

CM-Magnetite系 導電性고무의 製造研究

朴 根 植 · 崔 世 永

清州大學校 化學科

The Study on the Manufacturing of CM-Magnetite Conducting Rubber

Keun-Sik Park, Sei-Young Choi

Dept. of Chemistry, Chongju University

ABSTRACT

The vulcanization characteristics, physical and electrical properties have been measured for magnetite-loaded CM compounds containing various concentration of magnetite. Samples of the various concentration of magnetite are characterized by oscillating disk rheometer, mooney viscometer, tensometer and resistance meter. The morphology and dispersion of magnetite are analyzed by scanning electron microscope(SEM).

The results obtained are as follows :

1. The CM compound without magnetite shows plain curve, while the CM compounds containing magnetite show short curves.
2. The maximum volume of magnetite is 600 phr in the CM compounds. The magnetite of 30 to 150 phr of magnetite act as reinforcement agents and the 50 phr magnetite shows maximum tensile strength.
3. The electric conductivity is mostly influenced by the conditions of temperature, compacting pressure, and magnetite orientation.

Further efforts should be made to develop a new design in various electric conductivity fillers for the most efficient and applicable rubber products.

I. 序 論

고무나 플라스틱 등의 高分子材料는 最近 폴리머 블렌드나 알로이의 技術開發로 耐熱이나 難燃材料, 電氣 및 電子裝置에의 應用 및 絶緣材料로도 많이 使用되고 있다. 또한 絶緣材料로써 重要한 分野를 點하고 있던 高分子材料가 最近에 와서는 導電性 材料로서도 注目을 받고 있다.^{1~3)}

導電性 高分子材料는 構成要素에 따라서 2種類의 形態로 分類된다.

첫째로는 導電性 充塡劑를 配合한 混合物로써 一種의 複合材料이고, 둘째로는 分子 자신이 導電性을 가지고 있는 所謂 有機半導體라 稱하는 것이다.^{4~5)} 導電性 充塡劑로서는 acetylene black과 같은 導電性 carbon black과 graphite 또는 graphite와 carbon black의 混合物이 主로 利用된다.

그리고, 金屬系 充塡劑로 使用할 수 있는 金屬 材料로서는 銀, 銅, 니켈, 알루미늄合金 등 大部分의 金屬이 使用될 수 있지만, 金屬의 경우에는 酸化 등에 依한 不安定한 面이 있기 때문에 酸化第2鐵, 酸化亞

鉛과 같은 金屬酸化물 形態로 使用할 수 있으며, 경우에 따라서는 cuperous iodine과 같은 金屬 할로젠 화물로도 使用될 수 있다.⁶⁾

高分子 混合 分散系의 電氣傳導에 影響을 주는 因子로는 混合 分散系의 morphology, polymer orientation, 溫度, 充填劑의 添加濃度, 成形壓力, 充填劑와 高分子의 構造 등이 報告되고 있다.

高分子들은 限定된 電氣的 性質 또는 다른 物理的 特性을 지니고 있지만 固有의 磁氣的 性質을 갖기는 어렵다. 그러나, 高分子들은 metallic ferrite와 같은 磁性 充填劑(magnetic filler)를 媒介體로 利用하는 方法으로 磁氣的 特性을 나타내면서도 가볍고, 適當한 電氣 傳導性을 갖는 高分子 混合系로 製造할 수 있다. magnetite는 強磁性的 特性을 가지며, 化學的 組成은 $Fe^{3+}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$ 로서 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 가 混材되어 이들 사이에 電子가 移動함으로써 室溫에서 10^2 ($\Omega \cdot cm$)⁻¹의 電氣 傳導도를 나타낸다.⁷⁾

또한, binder로 使用되는 염소화폴리에틸렌은 原料인 폴리에틸렌의 構造, 分子量, 鹽素含有率이나 結合鹽素의 分布狀態, 殘在하는 結晶性的 有無 등에 따라서 硬質 플라스틱狀에서 고무狀까지 廣範圍한 物性を 가지고 있는 폴리머로서,^{8~10)} 主鎖에 二重結合을 가지고 있지 않기 때문에 耐候性, 耐오존性, 難燃性, 耐衝擊性, 耐藥品性, 耐油性, 電氣的 特性 등 各種 優秀한 性質을 가지기 때문에 耐藥品性 고무, 라이닝, 電線, 호스, 인포, 스폰지 製造 등의 特殊한 用途에 使用되며, 그밖에 고무磁石, 非加黃 시트 등의 非加黃 製品에도 利用된다.¹¹⁾

本 研究에서는 EMI 遮蔽와 靜電氣 發生을 除去하기 위하여 高分子 폴리머인 염소화 폴리에틸렌(CM)에 導電性 充填劑인 magnetite를 0~600 phr까지 變量 投入하여 製造된 高分子 混合系 試料의 加黃特性, 物理的 特性, 電氣的 特性을 測定하였으며, 이러한 特性도 여러가지 諸般條件을 考慮하여 最適配合 및 加黃條件을 求하는데 本 研究의 目的이 있다.

製造된 CM-magnetite 混合系는 電磁氣 遮蔽材料,

靜電氣 防止, 傳導性 가스켓, 電子 seal 材料, 導電性 고무, 電力 케이블 등 점점 多樣한 適用이 可能하게 될 것이다.

II. 實 驗

1. 實驗材料 및 試藥

- 1) Magnetite(Fe_3O_4) : 日本純正化學
- 2) Chlorinated polyethylene(CM) : 日本 Showa Denko社, Elaslens 452 JA
- 3) Diethylthiourea(DEU) : 日本 Ouchi Shinko 化學社
- 4) Sulfur : 日本 Tsurumi化學社, Sulfax 200S
- 5) Magnesium oxide(MgO) : 日本 Kyowa化學社, Kyowa Mag-10
- 6) Dioctyl phthalate(DOP) : 國內 삼경化學社
- 7) Stearic acid : 國內 天光 油脂社

2. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1 配合表

本 실험에 적용한 고무配合은 Table 1과 같다.

2.2 混練

混練作業은 8×22 inch open mill에서 回轉比 1 : 1. 14, 회전속도 18rpm, 온도 25~30°C로 유지하였고, 藥品의 投入 順序는 magnesium oxide, stearic acid, sulfur, DOP, DEU로 하여 分散이 잘 되도록 混練한 後, magnetite powder를 投入하였다.

2.3 試驗片 製造

物性 試驗을 위한 試驗片은 熱프레스에서 150°C×60min 架橋反應시켰으며, 規格은 140×120×2mm로 製造하였다. 이러한 操作의 順序를 Fig. 1에 나타냈다.

2.4 Oscillating disk rheometer(ODR)에 依한 加黃特性 試驗^{12,13)}

Monsanto社의 model TM-100을 利用하여 magnetite 變量 配合에 따른 CM-magnetite compounds의

Table 1. Recipe for CM compounds

Compound	(unit : phr)									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Chlorinated polyethylene	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Magnesium oxide	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DOP	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Sulfur	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DEU	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Magnetite	0	30	50	80	100	150	200	300	400	600

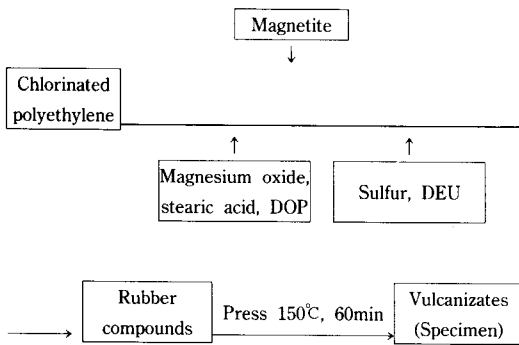


Fig. 1. Preparation of CM-magnetite vulcanizates.

加黃特性을 比較 分析하였다.

2.5 무오니粘度 試驗¹⁴⁾

Monsanto社의 model MV-2000을 使用하였으며, L型의 로우터를 使用하여 粘度를 測定하였다.

2.6 物理的 特性 試驗¹⁵⁾

引張試驗은 Monsanto社의 model Tensometer-10을 使用하여 500mm/min의 引張速度로 引張強度, 伸張率, 引張應力을 測定하였고, 引裂試驗은 50mm/min의 引張速度로 하여 T_R 을 求하였다.

硬度는 Shore-A를 使用하였으며, 比重은 Toyo Seiki社의 Densimeter를 使用하여 測定하였다.

2.7 反撥彈性, 永久壓縮늘음率

Yasuda社의 model을 利用하여 反발탄성과 영구압축늘음을 측정하였다.

2.8 電氣的 特性 試驗

本 實驗에서는 resistance meter(HEWLETT PAC-

KARD社 製品, model 4329A)와 resistivity cell(HEWLETT PACKARD社 製品, model 16008A)를 使用하여 比抵抗(specific resistance)을 測定하였다.

2.9 表面特性試驗

日本電子社의 model JSM-35F를 使用하여 CM-magnetite compounds의 試料를 液體窒素에 凍結(-196°C)한 後, 破壞하여 破壞된 部分을 scanning electron microscope를 使用하여 分散狀態를 觀察하였다.

III. 結果 및 考察

1. 加黃特性

1.1 Oscillating disk rheometer에 依한 加黃特性

ODR 結果値는 time-torque의 關係로 나타내고 있으며, 加黃溫度에 있어서 一般의인 경우는 150°C를 設定하여 測定하지만 本 實驗에서 使用된 CM은 加黃速度가 比較的 느리기 때문에 加黃特性을 보다 確實히 比較하기 위하여 180°C의 溫度 條件에서 實驗을 하였다. 이렇게 하여 얻어진 cure curve를 Fig. 2, Fig. 3에 나타냈다. magnetite가 混入되지 않은 CM compound는 처음에 緩慢한 上昇曲線을 나타내다가 50분이 經過하면서 平坦曲線을 보여주고 있고, magnetite가 30phr, 50phr, 80phr 混入된 CM compound는 緩慢한 相乘曲線을 보여주고 있다. 이중에서도 magnetite가 80phr 混入된 CM compound는 30 phr 混入된 경우보다 平坦曲線이 짧게 나타나고 있다.

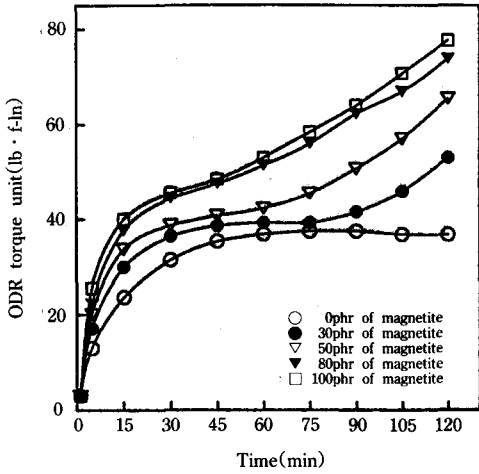


Fig. 2. Oscillating disk rheometer cure curves for CM-compounds, at 180°C.

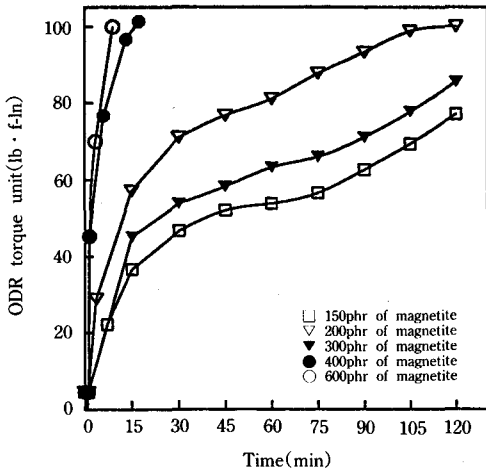


Fig. 3. Oscillating disk rheometer cure curves for CM-compounds, at 180°C.

또한 magnetite가 100phr, 150phr, 200phr, 300phr이 혼입된 CM compounds는 平坦曲線을 나타내지 않고 계속적인 上昇曲線을 나타내고 있고, magnetite가 400phr, 600phr 혼입된 CM-compounds는 magnetite의 含量이 너무 많아 初期에 急速한 加黃曲線을 나타내기 때문에 加黃 그래프 測定을 할 수가 없었다. 即, magnetite가 전혀 혼입되지 않은 CM compounds는 平坦曲線을 나타내고 있지만 magnetite가

含量이 增加함에 따라 平坦曲線은 짧아지다가 急速한 上昇現象을 보여주고 있다.

2. 物理的 特性

2.1 引張強度, 伸張率, 引張應力

Fig. 4, 5, 6에 magnetite 含量에 따른 引張強度, 伸張率, 引張應力의 變化를 나타냈다. Magnetite 含

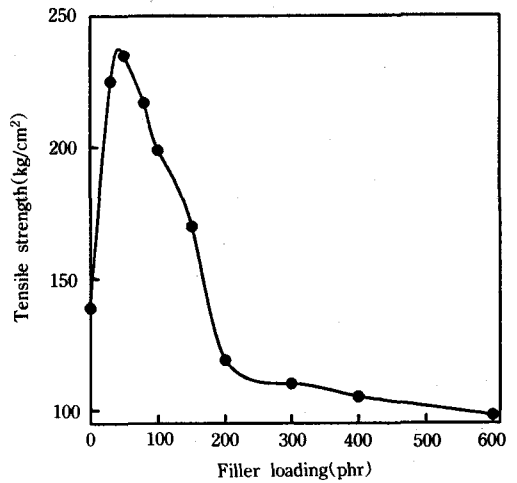


Fig. 4. Tensile strength of CM-magnetite compounds.

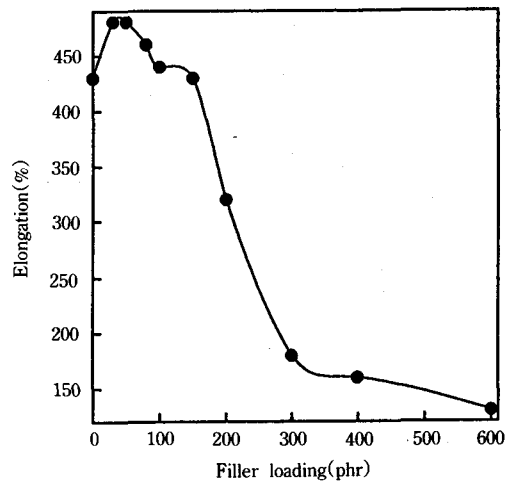


Fig. 5. Elongation of CM-magnetite compounds.

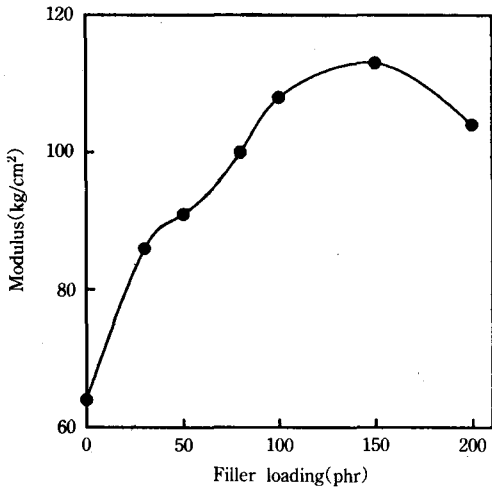


Fig. 6. Modulus of CM-magnetite compounds.

량에 따른 引張特性을 보면 50phr 含有된 CM compound가 最高의 引張強度 即, 235kg/cm², 伸張率 480%를 나타냈다. 이것은 magnetite가 50phr 含有될때 最高로 나타났고, 그 이상 投入하면 引張特性은 점점 떨어짐을 알 수 있다.

Magnetite가 含有되지 않은 compound에 比하여 30~50phr까지 含有된 compound는 補強性을 나타내고 있으나, 150phr 以上 投入된 CM compound에서의 magnetite는 充填劑 役割을 하고 있다고 본다.

Magnetite가 600phr 含有된 CM compound는 引張強度 98kg/cm², 伸張率은 130%로 物性이 많이 떨어지고 있다. 또한 引張應力(M₃₀₀)은 magnetite가 150phr까지는 緩慢한 上昇을 나타내고 있지만 200phr에서는 약간 떨어지고 있다.

本 實驗에서 電氣 傳導性을 向上시키기 위한 面에서는 導電性 充填劑인 magnetite가 最大로 混入되는 것이 좋지만, 混入量이 늘어감에 따라 引張強度, 引張應力 等の 諸般 物性이 떨어지고, 加工性이 떨어지기 때문에 magnetite가 150phr 含有된 CM compound가 比較的 適正하다고 본다.

2.2 引裂強度

Magnetite 含量에 따른 引裂強度 變化를 Fig. 7에

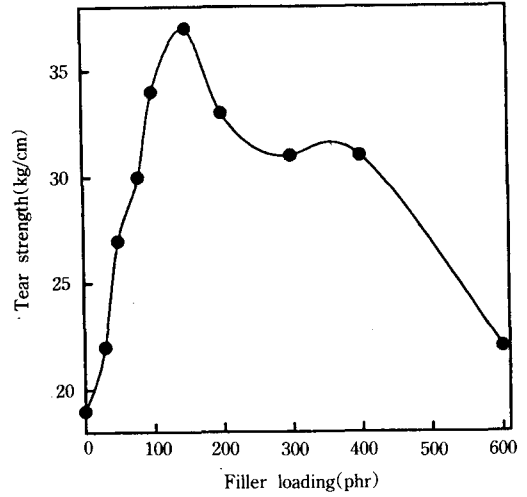


Fig. 7. Tear strength of CM-magnetite compounds.

나타냈다.

Magnetite가 含有되지 않은 CM compound는 引裂強度가 19kg/cm로서 比較적 弱해 龜裂되기 쉽다. magnetite가 30phr에서 150phr까지의 CM compound는 引裂強度가 上昇하고 있으나 그 以上에서는 緩慢하게 떨어지고 있다. 微細한 粉末狀態인 magnetite가 引裂에 弱한 CM에 混入됨에 따라 補強性의 役割을 하고 있다고 본다.

결국 CM compound에 magnetite가 含有됨에 따라 CM 粒子에 magnetite粒子가 混入되어 引裂性을 向上시키고 있다고 생각한다.

3. 電氣的 特性

本 實驗의 比抵抗 값은 Resistance meter와 resistivity cell을 利用하여 板狀試料의 體積固有抵抗 및 表面固有抵抗을 測定하였다.

Magnetite 含量에 따른 比抵抗을 Fig. 8에 나타냈다.

Fig. 8은 239K에서 magnetite 濃度에 따른 比抵抗을 圖示한 것이다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 magnetite의 添加量에 따라서 比抵抗이 變化하고 있다. Fig. 8의 結果에 의하면 充填劑의 濃度가 낮은 試料에서의

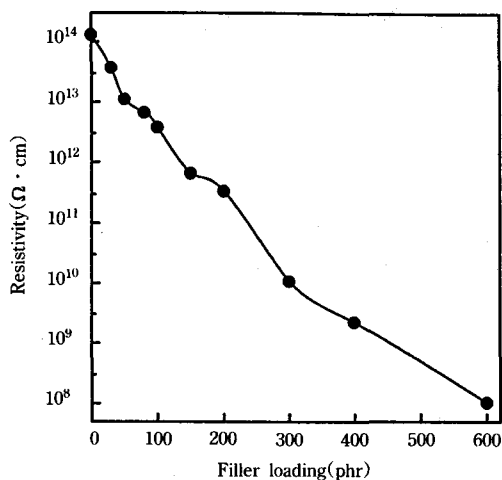


Fig. 8. Electrical resistivity of CM-magnetite compounds.

比抵抗은 매우 크며, 充填劑의 濃度가 增加함에 따라 比抵抗은 減少하고, 充填劑가 많이 含有될수록 比抵抗값은 magnetite에 近似하게 된다. magnetite 含量이 增加함에 따라 比抵抗은 서서히 減少하는 現象을 나타냈으며, 600phr 以上이 되면 比抵抗은 더욱 減少되리라 생각되지만, 고무用 로올러에서 混練作業의 어려움 때문에 더 以上の 投入을 할 수가 없었다.

結論적으로 magnetite의 濃度가 減少할수록 magnetite의 網狀構造가 이루어지기 힘들어지며, 比抵抗은 점차 增大하게 된다. 그러나, magnetite의 濃度가 增加할수록 magnetite 粒子들의 連結로 인한 網狀構造의 形成으로 比抵抗은 점차적으로 減少할 것이다.

CM compound에 對한 magnetite의 添加 限度는 本 實驗에서 600phr이 最高로 나타났다. acetylene black 같은 導電性 carbon에 比해서 比抵抗값은 높게 나타났다고 생각한다. 이렇게 하여 製造된 CM-magnetite의 混合系는 靜電氣 防止用 신발창, 電磁氣 遮蔽材料,¹⁶⁾ 電子 seal, 事務用 器機의 導電性 롤 또는 비디오 테이프와 같이 靜電氣가 多量 發生되는 물에도 適用이 可能하리라 생각하며, 이밖에 magnetite의 強磁性을 利用하여 各種가스켓, 磁氣에 依한 返送 고무시트, 各種 마그네트¹⁷⁾ 등에 適用될 것이다.

Fig. 9, 10에서 測定 電壓에 따른 表面抵抗의 測定 結果를 보여주고 있다. 各各의 그림에서 알 수 있듯이 電壓의 變化에 따른 表面抵抗은 큰 次異가 없는 것을 알 수 있다.

4. 表面特性

Scanning electron microscope를 利用하여 CM-magnetite compounds에서 magnetite의 分散狀態를 確

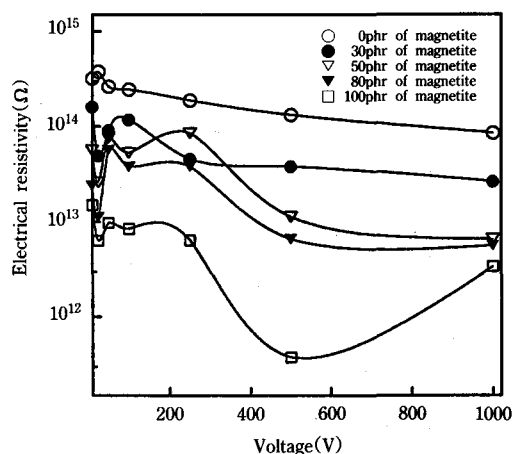


Fig. 9. Electrical resistivity for various voltages of CM-magnetite compounds at 293K.

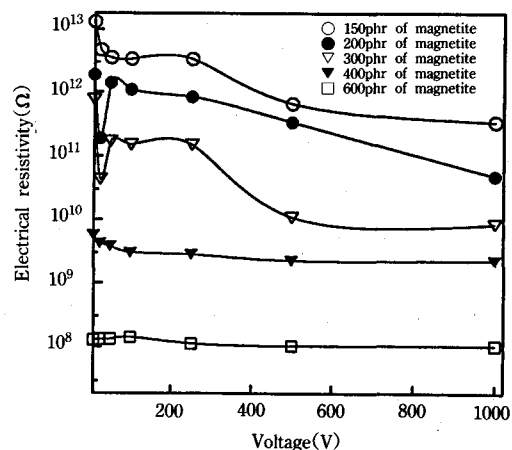


Fig. 10. Electrical resistivity for various voltages of CM-magnetite compounds at 293K.

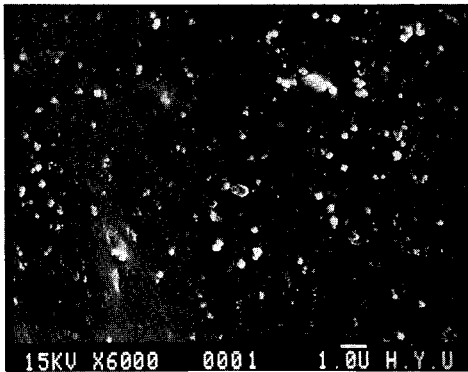


Fig. 11. SEM photograph of 30phr, CM-magnetite vulcanizate.

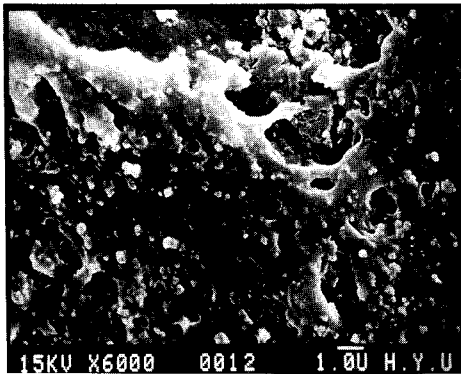


Fig. 12. SEM photograph of 150phr, CM-magnetite vulcanizate.

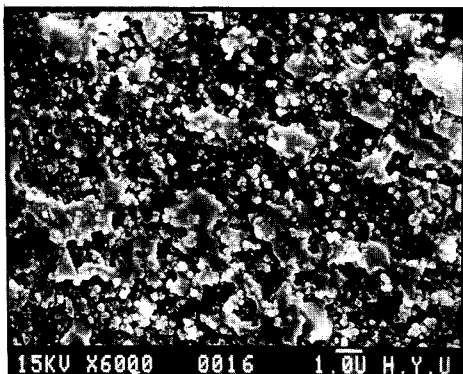


Fig. 13. SEM photograph of 300phr, CM-magnetite vulcanizate.

認하였다. Fig. 11~Fig. 13를 볼 때 Fig. 11은 아주 좋은 分散狀態를 나타냈으나 Fig. 12는 고무 分散되지 않고 CM과 magnetite가 따로 各各 같은 性質을 가진 것끼리 凝集되어 있는 것으로 보인다. Fig. 13은 magnetite가 골고루 分散된 狀態를 보여주고 있다.

全般的으로 볼 때 고무用 로울러에서의 均一한 混練 또한 어렵다는 것을 말해주고 있다. 따라서 混練 作業時 均一한 分散을 할수록 物性이 優秀하다는 것을 알 수가 있다.

V. 結 論

本 研究에서는 絶緣體인 염소화 폴리에틸렌에 强磁性을 갖는 magnetite를 變量 配合하여 各 시료의 magnetite 含量에 따른 加黃特性, 引張特性, 電氣的 特性 및 CM과 magnetite에 對한 morphology를 SEM으로 觀察하였다. 그리고, magnetite가 變量 混入된 CM compound의 加黃特性, 物性變化, 加工性 등을 比較 檢討하여 얻어진 結論은 다음과 같다.

1. Oscillating disk rheometer에 依한 加黃特性 分析 結果, magnetite가 混入되지 않은 CM compounds는 平坦曲線을 나타내고 있으나, magnetite가 含有됨에 따라 平坦曲線이 짧아지고, 2次 上昇曲線이 나타나고 있다.

2. CM compounds에 magnetite의 최대 混入量은 600phr이었다. 그 以上の 混入은 고무用 로울러 表面에 粘着性이 심하여 混練이 不可能하였다. magnetite가 30phr에서 150phr까지 混入된 CM compounds는 補强性의 役割을 하고 있으며, 特히 50phr 混入된 경우는 引張溫度 135kg/cm^2 , 伸張率 480%로 最大値로 나타내고 있다.

3. 고무狀 彈性體는 使用 用途에 따라 硬度가 重要하며, magnetite가 混入되지 않은 CM compounds는 硬度가 59° 이지만, magnetite가 600phr 混入된 CM compounds는 硬度가 98° 로서 에보나이트의 物性を 나타내었고, magnetite가 多量 充填됨에 따라

引張強도와 resilience은 떨어지고 있다.

4. 電氣 傳導도는 溫度, 成形應力, magnetite 配列 등 여러 要因의 影響을 받으며, magnetite가 混入됨에 따라 150phr까지는 比抵抗이 서서히 減少하고 있다.

5. CM에 導電性 充填劑로 使用된 magnetite의 morphology를 SEM으로 觀察한 結果 比較的 良好한 分散을 나타냈다고 본다.

理想으로 CM-magnetite system에서 magnetite 含量에 따른 여러 物性を 比較 檢討한 結果 比抵抗을 減少시키기 위해서는 可能的 많은 導電性 充填劑가 混入될 수 있도록 設計하여야 하며, 한편 이에 따른 物性の 低下가 極小化되어야 한다고 생각한다.

參 考 文 獻

1. D. J. Moon, 韓國고무學會誌, **24**, 11 (1989).
2. N. C. Baik, 韓國고무學會誌, **23**, 308 (1988).
3. 西澤 仁, 日本ゴム協會誌, **46**, 688 (1973).
4. 淺田泰, 日本ゴム協會誌, **59**, 18 (1986).
5. 丹羽利夫, 一色節也, 日本ゴム協會誌, **48**, 409 (1975).
6. 柿澤紀世雄, 日本ゴム協會誌, **58**, 555 (1985).
7. C. H. Jun, PVC-Magnetite系 研究論文 (1986).
8. 樋口秀臣, 合成ゴム加工技術全書, 81 (1972).
9. 高分子改質技術(配合, 加工), 化學工業社, 23 (1985).
10. 基礎고무技術, 韓國고무學會, 59 (1983).
11. C. Wagner and E. Koch, *J. Phys. Chem.*, **B22**, 439 (1936).
12. ASTM D 2084-75, Tentative Method for Measurement of Curing Characteristics with the Oscillating Disk Cure meter.
13. SRIS 3102-1977, Measurement of Curing Characteristics with Cure meter.
14. KSM-6605, 未加黃고무 試驗法.
15. KSM-6518, 加黃고무 試驗法.
16. D. M. Bigg and D. E. Stutz, *Indus. Res. Devel.*, 103 (1979).
17. 福山泰夫, 坦生茂, 林高良, 日本ゴム協會誌, **52**, 87 (1979).