

# 2단발포에서 금형시간이 천연고무 스폰지의 팽윤에 미치는 효과

이환광\*

\*청운대학교 화장품학과

e-mail: hwanklee@chungwoon.ac.kr

## Effects of Mold Time on Swelling of Natural Rubber Sponge by 2-Step Foaming

Hwan Kwang Lee\*

\*Cosmetic Science Department, Chungwoon University

### 요 약

2단발포에서 금형시간이 천연고무(NR) 스폰지의 팽윤에 미치는 효과를 검토하였다. Kneader와 Roll-mill을 사용하여 NR컴파운드를 제조하고 높은 압력조건의 1차금형에서 부분가교시킨 후 대기압의 2차금형에서 발포와 가교를 완성시켰다. NR스폰지의 겉보기밀도를 측정하고 주사전자현미경을 사용하여 셀구조를 관찰하였다. 얻어진 스폰지에 대하여 실온에서 톨루엔, 이소옥탄, 향공유에 의한 팽윤거동을 조사하였다. 1차금형시간이 증가하면 NR스폰지의 겉보기밀도가 증가하고 팽윤비가 감소하였다. 2차금형시간이 증가하면 NR스폰지의 겉보기밀도가 감소하고 팽윤비가 증가하였다. 용매의 접촉에 의한 NR스폰지의 부피팽윤비를 높이기 위하여 금형에서 동시에 발생하는 발포제의 분해반응과 NR의 가교반응을 적절히 조절하는 것이 중요하다.

### 1. 서론

개인화기 공격에 의하여 군사용 헬리콥터의 연료 탱크에 구멍이 생기면 연료가 새어 나올 때 밀폐제 층이 연료에 의하여 팽윤되어 구멍을 막는 작용을 하여 연료 손실을 줄여서 조종사가 안전하게 기지에 돌아올 수 있게 도와준다. 자기밀폐제는 보통 연료와 친화력이 좋은 천연고무로 만들어지며 연료탱크가 파괴될 경우 연료의 침투와 확산이 용이하도록 스폰지 구조로 되어 있다. 연료의 확산에 의한 급속한 부피팽창을 유도하기 위하여 셀의 구조, 크기 및 분포가 중요하며 보강제를 포함한 각종 첨가제와 고무의 가교도를 조절할 필요가 있다[1,2].

본 연구에서는 천연고무를 사용하여 2단 발포방식에 의하여 발포고무를 제조하고 시료가 연료와 접촉할 때 발생하는 팽윤거동을 조사하였다. 동일한 원료조건에서 1차금형시간과 2차금형시간을 변경시켜 천연고무의 가교도와 스폰지의 셀구조를 조절하였고 용매의 종류에 따른 스폰지의 팽윤거동을 검토하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 발포고무의 제조

발포고무를 제조하기 위하여 먼저 소형 Kneader와 Roll-Mill을 사용하여 고무컴파운드를 제조하고 온도와 압력이 조절되는 프레스에서 시편을 성형하였다. 천연고무 덩어리를 Kneader에 넣고 어느 정도 균일한 상태가 되면 화학반응을 일으키지 않는 보강제와 첨가제를 넣고 약 10분 정도 혼련을 실시하였다. 다음에 고무의 스폰지 구조를 얻기 위하여 사용하는 발포제와 고무의 가교반응을 일으키는 황과 촉진제 그리고 과산화물은 Roll-Mill 작업에서 투입하였다. Roll-Mill을 통하여 얻은 시트를 적절한 두께로 몇 장 겹쳐서 금형에 넣고 고무의 가교반응과 발포제의 분해반응을 진행시켜 발포고무 시편을 제조하였다.

고무가 가교되지 않은 상태에서 발포제가 분해되면 발생한 기체는 셀구조를 제대로 형성하지 못하고 고분자컴파운드 밖으로 새어 나가게 되므로 가압상태(150kg/cm<sup>2</sup>)의 1차금형에서 발포제가 분해되지 않

는 다소 낮은 온도에서 천연고무를 부분적으로 가교시킨 이후 신속하게 약간 높은 온도와 대기압조건의 2차금형으로 옮겨서 발포와 가교반응을 완결시켰다. 1차금형과 2차금형의 온도는 Oscillating Disk Rheometer를 활용하여 고무컴파운드의 가황특성을 평가하여 결정하였으며 각 금형의 체류시간 효과를 검토하였다. 일정한 2차금형조건(온도 180℃, 압력 대기압, 체류시간 30분)에서 1차금형(온도 150℃, 압력 150kg/cm<sup>2</sup>)의 체류시간을 15~25분으로 설정하였고, 일정한 1차금형조건(온도 150℃, 압력 150kg/cm<sup>2</sup>, 체류시간 20분)에서 2차금형(온도 180℃, 압력 대기압)의 체류시간 20~40분을 유지하였다.

### 2.2. 겉보기밀도 측정과 팽윤실험

금형에서 제거한 발포고무는 시간이 흐르면서 부피가 수축하므로 실온에서 1개월 이상 방치하여 안정화시킨 후 밀도를 측정하고 팽윤실험을 실시하였다. 팽윤실험에 필요한 시편은 금형과 접촉한 스킨층을 배제시키고 셀의 분포가 비교적 균일한 중간부위를 사용하였다. 시료를 2cm x 1.5cm x 0.5cm의 직육면체 크기로 잘라서 20 ~ 23℃ 온도에서 충분한 양의 용매에 담가 2분 후 꺼내어 시료의 표면에 묻은 용매를 티슈로 가볍게 제거하고 신속하게 시편의 질량과 부피를 측정하여 질량팽윤비와 부피팽윤비 값을 결정하였다. 팽윤실험은 항공기 연료탱크의 발포저항성에 관한 규격을 충족시키기 위하여 제시되어 있는 조건을 따랐다[3]. 용매는 항공유, 이소옥탄과 톨루엔을 사용하였다. 밀도와 팽윤비는 모든 경우 3회 이상 측정하여 얻어진 값들의 평균치를 Data로 취하였다.

### 2.3. 스폰지의 셀구조 관찰

발포고무의 셀구조는 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다. 시료를 액체질소에 담가 급냉시킨 후 충격을 가하여 파단면을 형성하고 진공에서 표면에 금을 코팅하여 전자현미경 관찰에 필요한 시편을 제조하였다.

## 3. 실험결과

일정한 2차금형조건(온도 180℃, 압력 대기압, 체류시간 30분)에서 1차금형의 체류시간에 따른 천연고무 스폰지의 겉보기밀도를 그림1에, 용매 종류별 천연고무 스폰지의 부피팽윤비와 질량팽윤비를 그림2와 그림3에 각각 나타내었다. 가교제, 발포제 및 기

타 첨가제를 포함한 모든 원료의 종류와 함량을 동일한 조건으로 혼련한 컴파운드를 사용하였다. 그림1에서 천연고무 컴파운드 시료가 150℃, 가압조건의

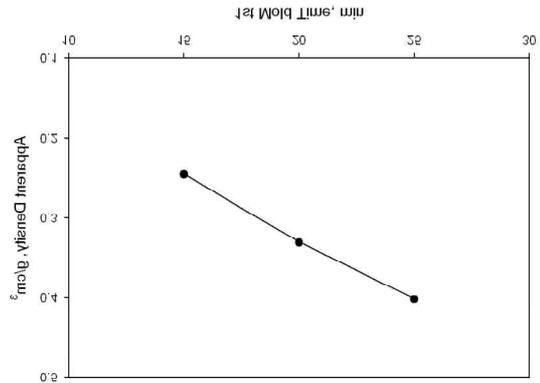


그림 1. 일정한 2차금형조건(180℃, 대기압, 금형시간 30분)에서 1차금형(150℃, 가압) 체류시간에 따른 천연고무 스폰지의 겉보기 밀도

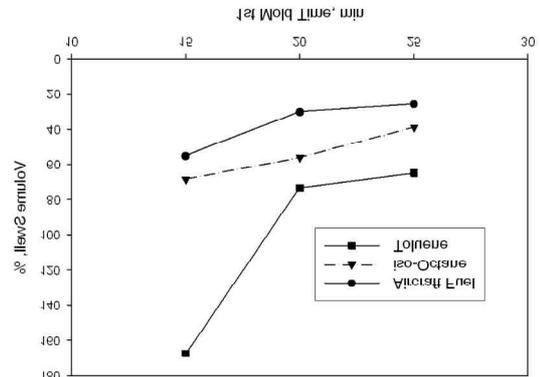


그림 2. 일정한 2차금형조건(180℃, 대기압, 금형시간 30분)에서 1차금형(150℃, 가압) 체류시간에 따른 천연고무 스폰지의 부피팽윤비

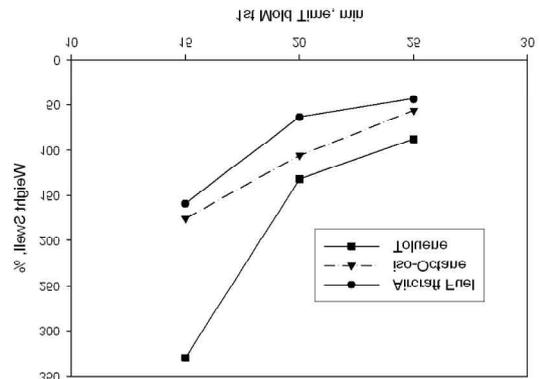
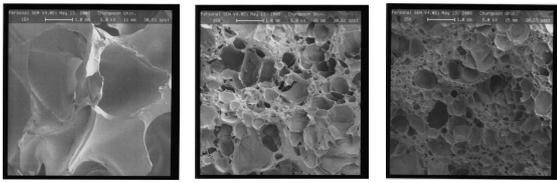


그림 3. 일정한 2차금형조건(180℃, 대기압, 금형시간 30분)에서 1차금형(150℃, 가압) 체류시간에 따른 천연고무 스폰지의 질량팽윤비

1차금형에서 체류하는 시간이 15분에서 25분으로 길

어지면 발포고무의 겉보기 밀도가 0.25g/cm<sup>3</sup>에서 0.40g/cm<sup>3</sup>로 증가하는 경향을 보여준다. 이는 주어진 조건에서 발포제의 분해반응은 잘 일어나지는 않지만 천연고무의 가교반응이 상당히 진행되기 때문이다. 즉 1차금형에 머무는 시간이 증가하면 황과 과산화물로 구성된 가교제의 분해반응이 더 많이 진행되어 고무의 가교밀도가 치밀해져서 2차금형에서 발포제의 분해반응에 의한 셀 형성이 곤란하게 된다. 이와 같은 결과는 그림4의 천연고무 스폰지의 셀 구조를 보여주는 전자현미경 사진을 통하여 확인된다.



(a) 15min (b) 20min (c) 25min  
 그림 4. 2단발포에서 1차금형시간이 스폰지의 셀구조에 미치는 효과(Scale Bar 크기, 1mm)

발포고무 시편을 용매에 2분 동안 침적시킨 후 관찰한 팽윤비 값은 1차금형에서 체류하는 시간이 늘어나면 감소하는 경향을 보여준다. 또한 그림2와 그림3에서 질량팽윤비는 부피팽윤비 보다 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 1차금형시간이 증가하면 천연고무의 가교반응이 더 많이 진행되어 매트릭스가 보다 치밀해지기 때문에 용매의 확산이 힘들어지고, 기공의 함량이 줄어들어 용매가 침투할 통로가 부족하기 때문이다. 질량팽윤비 값이 부피팽윤비 값 보다 큰 것은 용매가 침투함에 따라 고무매트릭스는 팽창하지만 기공 부분은 그렇지 못하기 때문이다. 질량팽윤비와 부피팽윤비 값의 차이는 발포고무의 겉보기밀도가 작을수록 증가한다. 용매 종류별 팽윤비는 향공유, 이소옥탄, 톨루엔 순서로 증가하며 이와 같은 현상은 용매와 천연고무의 친화력의 차이에 따른 것으로 해석된다[4,5].

일정한 1차금형조건(150℃, 가압, 금형시간 20분)에서 2차금형시간에 따른 천연고무 스폰지의 겉보기 밀도를 그림5에, 용매 종류별 천연고무 스폰지의 부피팽윤비와 질량팽윤비를 그림6과 그림7에 각각 나타내었다. 온도 180℃, 대기압 상태의 2차금형시간이 20분에서 40분으로 증가하면 발포고무의 겉보기 밀도는 0.65g/cm<sup>3</sup>에서 0.29g/cm<sup>3</sup> 수준으로 감소한다. 본 연구의 실험에서 설정한 2차금형의 온도에서 발포제의 분해반응이 왕성하게 진행되며 천연고무의 가교반응이 완결될 수 있는 조건이다. 따라서 2차금형에 머무르는 시간이 늘어나면 발포셀의 크기가 증가하

고 어떤 셀들은 합쳐져서 거대 셀을 형성할 것으로 기대된다. 이는 천연고무 스폰지의 셀구조를 보여주

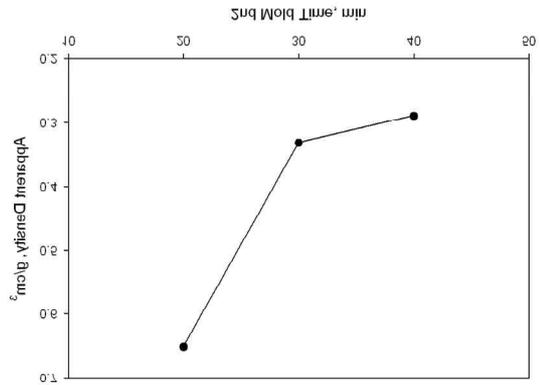


그림 5. 일정한 1차금형조건(150℃, 가압, 금형시간 20분)에서 2차금형(180℃, 대기압) 체류시간에 따른 천연고무 스폰지의 겉보기 밀도

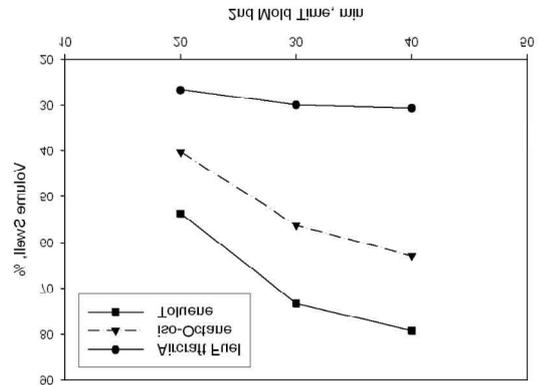


그림 6. 일정한 1차금형조건(150℃, 가압, 금형시간 20분)에서 2차금형(180℃, 대기압) 체류시간에 따른 천연고무 스폰지의 부피팽윤비

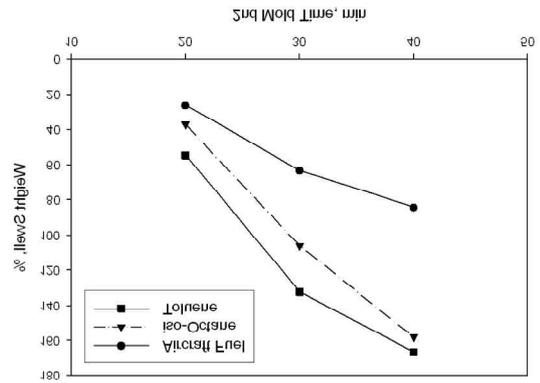
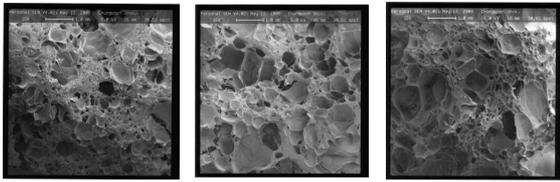


그림 7. 일정한 1차금형조건(150℃, 가압, 금형시간 20분)에서 2차금형(180℃, 대기압) 체류시간에 따른 천연고무 스폰지의 질량팽윤비

는 그림8의 전자현미경 사진을 통하여 확인된다.



(a) 20min (b) 30min (c) 40min  
 그림 8. 2단발포에서 2차금형시간이 스폰지의 셀구조에 미치는 효과(Scale Bar 크기, 1mm)

2차금형시간이 증가함에 따라 용매에 의한 발포고무의 팽윤비는 예상대로 증가한다. 2차금형시간이 길어지면 스폰지의 겉보기 밀도가 낮아짐에 따라 스폰지가 가지는 기공의 함량이 많아지고 성장하는 셀의 합일에 의한 거대 셀 혹은 열린 셀 구조가 형성될 것으로 기대되어 스폰지 시료를 용매에 침적시켰을 때 용매가 보다 빨리 침투하기 때문으로 해석된다. 용매 종류별 팽윤비는 앞에서와 마찬가지로 항공유, 이소옥탄, 톨루엔 순서로 증가한다.

#### 4. 결론

천연고무를 사용하여 발포고무를 제조하고 용매의 접촉에 따른 팽윤거동을 연구하였다. 팽윤실험에서 사용한 용매는 항공유, 이소옥탄과 톨루엔이었다. 가교는 황과 과산화물을 섞어 사용하는 공가교방식을 채택하였으며 발포제는 중탄산나트륨을 사용하였다. 각종 첨가제를 포함한 모든 원료조건을 동일하게 유지하고 성형조건을 변경시켰다. 발포는 1차금형에서 발포제가 분해되지 않는 다소 낮은 온도에서 천연고무를 부분적으로 가교시킨 이후 약간 높은 온도와 대기압조건의 2차금형으로 옮겨서 발포와 가교반응을 완결시키는 2단발포를 적용시켰다. 1차금형과 2차금형의 온도는 Oscillating Disk Rheometer를 활용하여 고무컴파운드의 가황특성을 평가하여 결정하였으며 각 금형의 체류시간 효과를 검토하였다. 일정한 2차금형조건에서 1차금형시간을 증가시키면 천연고무 스폰지의 겉보기 밀도는 증가하고 팽윤비는 감소하였다. 일정한 1차금형조건에서 2차금형시간을 증가시키면 스폰지의 겉보기 밀도는 감소하고 팽윤비는 증가하였다.

동일한 조건의 천연고무 컴파운드에 대하여 성형조건이 용매에 의한 스폰지 시료의 팽윤특성에 미치는 효과는 금형 내부에서 동시에 진행되는 발포제의 분해반응과 고무의 가교반응이 발포고무의 셀구조형성과 가교밀도에 영향을 미치기 때문이다. 가교반응이 많이 진행되어 고분자사슬 구조가 치밀하게 되면 발포가 불가능하며 고무가 가교되지 않은 상태에

서 발포제가 분해되면 발생한 기체는 금형 바깥으로 새어나가 발포구조를 얻을 수 없다. 천연고무 스폰지가 용매와 접촉하여 신속하게 부피가 팽창하기 위하여 금형 내부에서 동시에 진행되는 발포제의 분해반응과 고무의 가교반응을 적절히 조절하는 것이 중요하다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 한국형헬기 민군겸용구성품 개발사업(KARI주관)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

[1] Lee, H. K., et al., *Swelling Behavior of Natural Rubber Foam*, 1st KHP Rotarcraft Technology Symposium, Seoul, Aug. 2007  
 [2] James, E. M., Burak, E., and Frederick, R. E.(Eds.), *The Science and Technology of Rubber*, 3rd Ed., Elsevier Academic Press 2005  
 [3] MIL-DTL-27422C, *Detail specification for the tank, fuel, crash-resistant, ballistic-tolerant, aircraft*, Jan. 2002  
 [4] Zhang, R., *Polymer Data Handbook*; Mark, J. E. Ed.; Oxford University Press; New York, 1999  
 [5] Grulke, E. A., *Polymer Handbook*; 3rd ed; Brandrup, J. and Immergut, E. H. Eds.; John Wiley & Sons; New York, 1989