

콘베어 고무벨트의 난연성 및 내열성에 관한 研究

吳 平 濟

建國大學校 工科大学 工業化學科

(1981년 12월 26일 접수)

Studies on the Inflammability and Heat Resistance of Conveyer Rubber Belts

OH Pyoung-Je

Dept. of Industrial chemistry, College of Engineering, Kon-Kuk University

(Received Dec. 26, 1981)

Abstract

A series of conveyer rubber belts has been made by blending natural rubber (NR), styrene butadiene rubber (SBR), chloroprene rubber (CR) and additives on nylon cords, and their respective flammability has been investigated.

It has been observed that:

1. By adding an ant flame agent to the belt, in addition to 70% chlorinated paraffine and antimony oxide (Sb_2O_3), the inflammability is improved remarkably to 0-2 seconds due to the synergistic effect, while a sample without ant flame B fails to pass the KS M 6678 test.
2. Physical properties, such as tensile strength, elongation at break and adhesion strength, of the sample belts have been studied by varying ratios of NR/CR from 20 to 100, and it has been observed that the higher ratios have the better physical properties.

1. 序 論

最近 重化學工業의 급속한 發展과 함께 철강공업, 시멘트공업, 비료공업 등의 伸張으로 고무 및 高分子材料의 耐熱性 및 難燃性에 대하여 그 關心度가 높아지고 있고 材料에 對한 開發 및 品質向上에 대한

研究의 必要性이 점차 增大되고 있다.

耐熱性, 難燃性 고무 및 高分子材料는 콘베어고무 벨트, 내열호오스, 自動車의 防熱器호오스, 作業靴用 구두창 등 그 利用度가 多樣하며 날로 수요가 증가되고 있다.

耐熱性 試驗法은 Geer 法^{1) 11)}, Bierer-Davis 法²⁾

Air bomb法^{9), 11)} 등이 있으며 難燃化 方法으로는 P VC, 클로로프렌 고무, 무기·유기 중합체 等 難燃材 料의 선택과 難燃劑의 선택 및 配合 等に 依한 難燃 化가 있다.

또 製品의 物性 即 材質의 硬化에 의한 着火係數 的 低下, 稀釋效果, 可燃成分이 전혀없는 難燃劑의 配合, 難燃劑 相互間의 相乘效果, 難燃材의 化學構 造와 難燃效果, 耐熱性和 難燃性과의 相互關係등에 따라서 難燃效果는 달라진다.

또한 難燃性 試驗方法으로는 불꽃지속시간 試驗과 殘火試驗¹⁰⁾ 이 있다.

本 研究는 NR, SBR, CR 또는 그들의 blend 物을 사용하여 市販 Nylon cord와 的 접착성을 고려하여 값싼 難燃劑를 선택하여 合成하고 難燃劑 相互間의 相乘效果에 의한 難燃性和 耐熱性을 조사함으로써 고무 및 高分子材料의 活用과 나아가 品質向上에 기여 하고자 한다.

2. 實驗材料 및 試料製造

2.1 原 料

本 實驗에서 使用한 원료고무는 natural rubber

(RSS #³), styrene-butadiene rubber(SBR-1502) chloroprene rubber(Neoprene-W), 加黃劑는 국산 시 판품인 黃과 MgO 를, 粘着付與劑로는 cumalone in- dene resin(CIR) 으로 日本 東邦化學의 Hi-Resin 90 을 사용하고 加黃促進劑는 dibenzothiazyl disulfide (DM; 국산 시판품) 과 diphenyl guanidine(D; 국산 시 판품), 그리고 Du Pont Co. 의 2-mercaptoimidazo- line(NA-22) 를, 加黃促進劑(活性劑)로 국산 시판 품 特級 ZnO 을, 軟化劑로 국산 시판품 stearic ac- id 를, 老化防止劑로, 일본 川口化學의 phenol-β- naphthylamine(Anti-D) 를, 難燃劑로 독일 Hoechst Co. 의 chlorinated paraffin(염소함량 70%) 과 일본 제 시판품 Sb₂O₃ 와 antifiame agent 로서 合成한 Antif-B 를, 充填劑로 국산 시판품 silicate carbon 과 aluminum hydrate 를, 補强充填劑로는 럭키 카아 본(주)의 국산 시판품 carbon black HAF(High Ab- rasion Furance type) 과 일본 Nipsil VN₃ 의 white carbon 을, white carbon 活性劑로는 일본제 diethy- lene glycol 을 사용하였다. Nylon cord는 국산 belt 用 시판품을 사용하였다.

2.2 配 合

實驗에서 使用한 難燃性 確認實驗 試料配合는 Ta-

Table 1. The standard recipes of test specimen for Inflammability

Sample No. Ingredients	1 (F-1)	2 (F-1)	3 (F-1)	4 (F-1)	5 (F-2)	6 (F-2)	7 (F-2)	8 (F-2)	9 (F-2)	10 (F-3)
NR(RSS # ³)	100	60	100	—	80	60	70	40	20	60
SBR 1502	—	40	—	—	—	—	—	—	—	40
CR(Neoprene-W)	—	—	—	100	20	40	30	60	80	—
ZnO # ^{SP}	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
MgO	—	—	—	4	4	4	4	4	4	—
Carbon black	50	50	20	20	30	30	30	30	30	30
Surfur	2.3	2.3	2.3	—	2.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Accelerator, DM	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
" , D	0.4	0.4	0.4	—	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5
" , TS	0.1	0.1	—	0.1	—	—	—	—	—	—
" , NA-22	—	—	—	0.8	0.5	0.8	1.0	0.8	0.8	—
Antioxidant, D	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Flame retardant	—	—	40	40	60	60	60	60	60	40
" Cl-paraffin	30	30	40	40	60	60	50	60	60	30
" Sb ₂ O ₃	10	10	20	10	20	10	10	10	10	20
Silicate	30	30	30	30	30	30	20	30	30	—
Al-hydrate	—	—	5	5	5	5	10	5	5	—
white carbon	—	—	20	20	—	—	—	—	—	—
D. E. G.	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—

Table 2. The standard recipes for conveyer rubber belts

Sample NO. ingredients	11 (F - 4)	12 (F - 3)	13 (F - 3)	14 (F - 3)	15 (F - 3)	16 (F - 3)	17 (F - 5)
NR (RSS #3)	—	40	60	70	80	100	60
SBR 1502	—	—	—	—	—	—	40
CR (Neoprene-W)	100	60	40	30	20	—	—
ZnO #SP	5	5	5	5	5	5	5
MgO	4	4	4	4	4	4	4
Carbonblack (HAF)	20	30	30	30	30	30	30
Surfur	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Accelerator, DM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.0
" D	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
" NA-22	1.2	1.0	1.2	0.8	1.0	—	—
Antioxidant, D	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Flame retardants	30	40	20	40	40	40	40
" Cl-paraffin	27	30	20	30	25	30	30
" Sb ₂ O ₃	—	—	10	15	15	20	20
Silicate	20	20	20	20	20	20	—
Al-hydrate	—	—	—	—	—	5	—
White-carbon	—	—	—	—	—	10	—
D. E. G.	—	—	—	—	—	1	—
Total weight	211.4	235.7	235.7	250.5	245.7	267	230.7
Rubber content (%)	47.3	42	42	40	40.7	37	43.3

Table 3. The recipes of friction compounds

F-No. Ingredients	F - 1	F - 2	F - 3	F - 4	F - 5
NR (RSS #3)	100	80	70	30	80
CR (Neoprene-W)	—	20	30	70	20
ZnO #SP	5	5	5	5	5
MgO	—	4	4	4	4
Carbon black (HAF)	ISAS 30	MT 20, HAF 10	10	10	30
Surfur	2.3	2.3	2.0	2.8	2.0
Accelerator, DM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
" D	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
" TS	0.1	0.1	—	—	—
" NA-22	—	1.0	0.8	1.0	1.2
Antioxidant, D	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
C-I-R	1.5	—	15	15	15
Flame retardant, Anti-f-B	—	60	30	30	30
" Cl-paraffin	20	20	30	30	30
" Sb ₂ O ₃	20	—	15	5	15
Silicate	10	10	10	10	10
White-carbon	10	10	10	10	—
D.E.G.	1	1	1	1	—
Total weight	203.5	247	236.5	226.5	245.9
Rubber content (%)	49.1	40.5	42.3	44.2	40.7

ble 1에, 本 實驗 試料配合는 Table 2에 나타내고 Table 3에는 friction compound의 配合를 나타냈다.

2.3 混練 및 加黃

實驗에 사용한 roll은 回轉比가 1 : 1.15인 8인치 open mill로서 roll의 表面溫度는 $40 \pm 5^\circ\text{C}$, $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 調節하며 混練順序는 고무를 5分間 素練하고 軟化劑, 難燃劑, 促進劑, 促進助劑등을 投入하여 8~10分間 混練한 다음 加黃劑(sulfur 또는 MgO)를 投入하여 2分間 混練하면서 $\frac{3}{4}$ 칼질, 3角접기를 行하고 사이트로 뽑았다.

Friction compound는 Mooney viscosity가 ML_{1+4} (100°C)에서 24~25가 되도록 素練 및 混練時間을 調整하였다.

加黃은 150°C ($4\text{kg}/\text{cm}^2$ 증기압)에서 20分間 press 加黃하였다. Conveyer belt의 成型은 먼저 4.8mm의 두꺼운 카바고무를 놓고 그 위에 friction compound를 塗布한 Nylcon cord를 놓고 다시 2.4mm의 카바고무를 얹어 콘베어 벨트를 成型시켜서 加黃 press 로 150°C 에서 20分間 加黃시켰다.

3. 試驗方法

3.1 難燃性 試驗^{7), 8)}

3.1.1 불꽃지속시간 시험

火口の 안지름이 약 10mm가 되는 분젠버너에 gas를 通하여 점화시키고 바깥 불꽃의 길이는 150~180mm, 안쪽 불꽃의 길이는 약 50mm가 되도록 조절하고 안쪽 불꽃 윗끝에서 0~10mm인 위치의 불꽃溫度는 $1000 \pm 100^\circ\text{C}$ 가 되도록 한 다음 Fig. 1과 같이 試驗片을 닿게 하여 1分間 태운 다음 試驗片을 불꽃에서 꺼내어 試驗片에 불꽃이 지속되는 時間을 秒時計로 측정하였다⁹⁾

3.1.2 殘火 再燃燒 試驗

試驗片에 붙은 불꽃이 꺼진 다음 30秒 後에 風速이 약 $1.5\text{m}/\text{sec}$ 인 바람속에서 불꽃이 다시 일어나는가를 관찰하였다¹⁰⁾

3.2 剝離試驗

시료에서 길이 方向으로 各 接着層에 대하여 카바고무와 布 또는 布와 布의 2枚로 되는 너비 25mm, 길이 약 200mm의 試驗片 3個를 取하여 한 끝에서 接着層을 長이의 方向으로 조금 벗긴 뒤 25°C 室內溫度에서 剝離試驗機에 걸어 $50 \pm 2.5\text{mm}/\text{min}$ 의 速度로 剝離시켜 平均값을 取하였다.¹¹⁾

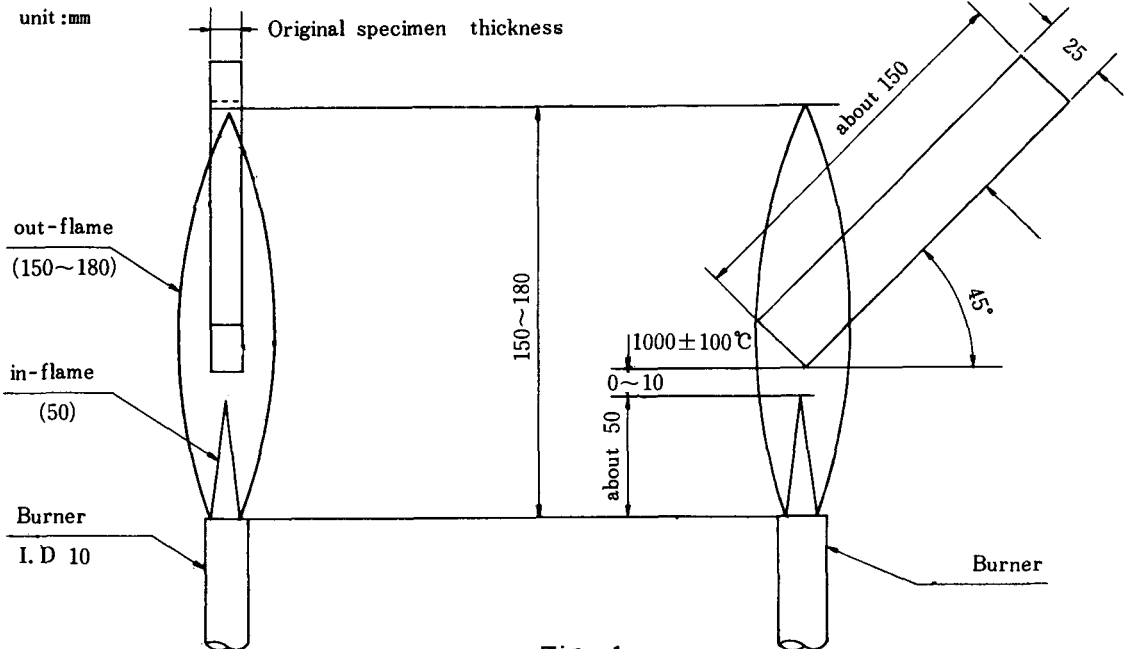


Fig. 1

3.3 引張試驗 및 硬度試驗

引張試驗 및 硬度試驗은 KSM-6518¹¹⁾ (가황고무 물리시험방법)에 의거하여 시험하였다.

3.4 耐熱性 試驗

내열성 시험은 200℃에서 30分間 老化시킨 後 곧 KSM-6518과 6534¹⁰⁾에 의거하여 시험하였다.

4. 結果 및 考察

各 試料의 試驗結果는 Table 4, 5에 나타낸 바와 같다.

難燃性 確認試驗 (Table 4)에서 NR/SBR을 100/0 60/40으로 한 시료 No. 1, No. 2에서 chlorinated paraffin과 Sb₂O₃ 만을 난연제로 첨가하였을 때는 불꽃지속시간이 13分 以上으로 難燃性이 없었지만(不合格) Antiflame - B를 추가 配合한 시료 No. 3 ~ No. 10에서는 불꽃지속시간이 各各 No. 8의 210秒, No. 9의 60秒, No. 3의 5秒이며 나머지는 0秒로서 難燃性이 좋았다.(合格)

이것은 Antiflame B, Sb₂O₃, chlorinated paraffine 간에는 難燃性의 相乘效果가 있음을 確實히 알수 있

Table 4. The results of inflammability test

시료No. 시험종류	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Burning test (sec)	780 up	780 up	5	0	0	0	0	210	60	0
Burn up again test	Fail	Fail	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass

다.

耐熱성과 接着성을 向上시키고져 NR/CR의 blend를 시도하여 NR/CR가 100/0, 80/20, 60/40, 70/30, 40/60, 20/80, 0/100으로 한 시료 No. 3, 4, 5, 6, 7, 8 및 9에서는 難燃성과 耐熱성이 同時에 效果가 確實함을 알수 있다. 또한 本 實驗 (Table 2 및 Table 5)에서는 難燃性 確認實驗 (Table 4)에서의 자료를 토대로 引張特性 (引張強度, 伸張率) 및 硬度가 規格⁴⁾보다 약간 上廻할 정도로 NR/SBR가 60/40, NR/CR가 100/0, 80/20, 70/30, 60/40, 40/60, 0/100으로 하였으며 friction compound는 NR/CR가 70/30, 30/70, 80/20으로 하였다.

本 實驗에서의 結果를 보면 硬度, 引張強度, 伸張率은 各 試料에서 KS 規格⁴⁾보다 약간 上廻한다.

Table 5. The results of conveyer rubber belts

Sample No.	11	12	13	14	15	16	17
Inflammability							
Burning time(sec)	12	0	2	0	0	0	0
Burn up again	none	none	none	none	none	none	none
Tension test							
Hardness, Hs, (degree)	58	62	62	62	62	60	60
Tensile strength(kg/cm ²)	135	161	126	138	128	134	130
Elongation (%)	550	500	380	500	380	450	500
Adhesion test (kg/25mm wide)							
Thick rubber and Fabric	16~19	16~29	16~26	15~28	15~25	15~18	25~28
Thin rubber and Fabric	14~16	13~27	14~19	15~21	15~21	15~17	20~22
Fabric and Fabric	18~22	29~45	20~35	23~27	20~29	17~27	22~31
Heat Resistance(200℃, 30min.)							
Change of Hardness(degree)	+ 3	+ 1	+ 4	+ 2	+ 4	- 3	- 6
Tensile strength(kg/cm ²)	92	98	82	70	85	103	60
Elongation (%)	150	310	190	250	200	330	400
Thick rubber and Fabric(kg/25mmwide)	7~21	7~9	8~14	7~13	7~14	12~13	10~13
Thin rubber and Fabric (")	8~11	10~12	8~11	10~11	10~12	9~11	6~8
Fabric and Fabric (")	6~8	12~18	8~11	8~10	7~11	10~14	7~9

剝離試驗은 KSM 6534의 規格값인 7~8 kg/25mm 보다 100~462%나 向上된 14~45kg/25mm로 增加되었다. 또한 friction compound를 Nylon cord에 塗布할 때 2本 roll에서 行했기 때문에 接着強度의 上昇率이 떨어진 것으로 생각되며 calendering으로 塗布하게 되면 보다 훨씬 增加할 것으로 본다.

難燃性 試驗에서는 難燃劑間의 相乘效果를 利用하므로써 性能의 向上을 기대할 수 있는 것으로 판정되었으며 NR 單獨, NR/SBR, NR/CR, CR 單獨配合 等 모든 試料에서 780秒 以內에 불꽃이 꺼지면 되는 KSM 6678規格에 비해 0~2秒에 불꽃이 꺼지는 우수한 難燃性을 나타내었다.

耐熱性 試驗에서 耐熱性은 低溫과 高溫에서의 차가 판이하나 P社의 구매규격인 200℃에서 15분 가열방법을 인용하여 보다 훨씬 가혹한 조건인 200℃에서 30分間 가열한 결과 市中 콘베어 고무벨트의 고무는 特性을 측정할 수 없을 정도로 cracking이 일어났지만 布와 布의 接着力은 7kg/25mm으로서 P社의 규격값 4kg/25mm(200℃, 15분에서)에 比하면 높다. 本 試料의 시험결과(Table 5)는 200℃, 30분 가열에서도 50~350%나 向上된 6~18kg/25mm로서 耐熱性의 效果가 뚜렷하다.

NR/CR의 blend物에서 引張強度, 伸張率, 剝離試驗은 대체적으로 NR의 含量이 많을수록 效果의 이고 CR 單獨配合는 單價上으로 高價品이 되므로 止揚하는 것이 좋겠다.

5. 結 論

NR, SBR, CR 또는 그들의 blend物을 사용하여 市販 Nylon cord와의 接着性을 고려하여 값싼 難燃劑를 선택하여 合成하고 難燃劑 相互間의 相乘效果

에 依한 難燃性和 耐熱性을 조사하였던 바 아래와 같은 結論을 얻었다.

- 1) 難燃劑로 70% chlorinated paraffin과 Sb_2O_3 만을 첨가하였을 때는 難燃性이 不合格이었지만 Antiflame B를 추가 첨가함으로써 難燃劑 相互間에 相乘效果가 나타나 좋은 效果를 보였다.
- 2) 難燃性은 0~2秒로서 KSM 6678의 規格인 780秒보다 획기적인 向上을 보였다.
- 3) NR/CR의 blend物에서 NR의 含量이 많을수록 伸張率, 引張強度, 剝離試驗 等に 좋은 結果를 갖는다.
- 4) CR 單獨配合는 單價上 高價이므로 止揚하는 것이 좋겠다.

Reference ;

- 1) Geer, E. G., Evans, W. W. : *India Rubber Journal*, 61, 113(1921)
- 2) Bierer, J. M., Davis, C. C. : *Ind. Eng. Chem.*, 16, 711(1924)
- 3) Booth, E. W. : *Ind. Eng. Chem.*, 24, 555(1932)
- 4) KSM 6678, 콘베어 고무벨트의 난연성 성능기준 (1980)
- 5) Wohler, D. : *Ind. Eng. Chem.*, 9, 117(1937)
- 6) Maron, S. H. : *Anal. Chem.*, 25, 313(1961)
- 7) Newton, R. G. : *Rubber Chem. and Technol.* 18, 504(1945)
- 8) Crabtree, J., Kemp, A. R. : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 769(1946)
- 9) KSC 3101; 전기용 연동선(1977)
- 10) KSM 6534; 콘베어 고무벨트(1979)
- 11) KSM 6518; 가황고무 물리시험방법(1981)

— 감사의 말 —

본 研究에 적극 협조하여 주신 국립공업시험원 고분자화학과장 허동섭박사, 고무연구실장 김종석씨, 장대열씨에게 감사의 뜻을 표합니다.