

천연고무의 가황시스템 및 성형공정에 따른 2단 발포 특성 연구

A Study on the Vulcanization System and Two-Step Foaming Properties for Natural Rubber Foam

*Corresponding author

Sunhee Lee
(shlee014@dau.ac.kr)

이선희*, 박예은, 쇼더리 디시타
동아대학교 의상섬유학과

Sunhee Lee*, Ye-Eun Park, and Dikshita Chowdhury
Department of Fashion and Textiles, Dong-A University, Busan, Korea

Received_October 31, 2023
Revised_November 22, 2023
Accepted_November 23, 2023

Abstract In this study, we investigated for natural rubber foam to replace petrochemical-based neoprene foam. Experiments were conducted on vulcanization system and 2-step foaming process of natural rubber. The vulcanization system were EV(Efficient Vulcanization Cure), Semi-EV(Semi-Efficient Vulcanization Cure) and CV(Conventional Vulcanization Cure). In the 2-step foaming process, first molding temperature was 140°C, times were 15, 20, 25, and 30minutes, and the second molding temperature was 160°C, the times 5, 10, 15, and 20minutes. The cure and viscosity characterization were evaluated by oscillating disc rheometer (ODR) and mooney viscosimeter. Various mechanical characteristics, including hardness, tensile strength, elongation at the point of rupture, and tear strength, were quantified. Subsequently, an assessment of alterations in these mechanical attributes was conducted post-immersion in a NaCl solution. In addition degree of volume change was measured after immersing the NR foam in NaCl solution and the low-temperature permanent compression set was evaluated at 4°C. And expansion ratio and shrinkage ratio of NR foam were evaluated for 28 days. As a result the EV vulcanization system showed the least change in physical properties before and after salt water immersion, and the lowest shrinkage ratio for 28 days. In addition it was confirmed that the 2-step foaming optimum condition differed depending on the appropriate vulcanization condition.

Textile Coloration and Finishing
TCF 35-4/2023-12/246-255
© 2023 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Keywords natural rubber, 2-step foaming, vulcanization system, physical properties, shrinkage ratio

1. 서 론

최근 레저인구의 증가로 인해 해양용 의류는 단순히 인체를 보호하는 기능 뿐만 아니라 쾌적성, 경량성, 활동성 등의 다양한 기능이 요구되고 있다. 착용자의 체온 및 습도 변화에 따른 일정 수준을 유지하기 위해 고무 소재를 발포시킨 원단을 사용

하고 있으며 주로 네오프렌(Neoprene)을 사용한다¹⁻³⁾. 네오프렌은 극성인 염소(Cl) 원자가 오존이나 산소로부터 이중결합을 비활성화시키고 고무에 극성을 부여하여 내후성 및 내오존성이 우수하며 신축성이 뛰어나 해양용 의류에 주로 사용되고 있다.

하지만 이러한 네오프렌은 석유화학기반으로 제조된 소재이며 높은 단가와 제조 공정시 발생하는 이산화탄소로 인해 환경 오염을 야기시키며 해외의존도가 높은 원료라서 공급이 원활하

지 못하며 일부 제공업체가 독점하고 있는 문제가 있다.

또한 네오프렌 가교시 사용되는 가교촉진제인 ETU(Ethylene Thiourea)는 제품 성형후 잔류물이 피부병을 유발하는 것으로 알려져 있고 인체에 맞닿는 해양용슈트에는 적합하지 않으며 네오프렌 소재를 대체하기 위한 연구가 활발히 진행중이다^{4,5)}. 이러한 석유화학기반의 네오프렌 소재를 대체하기 위한 소재로 고무나무에서 추출한 천연고무(NR, Natural rubber)가 있으며 천연고무는 네오프렌 대비 원료 자체의 제조 공정에서 이산화탄소 발생량을 80%까지 감소시킬 수 있는 친환경적인 소재이다. 천연고무는 주쇄(Main chain)에 이중결합의 구조를 가지고 있어 네오프렌과 다른 가교시스템을 도입할 필요가 있다⁶⁾.

천연고무를 가교시키는 방법으로는 대표적으로 과산화물 가교(Peroxide cure)와 황 가교(Sulfur cure)가 있으며 황 가교는 황과 가황촉진제를 병용하여 사용한다. 황은 S8 고리형 분자이며 159°C에서 열에 의해 고리가 끊어져 실모양의 분자가 되어 사슬모양으로 구조가 바뀐다. 개환된 황은 말단에 2개의 라디칼이 형성되어 고무의 가황이 개시되며 이 때 가황촉진제를 사용하면 159°C보다 낮은 온도에서 황의 개환이 발생하게 된다.

황에 의한 가교 구조는 Polysulfide(-C-Sx-C-), Disulfide(-C-S-S-C-), Monosulfide(-C-S-C-)로 나뉘게 되며 결합에 너지는 Monosulfide > Disulfide > Polysulfide 순으로 크며 황과 가황촉진제의 함량과 비율에 따라 가교구조가 달라진다⁷⁻⁹⁾. 가황시스템에서는 Conventional vulcanization cure (CV), Efficient vulcanization cure(EV), Semi Efficient Vulcanization cure(sEV)로 나뉘지며 황과 가황촉진제의 비율에 따라 달라진다. CV 가교시스템은 가황촉진제/황 비율이 0.1부터 0.6 까지이며 Polysulfide 구조가 우세적이며 EV 가교시스템은 가황촉진제/황 비율이 2.5부터 12.0이며 대부분 Monosulfide 구조로 이루어져 있다. Semi-EV 가교시스템은 가황촉진제/황 비율이 0.7부터 2.5이며 Polysulfide 35%, Disulfide 35%, Monosulfide 30% 수준으로 가교 구조를 형성한다¹⁰⁻¹²⁾.

한편 일반적으로 고무 발포 원단은 1차 및 2차 프레스 성형을 통해 제조되는데 1차에서는 부분 가교를 하여 발포제가 빠져나가지 못하도록 점도를 높이며 2차에서 발포제 분해와 동시에 가교 반응을 완전히 진행시켜 발포 셀(foaming cell) 안에 가스가 차도록하여 발포를 시킨다. 즉 1차에서 비교적 저온에서 프레스를 통해 가압하에서 가교를 시키고 즉시 2차 몰드로 옮겨 성형을 마무리하는 공정이다. 고무 발포는 가교와 발포 반응의 메커니즘을 이해하고 최적의 성형공정을 찾는 것이 필수적이다.

가압 및 가열 성형 공정인 프레스를 통해 상온/상압으로 나온 발포체의 경우 셀 안에 분해된 발포가스는 높은 분산력으로 셀 밖으로 빠져나오려는 성질을 가지는데 이 때 발포체는 수축이 되는 경향을 보인다. 플라스틱의 경우 초기 강도가 크기 때문에 가스가 잘 빠져나가지 않아 기존의 발포셀 구조를 유지할 수 있지만 고무와 같은 엘라스토머의 경우 플라스틱보다 낮은 모듈러스를 가지기 때문에 가스가 쉽게 빠져나가 발포체의 수축률이 상대적으로 크다^{13,14)}.

이에 본 연구에서는 기존 해양용 의류에 사용되는 네오프렌을 대체하여 자연에서 유래한 천연고무를 기재로 CV, EV, sEV 가황시스템에 따른 가교 특성을 확인하였고 성형 공정인 1차 및 2차 성형 조건에 따라 천연고무의 발포 특성에 관한 연구를 진행하였다. 또한 시간 경과에 따른 발포배율 및 수축률을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료

기재 고무인 Natural rubber는 베트남에서 생산한 SVR-3L을 사용하였고 Hanil chemical 제품의 산화아연(ZnO), LG Household & Health care社의 Stearic acid(ELOFAD PH100)을 사용하였다.

Processing oil은 미창석유의 P-3(동점도: 56.5cSt, 아날린 점: 108°C)를 사용하였고 Filler는 Vanderbilt Minerals의 Kaolin clay(입자크기: 0.2 μ m, 표면적: 26m²/g)를 사용하였으며 노화방지제는 SINOPEC社의 HPPD를 사용하였다. 가교제인 황은 Miwon社의 MIDAS SP325, 가황촉진제는 OCI社의 CZ(n-cyclohexyl benzothiazyl-2-sulfenamide)를 사용하였으며, 발포제는 (주)금양의 OBSH(4,4'-Oxydibenzenesulfonyl Hydrazide, de composition temperature: 158~163°C)를 사용하였다.

2.2 NR 발포체 제조

NR 발포체를 제조하기 위하여 밀폐식 혼합기(Internal mixer, MORIYAMA, Japan)를 사용하여 속도 30rpm, 챔버 초기 온도 30°C에서 최종온도 80°C로 설정하였고 NR의 기계적 사슬 절단을 위해 먼저 1분 동안 단독으로 투입 후 소련(素煉)하였으며 이후에 첨가제 및 필러, 가공오일을 투입하여 믹싱시켰다. 니더에서 추출한 CMB(Carbon master batch)에 가교제와 가황촉진제, 발포제를 첨가하기 위해 open roll (Two roll-mill, Daejoong precision machinery, Korea)을 사용하였으며 스크치 및 발포제의 조기 분해를 방지하기 위해 30°C의 온도에서 3분 동안 약품을 분산시켰다. 제조된 FMB(Final master batch)는 하루 숙성 후 성형 조건에 따른 발포 특성을 확인하기 위해 발포 프레스(Sponge foam press, Kukdong Company, Korea)를 사용하여 1차 성형 온도 140°C에서 15분, 20분, 25분, 30분 성형시간을 달리하였고 2차 성형에서는 온도를 160°C에서 5분, 10분, 15분, 20분으로 성형시간을 조절하여 성형을 진행하였다. 또한 가황시스템에 따른 황과 가황촉진제를 조절하였으며 Table 1에 배합표를 나타내었다.

2.3 가교 특성 및 무늬점도 평가

NR의 가교 특성은 ODR(Oscillating Disk Rheometer, Curelaster W, JSR, Japan)을 사용하여 160°C, 20분으로 측정하였으며 최대 토크(MH), 최소 토크(ML), Δ 토크(MH-ML)

Table 1. Formulation of NR foams

	NF-EV	NF-sEV	NF-CV
Vulcanization type	EV	Semi-EV	CV
Natural rubber	100	100	100
ZnO	5	2	2
St/A	2	1	1
Processing oil	10	10	10
Antioxidant	1.5	1.5	1.5
Filler	10	10	10
Sulfur	0.8	1.5	3.0
CZ	3.0	1.5	0.8
Blowing agent	9.0	9.0	9.0

*Unit: phr (Part per hundred rubber)

Table 2. Processing of NR foams

1st Step	Mixing	Kneader	Initial temperature (°C)	30			
			Final temperature (°C)	80			
			Time (min)	10			
2nd Step		Roll-mill	Temperature (°C)	30			
			Time (min)	3			
3rd Step	Cure and Foaming	1st Molding	Temperature (°C)	140			
			Time (min)	15	20	25	30
		2nd Molding	Temperature (°C)	160			
			Time (min)	5	10	15	20

를 확인하였고 Tc10(스코치타입), Tc90(적정가교시간)을 측정하였다. 또한 NR 컴파운드의 고무 점도 특성을 확인하기 위해 무늬점도계(Mooney viscometer, Daekyoung engineering, DMC-200C, Korea)를 사용하여 KS M ISO 289-1 규격에 준하여 측정하였다. 측정 조건은 100°C 및 125°C에서 1분간 예열 후 4분간 ML(1+4)로 하였다.

2.4 기계적 물성 평가

NR 발포체의 경도는 KS M 6660에 준하여 스프링식 경도계(C type)로 5회 측정 후 평균값을 나타내었다.

인장강도 및 파단신율은 KS M ISO 1798 시험편 규격에 준하여 아령형 인장시험편을 제작하였고 인열강도는 KS M ISO 34-1 규격을 참고하였으며 내염수성을 평가하기 위해 4°C, 7% NaCl 수용액에서 1일 및 4일간 침지 후의 기계적 강도를 측정하였다.

인장강도, 100% 모듈러스, 파단신율 및 인열강도는 인장시험기(UTM, DAEKYUNG ENGINEERING CO., LTD., Korea)를 사용하여 상온에서 500mm/min의 속도로 측정하였으며 5개의 시험편을 이용하여 최대치와 최소치를 제외한 3개의 평균값을 표시하였다. 저온에서 고무의 회복력을 평가하기 위해 영구압축 줄음률을 측정하였다. KSM ISO 815 규격을 참고하여 지름 29.0mm, 두께 12.7mm인 시험편을 제조하여 50% 및 75% 압축 후 4°C 저온챔버에 넣은 후 6시간 후 꺼내어 30분 뒤 회복되는 두께를 측정하였고, 식(1)으로 계산하였다.

$$Compression\ set\ (\%) = 100 \times (T_1 - T_0) / T_0 \quad (1)$$

where,

- T₁: Initial thickness of rubber sample
- T₀: Recovery thickness after compression
- C/set: Volume change ratio of sample after compression

2.5 체적변화율 평가

NR 발포체의 내염수 특성을 평가하기 위해 바닷물의 염도 및 온도와 유사한 환경에서 내염수성을 평가하였다. 7% NaCl 수용액에 배합당 고무시험 3개씩을 침지하여 4°C 저온챔버에 넣어 28일 동안 체적변화율을 측정하였고, 식(2)으로 NR foam의 체적변화율을 계산하였다.

$$Degree\ of\ volume\ change\ (\%) = 100 \times (S_1 - S_0) / S_0 \quad (2)$$

where,

- S₀: Specific gravity of NR foam before immersion in NaCl aqueous solution
- S₁: Specific gravity of NR foam after immersion in NaCl aqueous solution

2.6 시간 경과에 따른 발포배율 및 수축률 평가

NR 발포체의 시간에 따른 발포배율 및 수축률을 평가하기 위해 28일간 식(3)을 사용하여 계산하였다. 비중을 측정하기 위해서 Alfa Mirage社의 MD-300S 전자비중계를 사용하였으며 시편당 3개의 비중을 측정하여 발포배율 식(3)과 수축률 식(4)을 평가하였다.

$$ER: \frac{D_i}{D_f} \quad (3)$$

$$SR: \left(1 - \frac{ER_f}{ER_i}\right) \times 100\% \quad (4)$$

where,

- ER: Expansion ratio
- ER_f: Final expansion ratio
- ER_i: Initial expansion ratio (after foaming)
- D_i: Density before foaming of natural rubber
- D_f: Density after foaming of natural rubber
- SR: Shrinkage ratio

3. 결과 및 고찰

3.1 가교 특성 및 무늬점도 분석

NR 컴파운드의 가교시스템에 따른 가교 특성 및 무늬점도를 Figure 1, Figure 2와 Table 3에 나타내었다. 가황시스템에서는 Polysulfide, Disulfide, Monosulfide 가교 구조의 생성에 따라 가교밀도 및 가교속도와 같은 특성이 달라진다. CV 가황시스템과 같이 황이 가황촉진제보다 비율이 높은 경우 Polysulfide의 구조가 우세하게 생성되며 또한 고무 사슬끼리의 가교 결합이 아닌 한 사슬내에서 비효율적인 결합을 하는 Cyclic sulfide의 비율도 높게 나타난다^{15,16}.

가교 특성에서는 황이 분해될 때까지 가교밀도가 높아져 CV 가황시스템이 가장 높은 가교밀도를 보이지만 지속적인 열에 노출될 경우 가교 구조가 깨지는 역가황(Reversion) 반응이 발생하여 가교토크가 다시 낮아지는 결과를 보였다. CV 가황시스템은 이러한 역가황으로 인해 내노화성이 열악하며 특히 열에 의한 가교 구조의 변화에 취약한 특징이 있다.

한편 황보다 가황촉진제의 함량이 높은 EV 가황시스템의 경우 Monosulfide 및 Disulfide의 구조가 대부분 생성되며 열에 의한 역가황 반응이 보이지 않았다. 가교 구조 종류에 따른 결합에너지는 Polysulfide (-C-S_x-C-, X≥3) : 270 kJ/mol 이 하, Disulfide (-C-S₂-C-) : 270 kJ/mol, Monosulfide (-C-S-C-) : 285 kJ/mol이며 결합에너지에 따라 가교밀도와

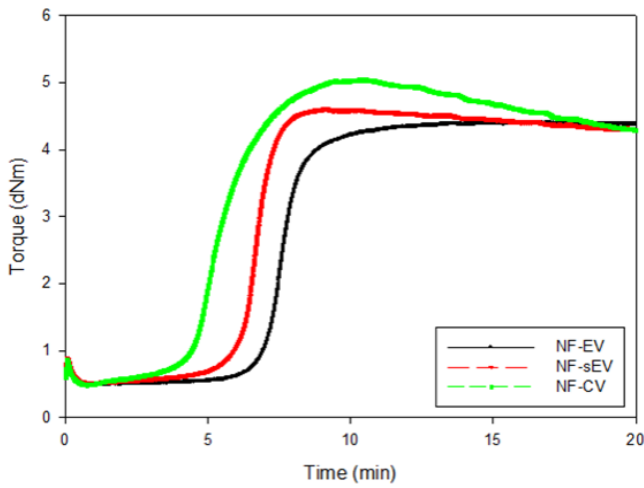


Figure 1. Cure torque of NR compounds.

가교속도가 달라진다.

따라서 가교효율 측면에서는 EV 가교시스템이 우수한 특성을 나타내었다. 무니점도는 고무 컴파운드의 가공성을 평가하는 지표이며, KS M 6605에 준하여, 1분 예열 후 4분 동안의 컴파운드의 점도 변화를 측정하였다. 100°C, 125°C에서의 무니점도를 측정하였으며 가황시스템에 따른 무니점도의 특성은 큰 차이가 없는 결과를 확인하였다. 무니점도는 고무 컴파운드가 금형에 투입된 후 흐름성을 나타낸 것이므로, 본 조건에서의 흐름성 차이는 없을 것으로 보여진다.

3.2 2단 발포 성형조건에 따른 발포 특성

성형조건에 따른 NR 2단 발포의 발포 특성에 관한 결과를 Figure 3~Figure 5 및 Table 4~Table 6에 나타내었다.

1차 성형 온도는 140°C로 고정하였고 성형 시간을 15, 20, 25, 30분으로 다르게 설정하였으며 2차 성형 온도는 160°C이

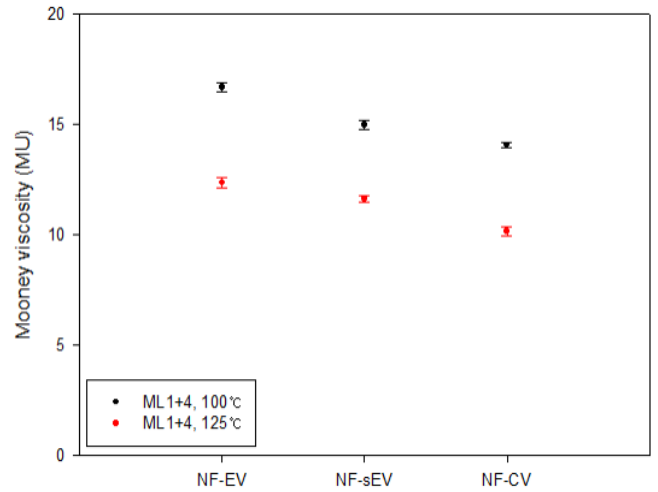


Figure 2. Mooney viscosity of NR compounds.

며 성형 시간을 5, 10, 15, 20, 25분으로 설정하여 실험을 진행하였다. 1차 성형 온도는 선가교가 이루어질 수 있는 온도로 정하였고 2차 성형 온도는 발포제인 OBSH가 분해될 수 있는 온도로 설정하였다. 그리고 시간에 따른 NR 발포체의 적정 발포 수준을 파악하기 위해 5분 단위로 발포 공정을 진행하였다.

일반적으로 폴리머 발포체를 형성할 때 열과 압력에 의해 가교와 발포 반응이 동시에 발생하여 발포체가 제조된다. 하지만 고무 발포시킬 경우에는 1차적으로 부분 선가교를 시켜 발포제를 가둘 수 있는 점도를 형성한 후에 2차적으로 발포제를 분해시킬 수 있는 온도에서 한번 더 성형하는 공정을 거친다^{17,18)}. 1단 발포로만 할 경우에는 발포체 내 발포제가 빠져나가 수축(Shrinkage)에 관한 문제가 빈번히 발생한다. 결과적으로 1차 및 2차 성형 시간에 따라 발포 특성이 달라졌으며 가교시스템에 따라서는 최적의 성형 조건이 달라졌다.

최적 발포 조건은 EV 가황시스템에서 1차 140°C/25분, 2차 160°C/10분이었으며 sEV 및 CV 가황시스템에서 1차 140°C

Table 3. Cure properties and mooney viscosity of NR compounds

	Tc10 (min)	Tc50 (min)	Tc90 (min)	ML (dNm)	MH (dNm)	ΔM (dNm)	Mooney viscosity (ML1+4, 100°C, MU)	Mooney viscosity (ML1+4, 125°C, MU)
NF-EV	6.78	7.61	8.89	0.049	0.441	0.392	15.7	12.6
NF-sEV	5.79	6.68	7.50	0.051	0.461	0.410	15.2	11.6
NF-CV	4.33	5.40	7.49	0.048	0.504	0.456	15.0	11.5

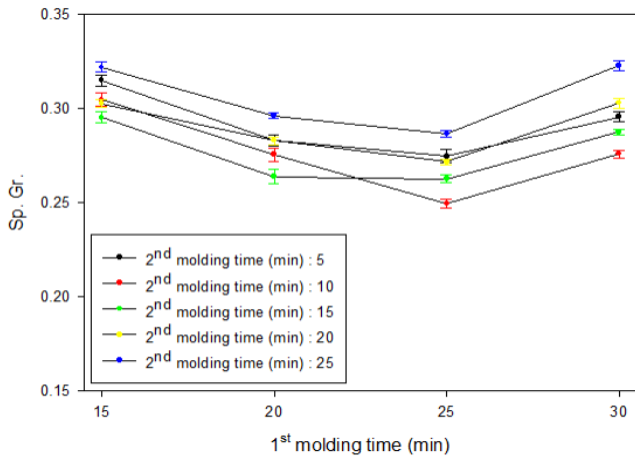


Figure 3. Specific gravity of NF-EV foams with different molding conditions.

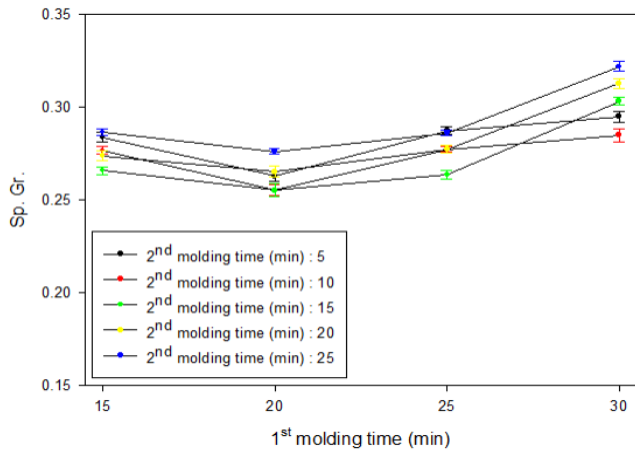


Figure 4. Specific gravity of NF-sEV foams with different molding conditions.

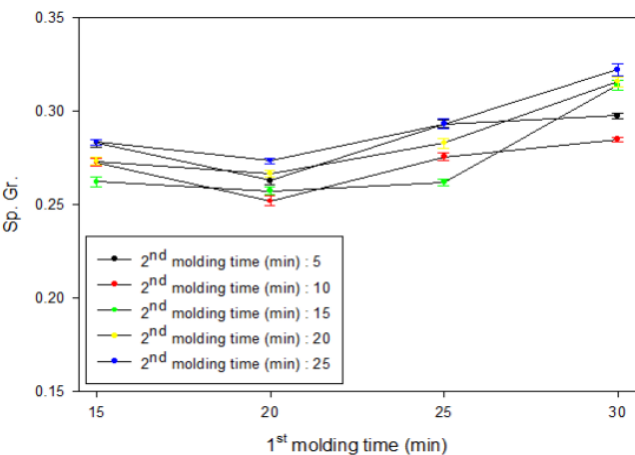


Figure 5. Specific gravity of NF-CV foams with different molding conditions.

/20분, 2차 160°C/10분으로 확인하였다. 1차 성형 공정에서 EV 가황시스템이 sEV 및 CV 가황시스템보다 5분 더 느린 결과를 보였는데 이는 가황시스템에서 적정가황시간인 Tc90이 EV 가황시스템에서 8.89min으로 더 길었기 때문으로 판단된다. 하지만 2차 발포 시간은 10분으로 동일하였는데 발포제의 분해가 10분일 때 최적이었으며 10분보다 길 경우 발포제가 분해되면서 동시에 역가황이나 가교 구조가 깨지면서 과가교가 발생하였기 때문이다.

가교시스템에 따른 기계적 물성 및 내염수 특성 시험은 유사 비중대인 0.25인 시편을 사용하여 평가를 진행하였다.

3.3 기계적 강도

가황시스템에 따른 기계적 강도인 경도, 100% 모듈러스, 인장강도, 파단신율, 인열강도 및 영구압축줄임률을 Figure 6~ Figure 11에 나타내었다.

영구압축줄임률은 고무에 물리적인 압축을 가한 뒤 일정 온도에 노출시키고, 일정 시간이 흐른 후 압축에 의한 힘을 제거할 때 고무가 원래 형상으로 회복하는 정도를 나타내는 것이다. 일반적으로 CV 가황시스템의 경우 사슬간 가교 길이가 길기 때문에 인장강도, 파단 신율 및 인열강도가 우수하며 EV 가황시스템은 열에 대한 안정성이 높고 영구압축줄임률이 우수한 특징이 있다. 결과적으로 100% 모듈러스와 인장강도, 신장률, 인열강도는 CV 가황시스템인 NR 발포체가 높았으며 영구압축줄임률은 EV 가황시스템인 NR 발포체가 더 낮은 결과를 확인할 수 있었다. 또한 내염수 침지 후 기계적 강도 변화는 EV 가황시스템이 더 적었는데 이는 CV 가황시스템은 특정 외부 환경인 온도나 습도, 지속적인 압력에 의해 Polysulfide의 가교 구조가 바뀌기 쉽기 때문에 기계적 강도 변화가 더 크다¹⁹⁾. Polysulfide는 특히 열노화에 민감한데 열에 의해 Disulfide나 Monosulfide 구조로 바뀌게 되면서 열노화전 물성에 비해 크게 변화가 발생한다²⁰⁾.

3.4 체적변화율 및 수축률

가황시스템에 따른 NR 발포체를 염수 침지 후 체적변화율을 28일간 평가하여 Figure 12에 나타내었다.

시간에 따른 체적변화율은 EV > sEV > CV 순으로 낮았으며 이는 가교 길이가 길수록 NaCl 수용액이 NR 발포체로 침투하기 용이하기 때문에 체적변화의 차이가 발생한 것으로 판단된다. 또한 5일차부터는 체적변화율의 차이가 없었으며 28일까지 유사한 수준의 체적변화율을 확인할 수 있었다. NR 발포체의 내부와 외부에서의 염수가 평형을 이루어서 더 이상의 변화는 없는 것으로 판단된다.

3.5 발포배율 및 수축률

NR 발포체의 시간에 따른 발포배율 및 수축률을 Figure 13 ~ Figure 14에 나타내었다. 발포체에서 수축은 시간이 지남에 따라 대기압에 의해 셀 벽이 무너지거나 깨져서 셀 안에 가스가 빠져나가 발포체가 점점 작아지는 것을 뜻한다. 특히 고무와 같은 엘라스토머의 경우 발포가 될 때 셀 벽이 불규칙적

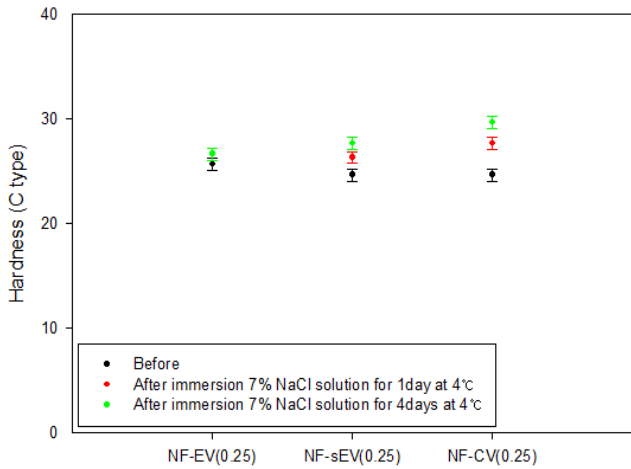


Figure 6. Hardness of NR foams before and after immersion in NaCl solution.

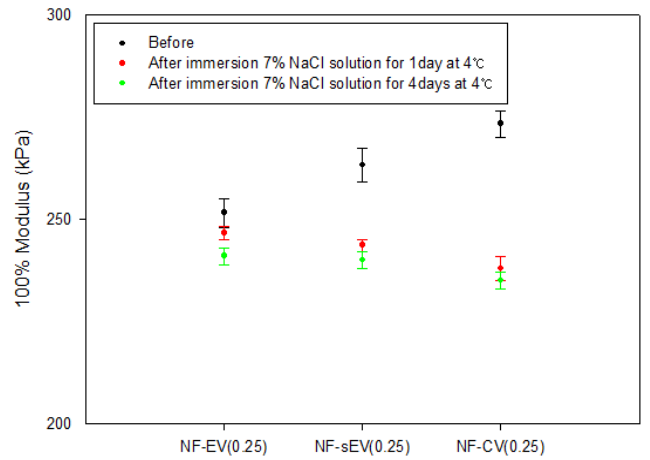


Figure 7. 100% Modulus of NR foams before and after immersion in NaCl solution.

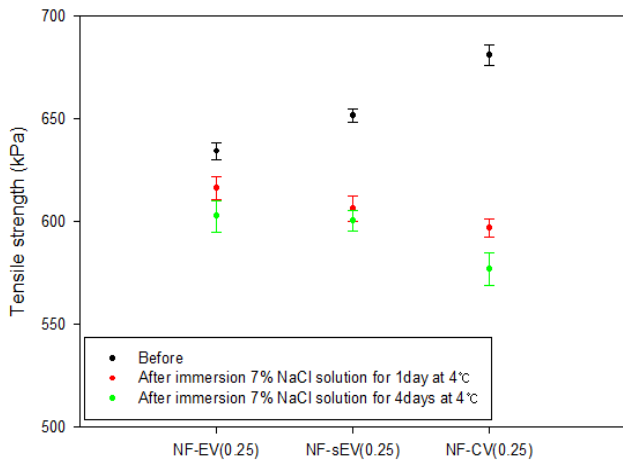


Figure 8. Tensile strength of NR foams before and after immersion in NaCl solution.

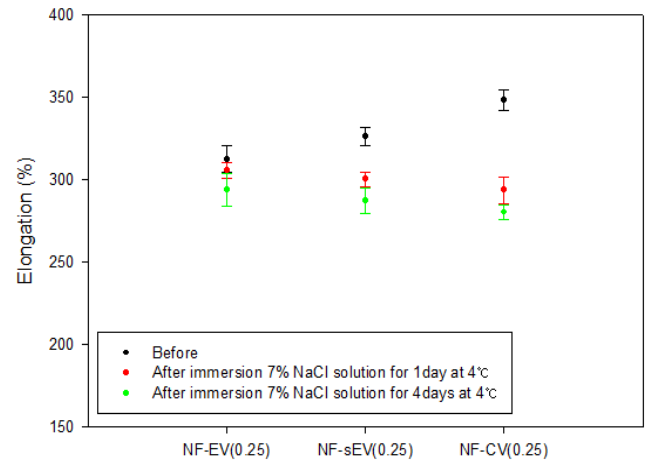


Figure 9. Elongation of NR foams before and after immersion in NaCl solution.

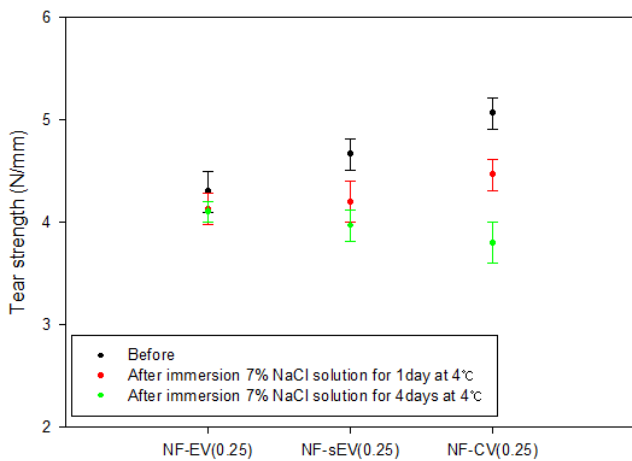


Figure 10. Tear strength of NR foams before and after immersion in NaCl solution.

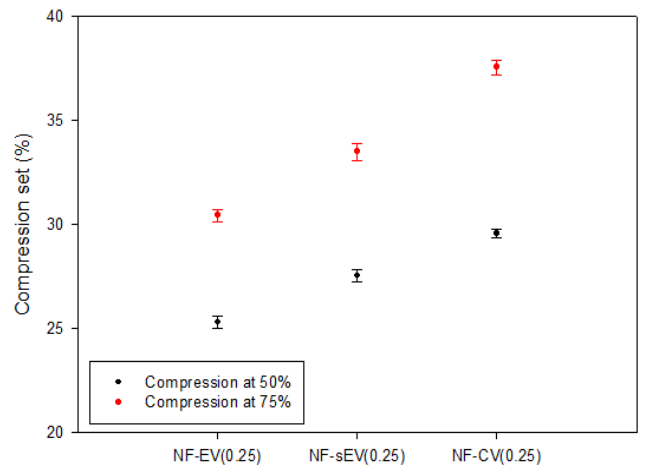


Figure 11. Compression set of NR foams.

Table 4. Specific gravity of NF-EV foams with different molding conditions

NF-EV Foam		2nd Molding time (min)				
		5	10	15	20	25
1st Molding time (min)	15	0.315	0.305	0.296	0.301	0.320
	20	0.286	0.276	0.261	0.281	0.298
	25	0.275	0.250	0.262	0.272	0.288
	30	0.296	0.278	0.288	0.302	0.322

Table 5. Specific gravity of NF-sEV foams with different molding conditions

NF-sEV Foam		2nd Molding time (min)				
		5	10	15	20	25
1st Molding time (min)	15	0.285	0.276	0.266	0.275	0.288
	20	0.266	0.252	0.255	0.266	0.278
	25	0.288	0.277	0.266	0.279	0.288
	30	0.295	0.288	0.301	0.312	0.320

Table 6. Specific gravity of NF-CV foams with different molding conditions

NF-CV Foam		2nd Molding time (min)				
		5	10	15	20	25
1st Molding time (min)	15	0.281	0.272	0.262	0.271	0.285
	20	0.263	0.251	0.259	0.267	0.275
	25	0.291	0.275	0.262	0.282	0.293
	30	0.298	0.285	0.311	0.319	0.326

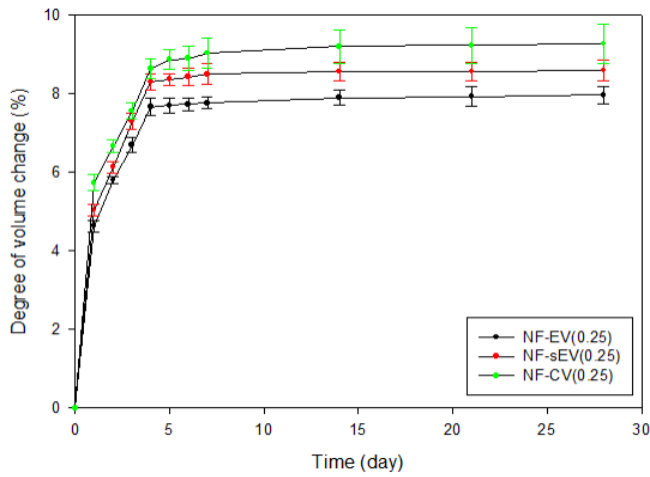


Figure 12. Volume change of NR foams.

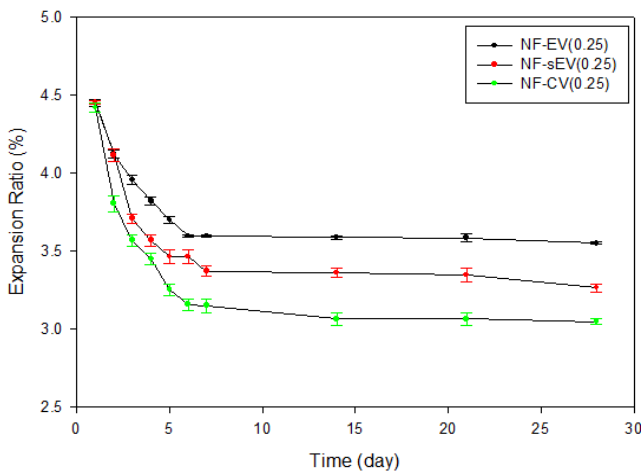


Figure 13. Expansion ratio of NR foams.

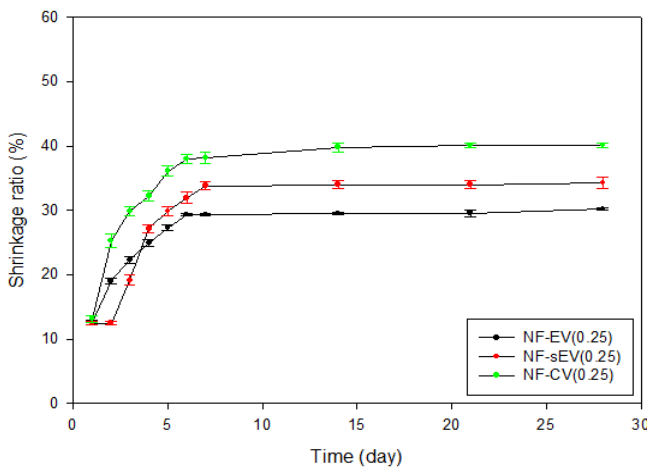


Figure 14. Shrinkage ratio of NR foams.

(Non-uniform)이기 때문에 플라스틱에 비해 쉽게 수축이 발생한다^{21,22}. 이러한 수축을 방지하기 위해 경질의 플라스틱을 블렌드하거나 프레스에서 나온 발포체를 일정 온도나 압력하에 두어 셀이 안정적으로 생성되는 공정을 거치기도 한다. 또한 가교를 통해 사슬의 움직임을 제어하면서 셀 벽을 두껍게하여 수축률을 개선할 수 있으며 특히 선가교(Post crosslinking)를 통해 구조적 및 열적 안정성 부여하여 수축률을 낮출 수 있다²³⁻²⁵.

NR 발포체 가교시스템에 따른 발포배율 및 수축률에서 시간에 따라 EV 가교시스템이 발포배율의 저하와 수축률이 낮았으며 그 다음으로 Semi-EV, CV 가교시스템 순으로 나타났다. 이는 가교시스템에 따른 가교 길이에 따른 차이로 보이며 가교 길이가 짧을수록 셀 벽이 경질화가 되어 발포 가스가 빠져나가는 것을 막아주는 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 석유화학기반의 네오프렌 발포체를 대체하기 위해 고무나무에서 추출한 천연고무 발포체에 관한 연구를 진행하였다. 천연고무의 EV, Semi-EV, CV 가황시스템에 따른 가교 특성과 2단 발포 공정에 관한 발포 특성에 관한 연구를 하였다.

그 결과 가황시스템에 따라 가교 특성 및 내염수 침지 전후 기계적 물성 변화가 달랐으며 EV > Semi-EV > CV 가황시스템 순서로 그 변화가 가장 적었다. 또한 EV 가황시스템이 적용된 NR 발포체에서 시간 경과에 따른 내염수에 의한 최적변화율과 발포 후 28일 동안 수축율이 가장 낮은 결과를 확인하였다. 이러한 결과는 가황시스템에 따른 가교 구조인 Polysulfide, Disulfide, Monosulfide의 형성에 따라 달라진 것으로 보인다. 또한 ODR에서 확인한 적정가교시간(Tc90)에 따라 NR 발포체의 2단 발포 최적 성형 조건이 달랐다. 이러한 연구결과는 자연유래 천연고무 기반의 발포체 제조를 통해 해양용 의류에 대한 기초 소재로의 응용 및 내구성 및 품질 향상에 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2023년 지산학 협력 기업 R&D 지원사업(부산테크노파크)의 결과물이며, 지원에 감사드립니다.

References

1. F. O. Robert, "The Vanderbilt Rubber Handbook, ed. By Robert F. Ohm, 3rd Ed", R. T. Vanderbilt Company Inc.,

- Norwalk, 1990.
2. B. Adhikari and D. D. Maiti, Reclamation and Recycling of Waste Rubber, *Progress in Polymer Science*, **25**, 909(2000).
 3. S. R. Scagliusi, S. G. Arajo, L. Landini, and A. B. Lugao, "Study of Properties of Chloroprene Rubber Devulcanizate by Radiation in Microwave", 2009 International Nuclear Atlantic Conference-INAC, 2009.
 4. J. M. Kim, A Study on the Visual Image of Windsurfing Suits, *J. Korean Soc. Cloth. Ind.*, **14**(5), 713(2012).
 5. H. L. Kim and S. H. Lee, Characterization and Manufacturing of Neoprene Fabrics Coated with CNF/PVDF-HFP Nanoweb, *Text. Sci. Eng.*, **53**(2), 109(2016).
 6. W. Klingensmith and B. Rodger, "In: Rodger B (ed) Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Chapter 1 of Natural Rubber and Recycled Materials", Taylor & Francis, Florida, 2004.
 7. N. C. Baek, D. G. Lee, S. G. Juong, D. S. Heo, and J. C. Choi, "Rubber Materials and Processing Technology", The Rubber Society of Korea, p.33, 1983.
 8. A. K. Bhowmick, M. M. Hall, and H. A. Benarey, "Rubber Products Manufacturing Technology", Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
 9. S. S. Zumdahl and S. A. Zumdahl, "Chemistry", Houghton Mifflin Co., Boston, 2000.
 10. G. Bielstein, Some Aspects of High Temperature Vulcanization, *Rubber Chem. Technol*, **34**, 319(1961).
 11. G. Rimondi, W. J. Toth, and J. Kounavis, Predictive Model for Reversion-Type Cures, *Tire Science and Technology*, **24**, 77(1996).
 12. U. Shankar, Investigations of the Reversion of Vulcanized Rubber under Heat, *Rubber Chem. Technol*, **25**, 241(1952).
 13. Z. Y. Ji, J. Z. Ma, X. Qin, Y. K. Wu, R. Xu, Z. L. Ma, C. H. Xue, J. B. Qin, and L. Shao, Improved Dimensional Stability of Styrene Butadiene Rubber/Ethylene Vinyl Acetate Composite Foams with Skeleton Support Structure Based on Alternately Cross-Linking Process, *Polymer*, **157**, 103(2018).
 14. A. Vahidifar, E. Esmizadeh, D. Rodrigue, H. A. Khonakdar, and U. Wagenknecht, Towards Novel Super-Elastic Foams Based on Isoprene Rubber: Preparation and Characterization, *Polym. Adv. Technol*, **31**, 1508(2020).
 15. A. S. Aprem, S. Thomas, K. Joseph, N. M. Barkoula, and J. K. Kocsis, Sulphur Vulcanization of Styrene Butadiene Rubber using New Binary Accelerator System, *J. Elastom Plast*, **35**, 29(2003).
 16. A. V. Chapman and M. Porter, "In: Roberts AD (ed) Natural Rubber Science and Technology, Chap. 12", Oxford Scientific Publications, New York, 1988.
 17. G. Y. Ji, W. T. Zhai, D. P. Lin, Q. Ren, W. G. Zheng, and D. W. Jung, Microcellular Foaming of Poly(Lactic Acid) /Silica Nanocomposites in Compressed CO₂: Critical Influence of Crystallite Size on Cell Morphology and Foam Expansion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 6390(2013).
 18. Q. Ren, J. J. Wang, W. T. Zhai, and S. P. Su, Solid State Foaming of Poly(Lactic Acid) Blown with Compressed CO₂: Influences of Long Chain Branching and Induced Crystallization on Foam Expansion and Cell Morphology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 13411(2013).
 19. N. Rattanasom and S. Prasertsri, Relationship Among Mechanical Properties, Heat Aging Resistance, Cut Growth Behaviour and Morphology in Natural Rubber: Partial Replacement of Clay with Various Types of Carbon Black at Similar Hardness Level, *Polym Test*, **28**, 3(2009).
 20. I. Franta, "Elastomers and Rubber Compounding Materials", Elsevier, New York, 1989.
 21. W. T. Zhai, J. Wang, N. Chen, H. E. Naguib, and C. B. Park, The Orientation of Carbon Nanotubes in Poly (Ethylene-co-Octene) Microcellular Foaming and Its Suppression Effect on Cell Coalescence, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 2078(2012).
 22. D. Zhao, G. D. Wang, and M. H. Wang, Investigation of the Effect of Foaming Process Parameters on Expanded Thermoplastic Polyurethane Bead Foams Properties Using Response Surface Methodology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46327(2018).
 23. W. T. Zhai, S. N. Leung, L. Wang, H. E. Naguib, and C. B. Park, Preparation of Microcellular Poly(Ethylene-co-Octene) Rubber Foam with Supercritical Carbon Dioxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1994(2010).
 24. H. Zheng, G. Pan, P. K. Huang, D. H. Xu, and W. T. Zhai, Fundamental Influences of Crosslinking Structure on the Cell Morphology, Creep Property, Thermal Property, and Recycling Behavior of Microcellular EPDM Foams Blown with Compressed CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 1534(2020).
 25. R. W. B. Sharudin and M. Ohshima, Preparation of Microcellular Thermoplastic Elastomer Foams from Polystyrene-b-Ethylene-Butylene-b-Polystyrene(SEBS) and Their Blends with Polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 2245 (2013).

Authors

이선희 동아대학교 의상섬유학과 교수

박예은 동아대학교 의상섬유학과 석사과정 학생

쇼더리 딕시타 동아대학교 의상섬유학과 석사과정 학생