, 그들의 形狀, 性能도 各各 다르다. 예를 들면 스폰지 테이프, 씨일, 도어팩킹, 웨더스트립, 로울러, 타이어, 펠트, 플로팅호오스, 플로팅케이블, 플로팅로오프, 多孔性印材, 多孔性고무研削材등 單泡도 있고 連泡도 있으며, 軟質에서 에보나이트狀까지 各種의 고무스폰지가 있다. 또한 高溫에서 使用되는 耐熱用으로는 셀리콘고무 또는 弗素고무 등이 있고, 두께, 通氣性, 獨立氣泡 등의 制限이 있다.

스폰지고무의 物性에 對한 研究⁶⁾는 材料인 고무, 發泡方法 기타 여러가지 면에서 檢討되고 있으나, 그중 한가지는 스폰지고무의 스트레스-스트레인關係에 對하여, 클로로프렌고무의 單泡스폰지, 連泡스폰지, EPDM스폰지로 研究한 結果, 스폰지고무의 壓縮應力은 膜두께의 3乘에 比例하고 氣泡徑要素의 3乘에 逆比例한다고 하였다.

近來에는 새로운 彈性體가 많이 出現하여 그들의 特性에 따르는 새로운 配合 및 製造方法이 開發되었다. 또한 폼라버製法에 의한 노겔法, 고무發泡素材에 液狀 폴리부타디엔, 固形狀 1,2-폴리부타디엔인 熱可塑性고무(JSR RB), 스티렌-부타디엔 블럭重合體(Califlex

TR)가 併用되며, 黃加黃 外에 過酸化物 加黃이 實用되어 EVA, PE 등의 경우 아크릴系 모노머가 配合되며 플라스틱과 고무의 併用이 實行되고 있으며, 反對로 플라스틱에 고무가 併用되어 스폰지化 되며 充填劑도 混合되는 등의 配合의 變化가 이루어졌다.

또한 製法의 進歩로서 押出連續加黃法으로 流動床法, 高周波法, 솔트浴法이 實用化 되었으며, 二重押出에 의한 密質고무의 被覆이 同時에 可能케 되었다.

이와같은 눈부신 스폰지고무技術의 發展이 이루어지고 있는 가운데 國產 스폰지製品의 生産技術을 向上시키기 위하여 耐候性, 耐熱性 및 耐油性을 지닌 EPDM⁷⁾, CR 및 NBR의 스폰지고무製品의 加黃特性 및 物理的 性質을 國內에서 손쉽게 求할 수 있는 配合藥品을 利用한 配合表에 依하여 究明하였다.

2. 실험

2.1 고무 및 配合藥品

NBR : DN-206

CR : B-30

EPDM : Esprene 501

SRF : LCC,

스테아르酸 : 工業用(m.p. 52~57)

黃 : 고무用 1種,

加黃促進劑 : 大內新興化學製(日本)

酸化亞鉛(ZnO) : 고무用亞鉛華(프랑士法 1號)

酸化마그네슘(MgO) : 고무用酸化마그네슘

DPT : 大內新興化學製(日本)

尿素助劑 : 永和化成工業製(日本)

Dicumyl peroxide : Percumyl-D, 日本油脂製(日本)

Process oil : 美昌石油製品(韓國)

2.2 실험기기

실험실용 라버딜 : 8' 로울러, 回轉速度 24±0.5rpm
로울러 回轉比 1 : 1.4

레오메터 : 몬산토社製, 振動數 6cpm, 溫度 170°C
振幅角度 ±1°, MPC다이얼, 測定溫度範圍 100~200°C

무우니粘度計 : 몬산토社製

引張試驗機, 硬度計 등은 一般고무用 機器를 使用하였다.

2.3 실험방법

本 實驗에서의 基本配合은 Table 1과 같다.

Table 1. Recipe for NBR, CR & EPDM Cellular Products

Ingredients	Recipe No.	N-1	N-2	N-3	C-1	C-2	C-3	E-1	E-2	E-3
NBR (DN-206)		100	100	100	—	—	—	—	—	—
CR (B-30)		—	—	—	100	100	100	—	—	—
EPDM (501)		—	—	—	—	—	—	100	100	100
SRF		10	10	10	10	10	10	1	1	40
CaCO ₃		50	50	50	30	30	20	105	105	100
MgO		—	—	—	4	4	4	—	—	—
ZnO		5	5	5	—	—	—	5	5	5
S/A		1	1	1	1	1	1	1	1	1
S		2	2	—	—	—	—	2	2	—
DPT		5	5	5	5	5	5	5	5	5
Urea co-agent		4	4	4	4	4	4	4	4	4
DOP		30	30	50	15	15	20	—	—	—
M		1	3	—	—	—	—	2	—	—
TT		1	3	—	—	—	—	2	1	—
PZ		—	—	—	—	—	—	2	1	—
D		1	—	—	—	—	—	—	—	—
CZ		1	—	—	—	—	—	—	1	—
Dicumyl Peroxide		—	—	4	—	—	4	—	—	4
Na ₂₂		—	—	—	2	3	—	—	—	—
Process Oil		—	—	—	—	—	—	60	60	45

N : NBR

C : CR

E : EPDM

레오메터 작동⁸⁾⁻⁹⁾: 디스크를 시험溫度까지 올리고 記錄計의 펜을 차아트(의) 제로 토크線에 맞춘다. 다이 스톨 열고 試料고무를 디스크 위에 올려놓은 다음 5초 이내에 다이 스톨을 닫는다. 디스크의 振動은 다이 스톨 닫힌 즉시 또는 적어도 1分以內에 시작하여야 한다. 이때에 注意하여야 할것은 캐비티內에 空氣의 빈칸이 없도록 주의하여야 한다. 이 操作은 ASTM D2084—71T 또는 SRIS 3102—1977에 따랐다.

기타 고무用 物理試驗은 加黃고무 物理試驗方法¹⁰⁾에 따라 행하였으며, 製品試驗에서의 耐油老化性 및 永久 壓縮率測定은 ASTM D572, D573 및 D395에 따랐다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에서와 같은 基本配合에서 加黃系와 發泡劑의 種類 및 量을 달리 하므로써 招來되는 加黃特性을 알아 보았으며, 特히 一般의 多量에 使用되는 DPT 代身에 有機過酸化劑인 dicumyl peroxide를 C-1 및 C-2에서 發泡劑로 使用하였고, N-3, C-3 및 E-3에서는 架橋劑로 利用하였을 때의 結果를 檢討하였다.

NBR配合에 있어서는 N-1은 加黃開始가 너무 빨라

서 發泡를 위한 充分한 時間이 주어지지 않는 것으로 생각되며 約 5分後에는 오히려 토크의 減小을 볼 수가 있다. 즉, Fig 1에서 보는바와 같이, M, TT의 量을 各各 3phr로 하였을 때가 發泡도 順調로왔고 時間의 經過에도 一定한 토크를 維持하고 있다. 즉, 架橋도 最適狀態를 나타내었다. 또한 N-3에서 有機過酸化劑를 加黃促進劑 없이 使用하였을 때는 N-2時에 比하여 架橋가 充分치 못함을 볼 수가 있다.

Fig. 2는 클로로프렌配合物의 cure curve이며, C-3일 때 즉, 有機過酸化劑가 가장 많은 4phr일 때 토크의 急激한 增加로 發泡狀態가 適合하면 가장 좋은 物性을 나타낼 것으로 보인다. 또한 C-1, C-2에서는 架橋는 不充分하나 發泡는 그대로 이루어질 것이다. Table 3의 耐油試驗에서 알수있게 되지만 架橋가 不充分하면 加黃이 잘 이루어지지 못하였음을 나타내는 것으로 따라서 耐油老化에 의한 容積變化가 크게 나타난다.

Fig 3은 耐候性, 耐熱性고무로서의 EPDM에 對한 cure curve이며, E-3는 N-3에서와 마찬가지로 架橋結合이 不充分하며 M, TT, PZ 및 CZ 併用系에서는 架橋 및 發泡狀態에 있어서 滿足할만 하다고 볼 수가 있다.

Table 2는 Fig 1, 2 및 3의 cure curve value이다.

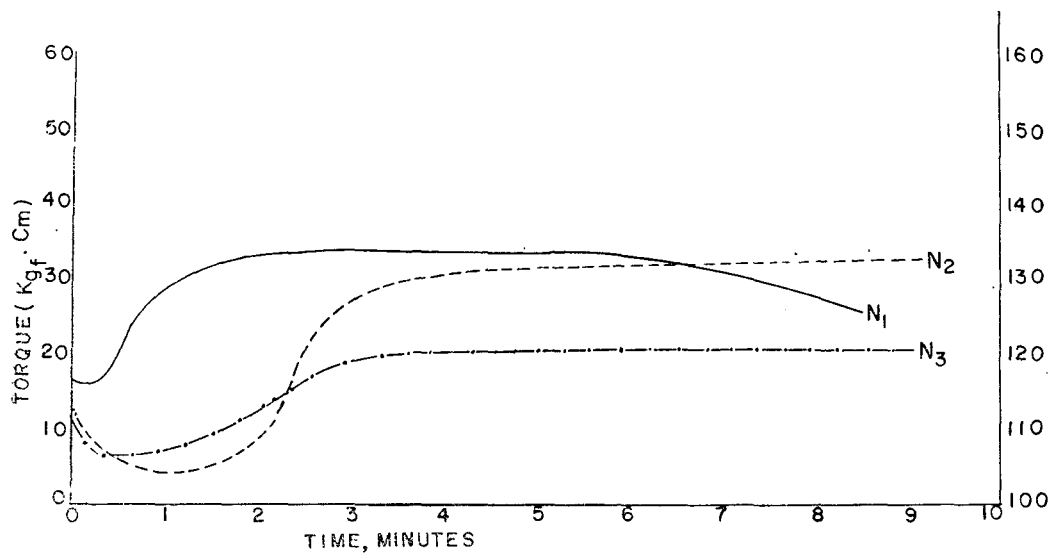


Fig.1 Cure curve for NBR compounds curing temp. 170°C

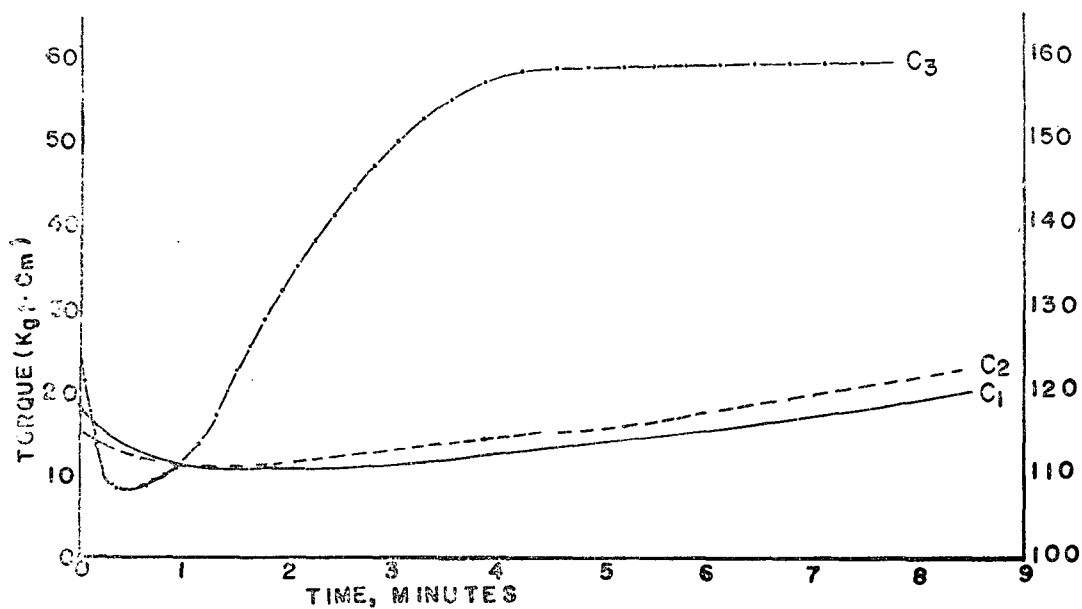


Fig.2. Cure curve for CR compounds curing temp. 170°C

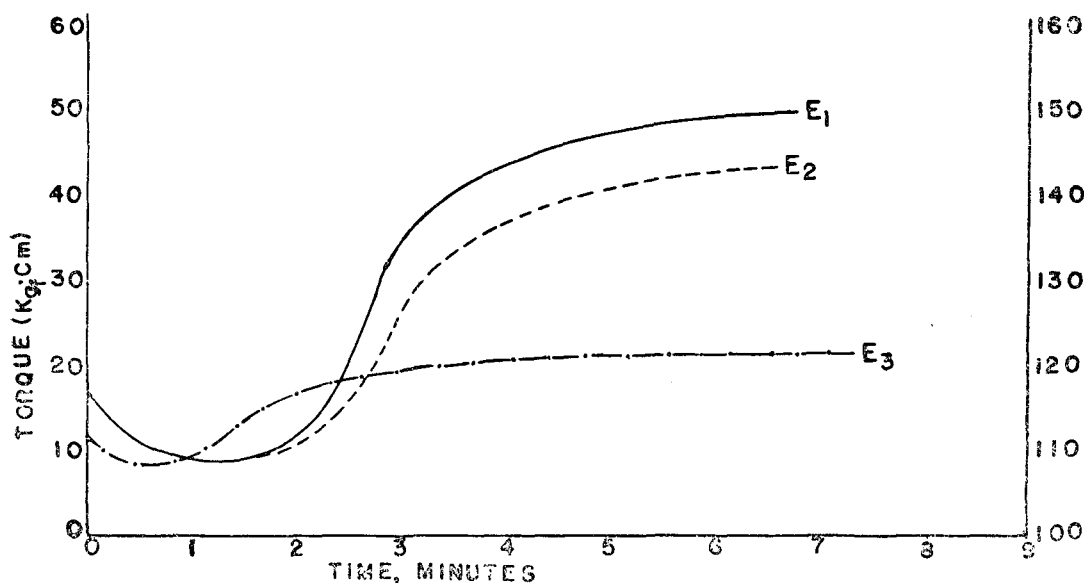


Fig. 3. Cure for EPDM compounds curing temp. 170°C

Table 2. Rheometer cure curve value

Recipe No.	N-1	N-2	N-3	C-1	C-2	C-3	E-1	E-2	E-3
t ₁₀	00' : 22"	02' : 00"	01' : 06"	03' : 54"	02' : 36"	01' : 06"	02' : 10"	02' : 18"	00' : 56"
t ₉₀	01' : 42"	04' : 36"	02' : 42"	09' : 54"	09' : 12"	03' : 26"	04' : 42"	05' : 18"	03' : 12"
t ₄₈₀	01' : 20"	02' : 36"	01' : 36"	06' : 00"	06' : 36"	02' : 20"	02' : 32"	03' : 00"	02' : 16"
ML	16	4.5	6	11	11	8	9	9	8
MHF	34	33	19.5	24	25	58	50	45	21

Table 3은 基本配合으로 製品試料를 만들어 試行한 25% 壓縮變形試驗(ASTM D 1056) 結果와 ASTM D 572, 573에 따라 ASTM No. 3 oil을 써서 70°C에서 22 時間 老化시켰을 때의 容積變化率을 나타낸 것이다.

EPDM을 除外하고(耐油性이 없음) NBR 및 CR에 있어서 가장 큰 토르크值를 나타낸, 즉, 架橋結合이 잘 이루어진 N-2 및 C-3는 容積變化가 가장 적게 나타났었다. 耐油老化試驗의 容積變化率은 NBR이 -25에서 +10까지를 要求하고 있어 N-2 만이 適合한 것으로 나타났으

며, CR에 있어서는 +10에서 +60까지를 要求하고 있어 모두 適合함을 보이고 있다. 壓縮變形率은 0.5~2를 要求하고 있어 NBR, CR 및 EPDM 試驗結果가 모두 適合함을 나타내고 있다.

CR/IR 블렌드의 一般的 物性を 다음의 配合고무로 檢討하였다.

Fig. 4는 加黃溫度를 變化시켰을 때의 硬度的 變化를 나타낸 것으로 가장 낮은 溫度인 130°C에서의 加黃體는 블렌드비에 係關없이 硬度가 一定하였으며 140°C에

Table 3. Physical requirements, cellular rubbers

Recipe No.	N-1	N-2	N-3	C-1	C-2	C-3	E-1	E-2	E-3
Items									
Compression Deflection, 25% Deflection (Limits)	—	1.5	1.1	1.06	1.3	1.0	0.833	0.759	1.5
Oil-aged, 22hr at 70°C Change in Volume in ASTM Oil-NO.3(Limits) %	—	+3	+15	+50	+48	+20	—	—	+120

Table 4. Recipe for CR/IR blend polymer (phr)¹²⁾

Skyprene B-10	100	95	90	80
Cariflex IR 305	—	5	10	20
MgO	4	4	4	4
Antioxidant D	2	2	2	2
Stearic acid	2	2	2	2
SRF	20	20	20	20
Cosmoflex No. 2	20	20	20	20
DPT	7	7	7	7
co-agent	3	3	3	3
Accelerator D	0.5	0.4	0.4	0.3
Sulfur	0.3	0.4	0.4	0.5
Total	158.8	158.8	158.8	158.8

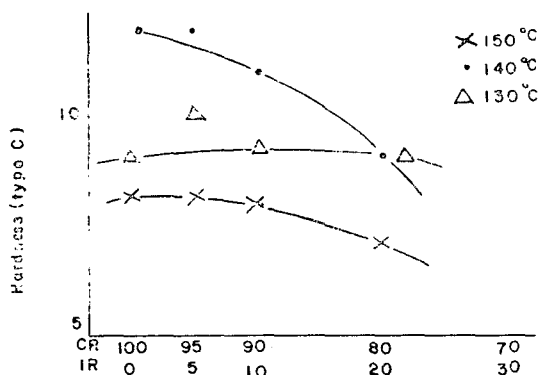


Fig. 4 CR/IR blend ratio vs. hardness

서의 것은 IR의 혼합량이 커질수록 급격한 低下現象을 나타 내었다.

Fig. 5에서는 블렌드비에 對한 發泡倍率을 나타낸 것으로 140°C에서 IR의 增加에 따라 倍率의 完만한 低下를 보이고 있으나, 130°C 및 150°C에서는 거의 비슷한 現象을 보이고 있다.

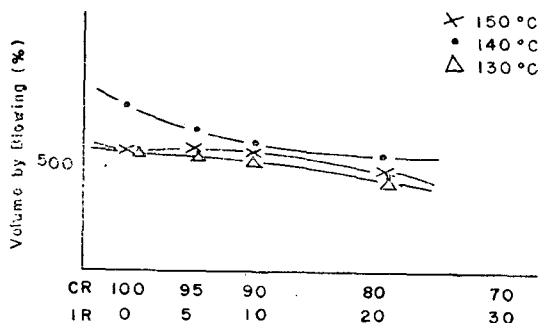


Fig. 5. CR/IR blend ratio vs. volume change

Fig 6은 引張強度變化를 나타낸 것으로 130°C 및 150°C의 加黃體는 거의 비슷한 傾向으로 IR의 增加에 따라 低下를 나타 내었다.

Fig. 7은 伸張率의 變化를 나타낸 것으로 거의 비슷한 값을 보이고 있다.

Fig. 8 및 9는 發泡劑로 가장 많이 使用되고 있는 DPT의 分解 거동¹²⁾을 살핀 것으로 165°C에서는 10분

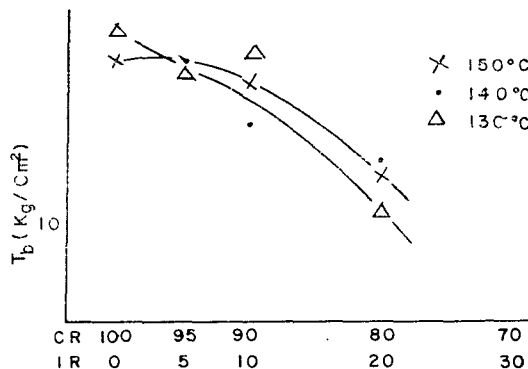


Fig. 6 CR/IR blend ratio vs. TS.

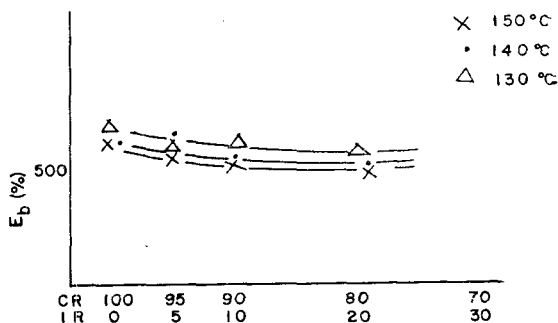


Fig. 7 CR/IR blend ratio vs. elongation

經過로 거의 100%가 分解 되었으며 150°C에서는 30分後에 거의 分解가 完了되었음을 볼수가 있다.

配合고무속의 DPT도 마찬가지로 現象을 볼 수 있으며, 30~40分の 加黃時間으로 發泡가 完了될수 있음을 알 수가 있다.

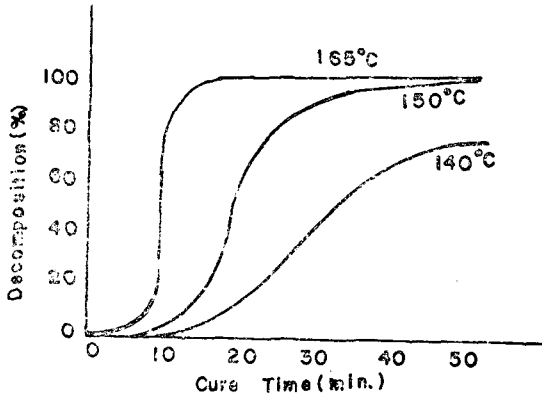


Fig. 8. DPT decomposition behavior

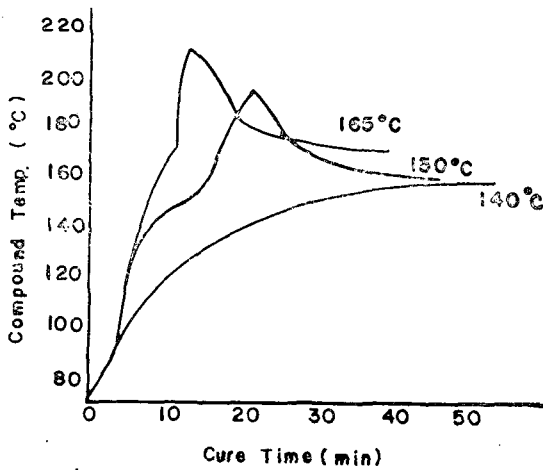


Fig. 9. DPT decomposition behavior

原料고무의 可塑化는¹¹⁾ 素練에 의하여 이루어지며, 가장 適合한 可塑化狀態는 實驗結果 ML_{1+4} 30~45임을 알수가 있다. 過可塑化 狀態에서는 配合劑의 分散이 困難하여져서 加黃이 늦어진다. 또한 加黃中에 變形되며, 發泡劑分解가스의 發散이 不均一 하여져서 不良品이 發生하는 등의 缺點이 있다.

Mooney粘度에 있어서 CR은 G-型이 50前後이며 約 10回程度 내리면 40程度로 떨어지며 發泡劑를 深加하여 混練한 配合고무는 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 가 22~25 程度까지 떨어진다.

NBR의 무으니 粘度는 나트릴含量이 35程度일 때에 80에 가까운 것이 있어 보통의 경우, 고무配合에서 可

塑劑를 섞어 내림으로서 粘度를 30程度로 낮출 수가 있다.

一般用으로 사용되는 耐候性 EPDM(ENB)은 무으니 粘度가 55程度의 것으로 素練에 의한 可塑化에는 큰 期待를 걸수 없으나 프로세스油의 配合으로 適正粘度를 維持한 수가 있다.

Table 1의 基本配合을 作成함에 있어 參考한 가장 理想的이라고 생각되는 CR, EPDM 및 NBR의 스폰지 고무製造를 위한 配合表는 다음과 같다.

i) Recipe for cellular chloroprene sheet(phr)¹²⁾

chloroprene rubber(G type)	100
magnesium oxide(MgO)	4.0
zinc oxide(ZnO)	5.0
phenyl- α -naphthylamine	2.0
carbon black(SRF)	15.0
process oil(aromatic)	15.0
process oil(naphthenic)	10.0
petrolatum	3.0
2-mercaptoimidazoline	1.0
blowing agent(Neocelborn-P#1000)	10.0

ii) Recipe for cellular EPDM(phr)

EPDM(EN)	100
trigonox	1.5
stearic acid	1.0
zinc oxide(ZnO)	10.0
process oil(aromatic)	15.0
carbon black(HAF)	10.0
carbon black(PEF)	35.0
paraffin wax	5.0
sulfur	1.0
TT	1.0
EZ	1.0
Sub	15.0
CaCO ₃	40.0
Cellmik	10.0

iii) Recipe for cellular NBR(phr)

NBR(medium)	100
TiO ₂	5.0
stearic acid	1.0
process oil	5.0

ZnO	5.0
DM(accel.)	0.8
TT(accel.)	0.05
sulfur	2.5
antioxidant	1.0
cellular-pp	6.0
cellpaste	3.0

下를 보였다.

7) Press製品の物性檢討는 壓縮變形에 있어서 모두 ASTM 規格에 適合하였으며, 耐油老化試驗에 있어서도 C-3만을 除外하고는 모두 ASTM規格(+10~+60)에 適合하였다.

참 고 문 헌

4. 결 론

本 研究에 있어서 工業用스폰지 고무 製品을 위한 配合와 加黃特性 및 스폰지 製品의 物性을 檢査하였다.

1) Rheometer에 依한 加黃特性을 cure curve에 의하여 調査한바 Fig. 1에서는 N-2配合이 가장 適合하였으며 Fig. 2에서는 DPT, DCP를 配合하였을 때가 最適인 것으로 보인다. Fig. 3의 EPDM配合에서는 E-1配合이 最適인 것으로 나타났다.

2) 加黃溫度는 發泡劑 DPT의 分解率 및 試料의 溫度에 對한 加黃時間과의 關係에서 150~170°C가 가장 適合하며 時間은 原料고무의 種類에 따라서 약간 다를 수 있으나 30分~40分이 가장 適合한 것으로 나타났다. (Fig. 8~9)

3) 可塑化狀態는 무으니 粘度로 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 30~45程度가 가장 適合하다.

4) 硬度는 CR/IR 블렌드 配合物인 경우 8~9인 것으로 나타났다. (Fig. 4)

5) Set性質은 Table 3에서 보는바와 같이 25% 壓縮變形에서 N-3 및 C-3의 架橋結合도가 클수록 좋게 나타났다.

6) 블렌드 폴리머의 加黃條件은 CR/IR인 경우 Fig. 6에서와 같이 IR의 블렌드비가 클수록 引張強度의 低

- 1) 高橋章一, 藏多良介: Rubber Digest, 22, [2], 10 (1970)
- 2) du Pont: Elastomers Notebook, 1970/1972
- 3) 和田正, 令井聖, 日ゴム協會誌, 46, 332(1973)
- 4) S.J.Wright: ゴム, 9 847(1962)
- 5) Rubber Digest, 19, [6], 120(1967)
- 6) 北田隆: 日ゴム協會誌, 47, 104(1974)
- 7) Technical Manual: Esprene EPDM. Sumitomo Chemical co.
- 8) ASTM D 2084-75 "Tentative Method for Measurement of Curing Characteristics with the Oscillating Disk Cure Meter."
- 9) 日本고무協會標準規格, "Measurement of Curing Characteristics with Cure Meters." SRIS-3102-1977
- 10) KSM 6518, 加黃고무物理試驗方法
- 11) 水本清文, Cellular Rubber Seminar, Osaka, Japan (1979)
- 12) 中元裕氏, Cellular Rubber Seminar, Osaka, Japan (1979)
- 13) Eiwa Chemical Ind. Co., "The Eiwa Blowing Agents"

(本 研究는 産學協同財團에 의하여 이루어진 것임)