

## NR, NBR 및 EPDM 發泡고무의 製造 研究

金 洪 宣 · 崔 世 永  
清州大學校 理工大學 化學科

### A Study on the Manufacturing of Cellular Rubber Products with NR, NBR and EPDM

Hong-Seon Kim, Sei-Young Choi  
Department of Chemistry, Chongju University, Chongju, Korea

#### ABSTRACT

The Purpose of this dissertation is to study the preparation technique and physical properties of expanded rubber. The respective samples of NR, NBR and the standard compounds of EPDM rubber were prepared by mixing plasticizer DOP and LCR in various ratio. And their vulcanization characteristics, physical properties and foaming states were studied. Vulcanization characteristics were investigated using cure curve that had been obtained from Oscillating Disk Rheometer study, and the microscopic photographs of foaming states were obtained using electron microscope. The vulcanization characteristics of the samples, DOP 30phr and LCR 30phr, were found to be suitable. The tests, like hardness test and resilience, tensile test on the physical properties of each sample showed that plasticizing efficiencies of DOP and LCR were almost the same. Oil resistance test exhibited DOP was better than LCR and compression set test showed LCR was excellent plasticizer. The foaming states of NR, EPDM compounds were uniform, but those of NBR compounds were not uniform. Consequently vulcanization characteristics, physical properties and foaming states of all the samples satisfied the SAE requirements.

#### I. 서 론

발포고무는 기포체가 가지는 경량성, 유연성, 보온성, 촉감 등의 특성<sup>1)</sup> 때문에 우리들의 일상생활에 활용되어 많은 편리함을 주고 있으며, 공업의 발달에 따라 발포체에 대해서 내노화성, 불연성, 내화학약품성,

내유성 등의 특성이 요구되고 있으므로 NR, NBR, EPDM, CR, BR, SBR, 실리콘고무 등의 발포체가 각각의 용도에 맞게 공업적으로 응용되고 있다.

발포고무는 각각의 cell이 상호 연속되어 통기성, 통수성 있는 연속발포고무와 각각의 cell이 상호 연속 없이 독립되어 있는 독립발포고무로 구분하는데, 전자

를 sponge rubber라 부르고, 후자를 expanded rubber라 부르며, 양자를 통칭하여 cellular rubber라 부른다. 또한, 발포고무를 연질발포고무(탄성고무스폰지)와 경질발포고무(에보나이트)로 구별하기도 하고, 기포의 대소에 따라서 대세포, 중세포, 소세포 및 미공성 스폰지로 구별하기도 한다.<sup>2,3)</sup>

발포고무의 일반적인 제조방법<sup>4)</sup>으로는,

첫째, 내림고무로 부터 발포고무를 제조하는 방법(보통법)<sup>5)</sup>

둘째, Latex로 부터 발포고무를 제조하는 방법(foam rubber)

셋째, 액상고무로 부터 발포고무를 제조하는 방법(상온발포, 실란트)

넷째, 분말고무로 부터 발포고무를 제조하는 방법(에보나이트법, 용해법) 등이 있다.

이와같은 방법으로 제조된 발포고무의 용도는 원료고무의 특성에 따라 각각 다르게 응용되고 있는데, 부틸고무발포체는 내노화성, 내오존성의 특성이 있어 자동차의 팩킹에, EPDM 발포체는 내오존성, 내열성, 저온특성 등의 장점이 있어서 자동차부품과 그의 내노화성 발포고무로 이용되며,<sup>6,7)</sup> CR 발포체는 난연성 발포고무이면서도 내유, 내노화성 등의 장점으로 인해 가정용품인 냉장고, 공업용팩킹, 잠수복 등에 사용된다. 그리고, SBR 발포체는 내노화성, 내후성, 내마모성이 NR 발포체 보다 좋으나 탄력성이 떨어지기 때문에 공업용 팩킹 등에 이용되며, 실리콘고무 발포체<sup>8-12)</sup>는 내열 및 내용제성이 좋아 실린더용으로 많이 쓰이고 있다.

본 연구에서 다루게 되는 독립발포고무<sup>13)</sup>는 비교적 최근에 발달하여 대량 생산되고 있으며 기포가 독립되어 있기 때문에 유체를 통과시키는 성질이 없고, 액체의 흡수율도 적으며, 열이나 전기 절연성은 크지만 강성이나 반발탄성은 크지 않다. 한편, 황의 량을 증가 시킴에 따라 독립기포 에보나이트 발포체<sup>14)</sup>도 만들 수 있기 때문에 천연고무 외 각종 합성고무, PVC, 페놀수지 등과 병용하여 여러가지의 에보나이트 발포체를

제조하고 있다. 특히, 니트릴고무 에보나이트 발포체는 내유·내기솔린 float로서 특성이 인정되어 자동차 및 탱크 등에 사용되고 있다. 또한, 독립발포고무는 완충용으로서 기계기구나 팩킹 등에 사용되고, 신발용으로는 구두창, 슬리퍼, 구두안창 등에 사용되며, 반발탄성을 이용하여 운동구, 공업용 발포고무를 등에도 사용된다.<sup>15)</sup>

본 연구에서는 국산 독립발포고무 제품의 생산기술 및 물성을 향상시킬 목적으로 내후성, 내오존성, 내약품성, 내유성 등이 요구되는 공업용 발포체에 사용되는 NR, NBR, EPDM 고무를 사용하여 독립발포고무의 표준배합<sup>16)</sup>을 작성하여 가소제 DOP와 LCR을 변량 배합하였다. 그러나, 가소제의 첨가에 있어서 적정량을 초과하면 가소제가 용제로서 작용하기 때문에 폴리머의 유동성을 지배하여 부여된 형태의 유지가 곤란해지며, 사용중 가소제의 이행, 증발, 추출 등에 의한 손실로 체적수축, 변형, 인장강도 및 경도의 저하, set property의 저하 등으로 품질저하의 문제점이 나타나기 때문에 이를 보완할 목적으로 가공시에는 가소제로서 작용하고, 가황시에는 가소제 상호간에 가교를 일으키는 반응성 가소제로서<sup>17-19)</sup> 고분자재료에 대한 개질제나 혹은 binder 등의 분야에 응용되고 있는<sup>20)</sup> LCR의 사용이 가능 할 것이라고 생각되어 -SCOR-

||  
S

를 작용기로 갖는 LCR을 변량 배합하여 시료를 제조하였다. 이렇게 변량 배합하여 제조한 시료들을 rheometer에 의하여 적정가황시간 및 가교밀도를 검토한 후, 발포제법에 의한 프레스가황을 한 발포고무에 대하여 물리적특성과 발포상태 등을 비교 검토하였다. 특히, 공업용 발포고무의 발달에 따라 우수한 set property가 절실히 요구되고 있기 때문에 분자량이 크고 가소화효율이 좋으며, CR의 우수한 성질 즉, 내열성, 내후성, 내약품성, 접착성, 난연성 등의 특성을 갖고 있는<sup>20)</sup> LCR의 사용에 따라 기대되는 압축영구 줄임율의 특성을 비교 검토하였다.

## II. 실험

### 1. 실험재료 및 시약

- 1) Natural rubber(NR) : Malaysia산 RSS#1
- 2) Acrylonitrile-butadiene rubber(NBR) : 일본 Zeon(주)의 Nippol N-32, Nitrile 함량 : 31%
- 3) Ethylene-propylene-diene-terpolymer(EPDM) : 국내 유공(주)제 Esprene 501A
- 4) Calcium carbonate( $\text{CaCO}_3$ ) : 일본 신도화학공업 제품
- 5) Zinc oxide( $\text{ZnO}$ ) : 국내 한일화학 제품
- 6) High abrasion furnace black(HAF) : 국내 럭 카콘티넨탈카본사 제품
- 7) Stearic acid : 국내 천광유지사 제품
- 8) Sulfur : 일본 관동화학제품
- 9) Process oil : 국내 미창석유 제품 Naphthenic oil #150
- 10) N, N' -dinitroso pentamethylene tetraamine (DPT) : 국내 (주)금양 제품
- 11) Blowing promoter : 국내 (주)금양 제품
- 12) Di-(2-ethylhexyl)phthalate(DOP) : 국내 삼경화학 제품
- 13) Liquid chloroprene rubber(LCR) : 일본 전기화학주식회사 제품 DENKA LCR X-050
- 14) Diphenyl guanidine(D) : 일본 대내신흥화학(Ouchi Sinko)사 제품
- 15) Di-orthotolylguanidine(M) : 일본 대내신흥화학(Ouchi Sinko)사 제품
- 16) Tetramethyl thiuramdisulfide(TT) : 일본 천구화학(Gawaguchi)사 제품

### 2. 실험방법

#### 2.1 배합표

본 실험에 적용한 고무배합은 다음 Table 1과 같다.

#### 2.2 혼련 및 가황

혼련은 지름 8", 길이 22", 회전비 1:1.25의 roll

을 사용하여 혼련하였다. roll 간격은 2.5~3mm로 조정하고, roll 온도는 80°C 이하로하여 고무와 카아본 블랙, 아연화, 스테아르산 등을 혼련하여 마스터배치를 만든 다음, 이것을 고무량 100g이 되게 분해한 후 황과 촉진제, 발포제 및 발포조제 순으로 배합하였다.

이 배합물을 시이트로 뽑아서 48시간 숙성시켰다. 숙성시킨 고무를 적정가황시간 측정용으로 시험편을 만들어 사용하고, 나머지 시이트는 전기가열식 프레스의 온도를 170°C로하여 NR 배합은 7분, NBR 배합은 2분, EPDM 배합은 6분간 가황시켜 각각의 물리 시험을 행하였다.

#### 2.3 시험방법

##### 2.3.1 가황특성 시험

적정가황시간 시험은 다음과 같이 행하였다.<sup>21,22)</sup>

먼저 디스크의 온도를 시험온도까지 올리고 기록계의 펜을 차아트트의 제로 torque선에 맞춘 후 상부 다이스를 열고 시료고무를 디스크 위에 올려놓은 다음 5초 이내에 상부 다이스를 닫는다. 디스크의 진동은 다이스가 닫힌 즉시 또는 1분 이내에 시작하여야 하며, 이때 주의하여야 할 사항은 캐비트 내에 공기의 빈칸이 없도록 하는것이다. 이 조작은 ASTM(American society for testing and materials) D 2084-75와 SRIS(일본 고무협회 표준규격)-3102-1977에 따라서 시험온도 170°C에서 30분간, Rangesel 50으로 하여  $t_{10}$ ,  $t_{90}$ ,  $t_{280}$ , ML(minimum torque), MHF(maximum torque) 등을 측정하였다.

##### 2.3.2 물리적 특성

경도시험<sup>23)</sup>은 스프링식 경도계 "type C"를 사용하였으며, 반발탄성 시험<sup>24)</sup>은 Lüpke식을 채용하여 자유롭게 3번 예비타격한 후에 4번째 반발높이의 수치를 반발 탄성값(%)으로 기록하였다.

인장시험<sup>23-25)</sup>은 아령형 3호 시험편을 사용하여 인장속도를  $500 \pm 25 \text{mm/min}$ 으로 하여 인장강도 및 신장율을 측정하였으며, 내유성시험은 ASTM D 471-77, ASTM D 1056, SAE J 18b에 따라 중량변화시험과

Table 1. Recipe for NR, NBR, EPDM cellular products

(Unit : phr)

Recipe No. Ingredients	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7
NR	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NBR	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-
EPDM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100
CaCO <sub>3</sub>	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	105	105	105	105	105	105	105
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
HAF	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sulfur	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Process oil	30	30	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30	30
DPT	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Blowing promoter	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
D	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TT	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2
M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	3	3	3	3	3
DOP	-	10	20	30	-	-	-	-	10	20	30	-	-	-	-	10	20	30	-	-	-
LCR	-	-	-	-	10	20	30	-	-	-	-	10	20	30	-	-	-	-	10	20	30

치수변화시험을 하였다.<sup>26,27,30)</sup>

또한, 압축영구줄음을 시험<sup>28-30)</sup>은 ASTM D 1056-77에 따라서 하였다.

2.3.3 전자현미경에 의한 발포상태의 비교

배합표에 따른 각각의 발포고무 sample을 채취하여 전자현미경을 이용해 일정한 배율(×100)로 표면의 발포상태를 비교 검토하였다.

III. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Table 1과 같이 NR, NBR, EPDM의 표준배합에 가소제 DOP와 LCR을 각각 변량 배합하여 가황특성, 물리적특성 및 발포상태를 비교 검토하였다.

1. 가황특성

Table 1에 따른 NR, NBR 및 EPDM 배합에 DOP와 LCR을 각각 사용하여 170°C에서 측정된 가

황특성을 Table 2에 나타내었다. NR, NBR 및 EPDM 배합에 있어서 DOP와 LCR의 배합량이 증가할 수록 가황속도가 느려지는 것을 볼 수 있다. 그러나, NR 배합에 DOP를 배합했을 경우에는 그 배합량이 증가할 수록 가황속도가 빨라지는 것을 볼 수 있다. 또한, DOP와 LCR의 배합량이 증가할 수록, 적정가황시간과 scorch time이 느려지는 것을 볼 수 있으며, M<sub>L</sub>과 M<sub>HF</sub>도 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편, 발포고무의 제조에 있어서는 발포에 소요되는 여유시간을 얻기 위해서 scorch time이 길고 곡선형태가 평탄가황일때가 유리하다. 따라서, NR, NBR 및 EPDM 배합 중에서는 비교적 scorch time이 길며, 평탄가황인 R-4와 R-7, N-4와 N-7, E-4와 E-7이 비교적 유리한 배합이라고 생각되며, 각각의 배합에 있어서 가황특성에 미치는 DOP와 LCR의 가소화 효과는 유사하게 나타났다.

**Table 2.** Rheometer cure curve value

Cure curve Value		t <sub>10</sub>	t <sub>90</sub>	t <sub>280</sub>	ML	MHF
Recipe No.						
NR	R-1	1' : 31"	6' : 15"	4' : 44"	2.1	15.4
	R-2	1' : 47"	6' : 44"	4' : 57"	1.7	13.8
	R-3	1' : 59"	6' : 32"	4' : 47"	1.4	11.8
	R-4	2' : 12"	6' : 59"	4' : 33"	1.1	9.8
	R-5	1' : 42"	7' : 27"	5' : 32"	1.4	13.4
	R-6	1' : 50"	7' : 28"	5' : 38"	1.4	11.9
	R-7	1' : 55"	7' : 50"	6' : 08"	1.2	9.6
NBR	N-1	1' : 17"	1' : 45"	0' : 28"	4.3	30.1
	N-2	1' : 28"	1' : 59"	0' : 31"	3.1	22.8
	N-3	1' : 28"	2' : 00"	0' : 32"	2.6	18.8
	N-4	2' : 35"	2' : 11"	0' : 36"	2.1	17.3
	N-5	1' : 14"	1' : 46"	0' : 31"	4.0	22.6
	N-6	1' : 15"	1' : 47"	0' : 33"	3.2	18.3
	N-7	1' : 15"	1' : 49"	0' : 34"	2.6	15.2
EPDM	E-1	1' : 05"	3' : 46"	2' : 41"	3.0	17.7
	E-2	1' : 10"	4' : 14"	3' : 04"	2.7	18.4
	E-3	1' : 15"	4' : 49"	3' : 32"	2.5	16.6
	E-4	2' : 17"	4' : 53"	3' : 38"	2.2	14.9
	E-5	1' : 12"	4' : 42"	3' : 30"	3.0	17.4
	E-6	1' : 17"	4' : 54"	3' : 37"	2.8	14.9
	E-7	1' : 20"	5' : 17"	3' : 57"	2.3	11.7

2. 물리적 특성

2.1 경 도

Fig. 1은 NR, NBR 및 EPDM 발포고무의 표준배합에 의한 제품시료를 만들어 시행한 경도를 나타낸 것이다.

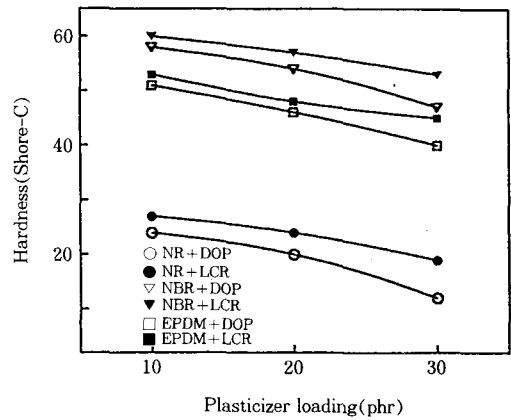
결과적으로 NR, NBR, EPDM 배합에 있어서 전체적인 경도의 분포는 DOP와 LCR의 배합량이 증가할 수록 경도가 감소하는 경향을 나타내며, LCR을 배합할 경우 보다 DOP를 배합할 경우가 더 낮은 경도를 나타내고 있다. 그리고, NR, NBR 및 EPDM 배합중에서 NR 배합이 가장 낮은 경도를 나타내고 있으며, NBR 배합은 가장 높은 경도 분포를 나타내고 있다.

이와같이 가소제의 양이 증가함에 따라 경도가 낮아지는 것을 보면 가소제 분자가 고무중합체의 구성 결합기구를 완화시켜 결정도를 줄이고, 분자상호간의 원활한 소성유동을 촉진시켜 고무 중합체 사슬의 유동성을 높여주는 작용을 하기 때문이라고 생각된다.<sup>31)</sup>

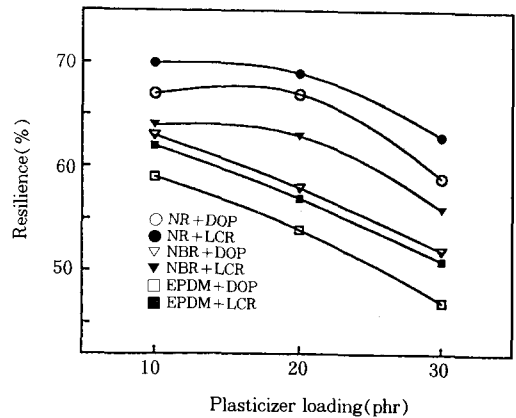
2.2 반발탄성

Fig. 2는 NR, NBR, EPDM 발포고무 배합의 반발탄성 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 2에서 보는 바와같이 NR, NBR, EPDM 배합



**Fig. 1.** Comparison of hardness in NR, NBR and EPDM vulcanizates.



**Fig. 2.** Comparison of resilience in NR, NBR and EPDM vulcanizates.

에 있어서 탄성의 분포는 DOP와 LCR의 배합량이 증가 할 수록 반발탄성이 감소하는 경향을 나타내고 있고, LCR을 배합했을 경우가 DOP를 배합했을 경우 보다 더 높은 반발탄성을 나타내고 있다.

결과적으로 가장 높은 반발탄성을 나타내는 배합은 NR배합이고, 가장 낮은 반발탄성을 나타내는 배합은 EPDM 배합이며, NR, NBR 및 EPDM 배합에 있어서는 LCR을 배합했을 때가 DOP를 배합했을 때 보다 더 높은 반발탄성 효과를 나타내고 있다.

### 2.3 인장특성

Fig. 3, 4에서는 NR, NBR, EPDM 발포고무 배합의 인장강도와 신장율의 시험결과를 나타내었다.

NR, NBR 및 EPDM 배합에서 DOP와 LCR의 배합량이 증가함에 따라 인장강도가 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 3에서 보는 바와같이 전반적인 인장강도의 결과는 NBR 배합이 가장 높고, NR 배합이 가장 낮은 인장강도를 보이고 있다.

그리고, NR, NBR, EPDM 각각의 배합에서 DOP를 배합하였을 경우가 LCR을 배합했을 때 보다는 높은 인장강도를 나타내고 있다.

한편, Fig. 4에서 보는 바와같이 DOP와 LCR의 배

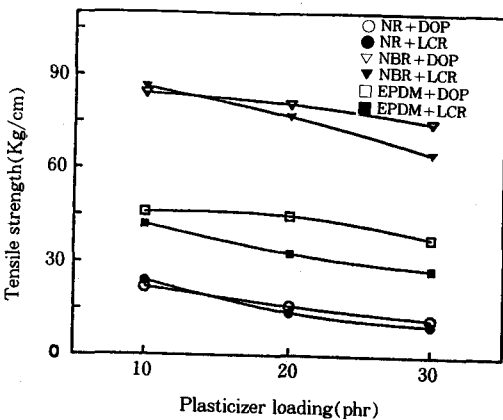


Fig. 3. Comparison of tensile strength in NR, NBR and EPDM vulcanizates.

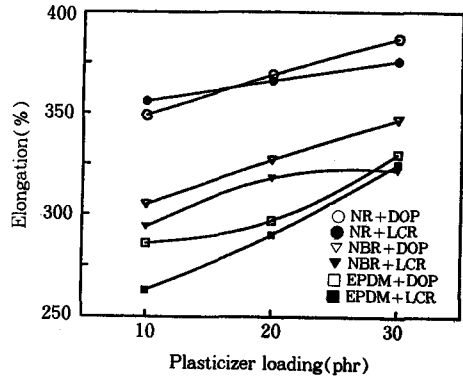


Fig. 4. Comparison of elongation in NR, NBR and EPDM vulcanizates.

합량에 따라서 나타나는 신장율 시험 결과는 다음과 같다.

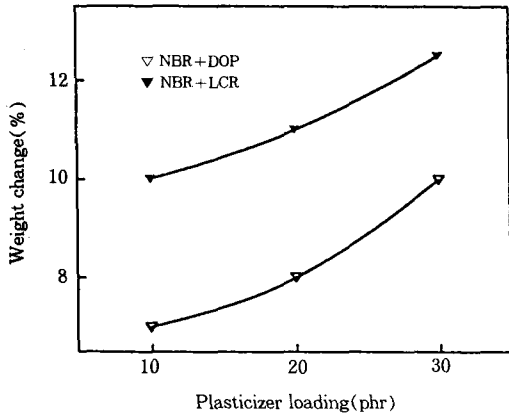
신장율은 NR, NBR 및 EPDM 배합 모두 DOP와 LCR의 배합량이 증가 할 수록 신장율이 서서히 증가 하는 유사한 경향을 보이고 있는데, 이렇게 신장율이 증가하는 것은 가소제가 고무상에 침투하여 고무 중합체 분자간의 2차결합력을 약화시키고 분자가 서로 미끄러져 운동하기 쉽게 하므로서 유동성을 부여하기 때문이라고 생각된다.

결과적으로 가장 높은 신장율을 나타낸것은 NR 배합이고, 가장 낮은 신장율을 나타낸 것은 EPDM 배합으로 인장강도와 신장율에 있어서의 DOP와 LCR의 가소화 효과는 큰 차이가 없는 유사한 효과를 나타내고 있다.

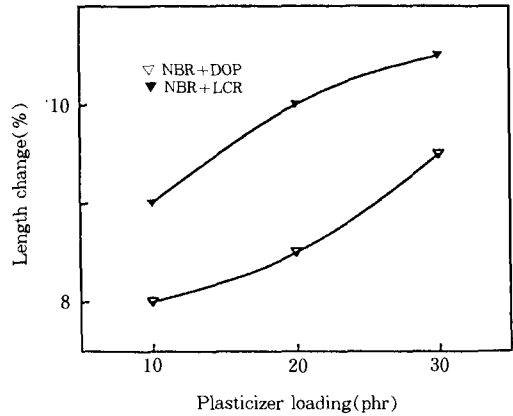
### 2.4 내유성

Fig. 5, 6은 NR, NBR 및 EPDM 배합에 따라 제조한 시료들을 ASTM No. 3 oil 중에서 70°C/22hrs로 노화시켰을때의 중량변화의 치수변화를 나타낸것이다.

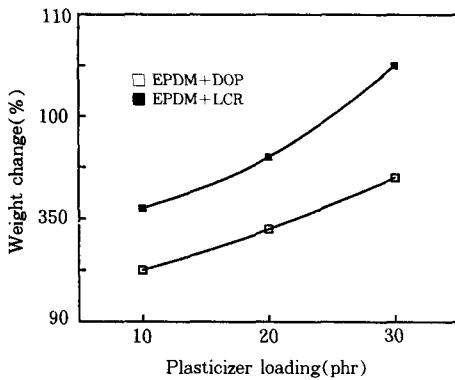
NR은 비내유성고무이기 때문에 내유성시험을 할 수가 없었으며, NBR 배합과 EPDM에 있어서의 중량변화시험은 Fig. 5에서 보는 바와같이 DOP와 LCR의 배합량이 증가 할 수록 중량변화량이 서서히



(a) NBR compound



(a) NBR compound

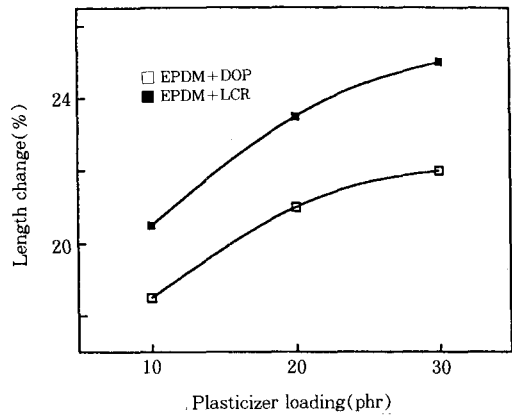


(b) EPDM compound

Fig. 5. Comparison of weight change in NBR and EPDM vulcanizates.

증가하는 경향을 보이고 있다. 또한, Fig. 6에서 보는 바와같이 NBR 배합과 EPDM 배합의 치수변화 시험에 있어서도 가소제의 배합량이 증가 할 수록 치수변화율이 증가하는 경향을 보이고 있다.

이와같은 결과를 종합해 볼 때 중량변화 시험과 치수변화시험에 있어서의 변화율은 전반적으로 NBR 배합이 EPDM 배합보다 적은 변화율을 나타내었으며, NBR 배합 중에서도 DOP를 배합했을때가 LCR을 배합했을때 보다 변화율이 적게 나타나는 결과를 보이고 있다. 이는 분자량이 큰 LCR이 DOP 보다 분



(b) EPDM compound

Fig. 6. Comparison of length change in NBR and EPDM vulcanizates.

자와 상호간의 유동을 높이는 효과가 커서 oil의 침투가 많아져 팽윤되기 때문이다.

### 2.5 압축영구줄음율

Fig. 7은 NR, NBR 및 EPDM 발포고무의 표준배합에 의한 제품시료를 만들어 시행한 50% 압축영구줄음율의 시험결과를 나타낸것이다.

NR, NBR 및 EPDM 배합에서는 DOP의 배합량이 증가 할 수록 압축영구줄음율이 점점 증가하고, LCR을 배합한 경우에는 서서히 감소하는 경향을 보이고

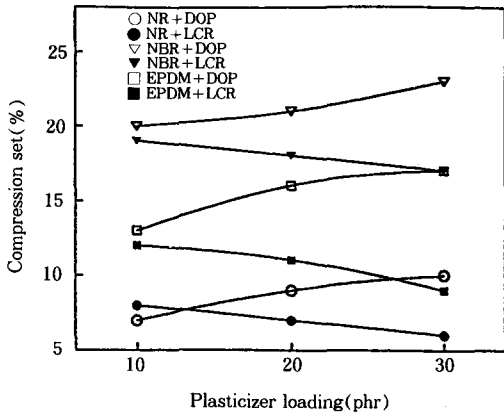
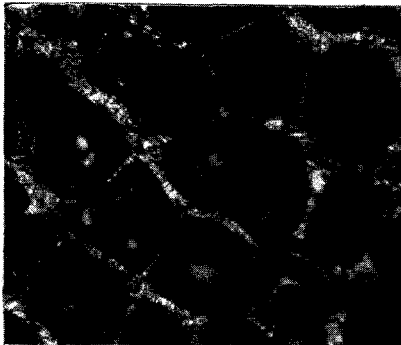


Fig. 7. Comparison of compression set in NR, NBR and EPDM vulcanizates.

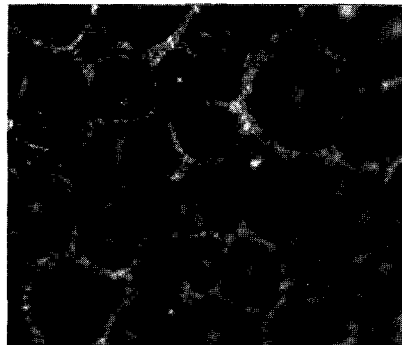
있는데, Fig. 7에서 보는 바와같이 전반적인 압축영구 줄임율의 결과는 NR 배합이 가장 낮은 결과치를 나타내며, EPDM, NBR 배합순으로 결과치가 상승하는 경향을 보이고 있다.

또한, 각각의 배합에 있어서 DOP 보다 LCR이 더 낮은 결과치를 나타내고 있는데, 이와같이 LCR의 배합량이 증가함에 따라서 압축영구줄임율이 감소하는 경향을 보이고 있는것은 LCR이 고무분자에 침투하여 분자간의 인력을 약하게 하고, 고무분자와 분자 사이에 서로 얽히는 것은 방지하는 작용을 하여 가소성을 증가시키는 효과가 크기 때문이라고 생각된다.

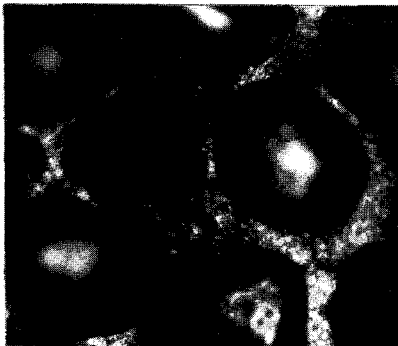
따라서, 우수한 set property를 요구하는 제품에는 LCR이 가장 적합한 가소제라고 생각된다.



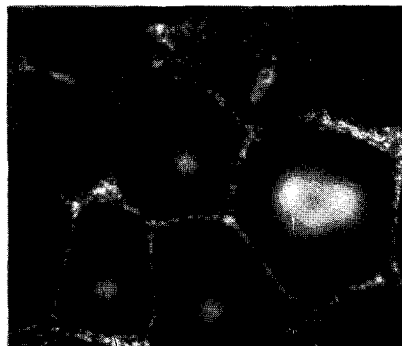
R-1(blank)



R-2(DOP 10phr)



R-3(DOP 20phr)



R-4(DOP 30phr)

Fig. 8. Electron microscope photograph ( $\times 100$ ) of R-1, R-2, R-3 and R-4 vulcanizates.



### 3. 표면특성

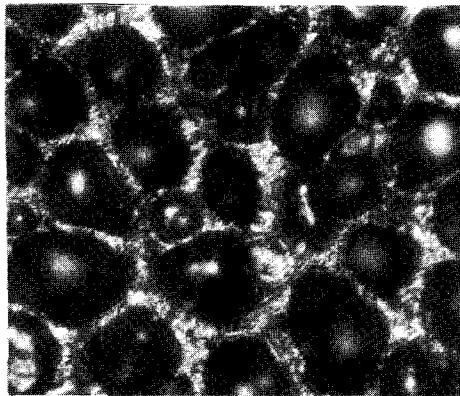
NR, NBR, EPDM 배합에 있어서 가소제 DOP와 LCR을 변량 배합하여 가황시킨 발포고무의 표면을 전자현미경( $\times 100$ )으로 비교 검토하였다.

Fig. 8~Fig. 9에는 NR 배합에 따른 발포고무의 표면을 나타내었다.

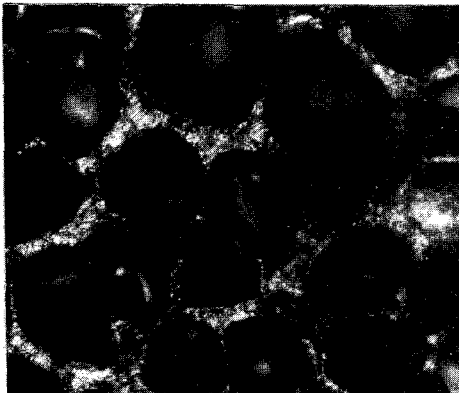
NR 배합에서는 DOP와 LCR의 배합량이 증가 할수록 cell의 크기가 약간씩 커지는 것을 볼 수 있는데, 이는 가소제의 배합량이 증가 할수록 가황개시가 느리고 scorch time이 느려져 발포에 필요한 여유시간이 충분하였기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10~Fig. 11에서 보는 바와같이 NBR 배합에서는 발포상태가 전반적으로 불균일 하였으며, cell의 크기도 전반적으로 작게 나타났다. 이는 발포에 필요한 여유시간으로 생각할 수 있는 scorch time이 너무 짧고 가황개시도 빨라서 충분한 발포가 이루어지지 않았기 때문이라고 생각된다.

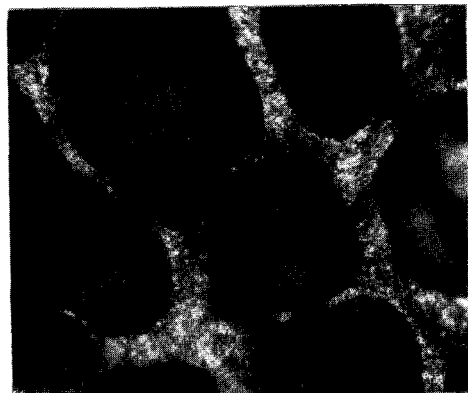
EPDM 배합에 있어서도 NR, NBR 배합과 마찬가지로 DOP와 LCR의 배합량이 증가 할수록 cell의 크기가 커지는 것을 볼 수 있으며, Fig. 12~Fig. 13에서 보는 바와같이 발포상태가 비교적 균일하게 나타났다.



R-5(LCR 10phr)

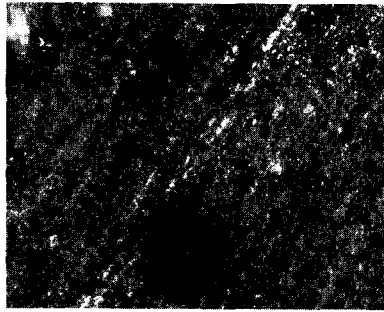


R-6(LCR 20phr)

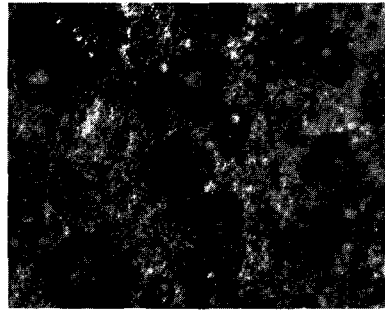


R-7(LCR 30phr)

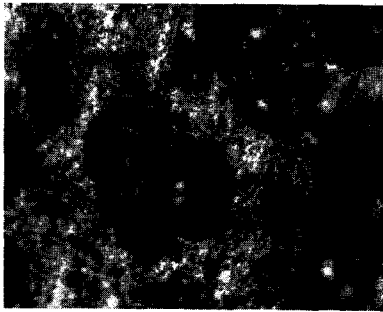
Fig. 9. Electron microscope photograph( $\times 100$ ) of R-5, R-6 and R-7 vulcanizates.



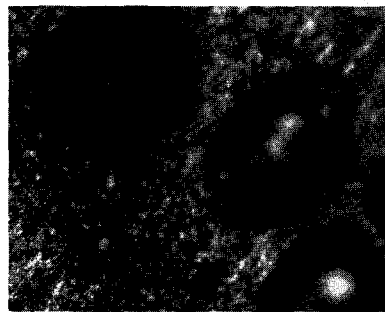
N-1(blank)



N-2(DOP 10phr)

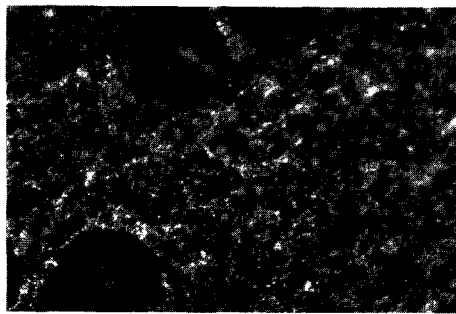


N-3(DOP 20phr)

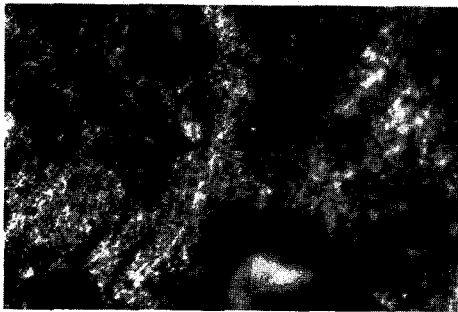


N-4(DOP 30phr)

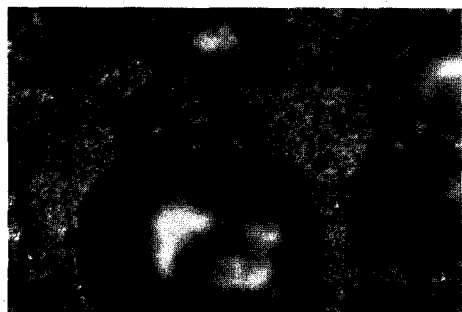
**Fig. 10.** Electron microscope photograph( $\times 100$ ) of N-1, N-2, N-3 and N-4 vulcanizates.



N-5(LCR 10phr)

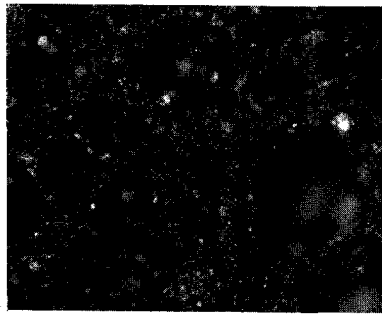


N-6(LCR 20phr)

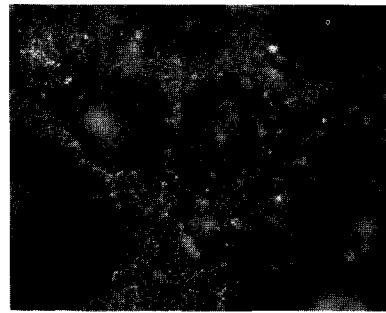


N-7(LCR 30phr)

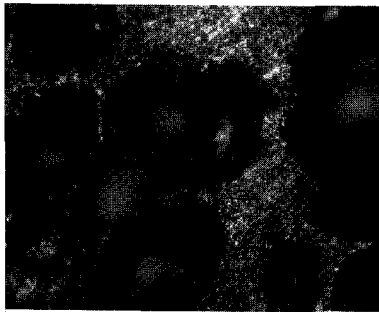
**Fig. 11.** Electron microscope photograph( $\times 100$ ) of N-5, N-6 and N-7 vulcanizates.



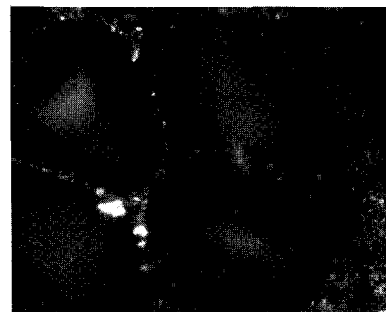
E-1(blank)



E-2(DOP 10phr)

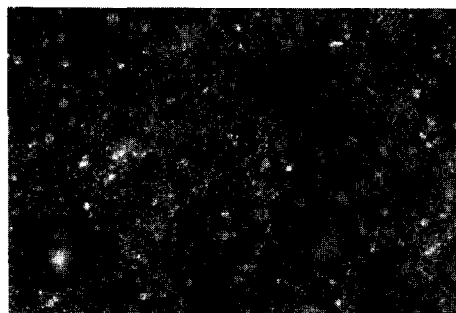


E-3(DOP 20phr)

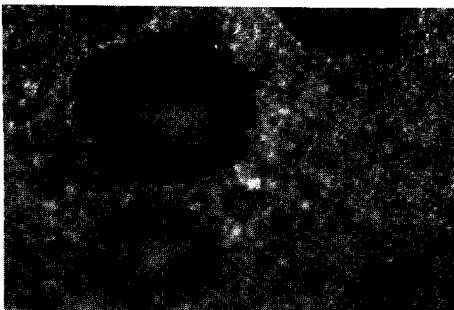


E-4(DOP 30phr)

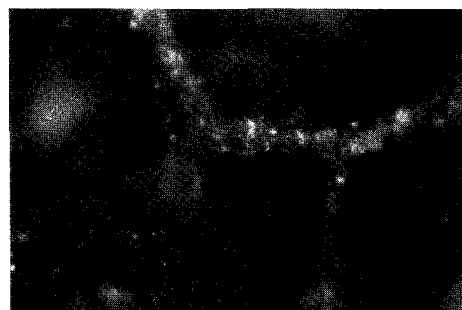
Fig. 12. Electron microscope photograph( $\times 100$ ) of E-1, E-2, E-3 and E-4 vulcanizates.



E-5(LCR 10phr)



E-6(LCR 20phr)



E-7(LCR 30phr)

Fig. 13. Electron microscope photograph( $\times 100$ ) of E-5, E-6 and E-7 vulcanizates.

이와같이 Fig. 8~Fig. 13을 종합해 볼때 NR, NBR, EPDM 배합에 있어서 발포상태에 미치는 가소제 DOP와 LCR의 효과는 그다지 큰 차이가 없는 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 공업용 발포고무의 생산기술 및 물성을 향상시킬 목적으로 NR, NBR, EPDM의 표준배합에 일반 가소제인 DOP와 LCR의 변량배합시 나타나는 발포제품의 물리적 특성과 전자현미경을 이용한 발포상태의 비교 및 rheometer를 사용하여 얻은 가황곡선에 의하여 가황특성을 비교 검토한 결과는 다음과 같다.

1. NR, NBR 및 EPDM 배합에서의 가황특성은 DOP 30phr과 LCR 30phr을 배합하였을 때가 가장 적합하였다.

2. 각각의 배합에 있어서 인장강도, 신장율, 경도, 반발탄성 등의 기본물성시험에 미치는 가소제 DOP와 LCR의 효과는 유사하게 나타나지만, 내유성 시험에서는 DOP가, 압축영구줄음을 시험에서는 LCR이 우수한 가소화 효과를 나타내었다.

3. NR, NBR 및 EPDM 배합의 발포상태에 있어서 NR과 EPDM 배합은 균일한 발포상태를 나타낸 반면, NBR 배합은 전반적으로 불균일하였다. 또한, 각각의 배합에 있어서 가소제의 양이 증가 할 수록 cell이 커지는 경향을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. 前田守一, 日本ゴム協會誌, 48, 473 (1975).
2. 日本ゴム協會編, ゴム工業便覽, 736 (1982).
3. 三平和雄, 大澤直克, 中山晃ら, 高分子化學, 25, 557 (1968).
4. 日本ゴム協會編, ゴム工業便覽, 737 (1982).
5. L. P. Gould, *Rubber Chem. Technol.*, 17, 943

- (1944).
6. EPT Sponge 배합과 성질, *Rubber Age, May.*, 82-90 (1966).
7. EPT for Automotive Sponge, *Rubber World, Aug.*, 67-77 (1964).
8. D. C. Young & C. W. Roush, *Rubber Age, April*, 82 (1967).
9. D. C. Young & C. W. Roush, *Rubber Age, June*, 69 (1967).
10. Silicone Rubber Cures to Sponge Underwater, *Rubber Age, June*, 79 (1965).
11. Silicone의 제조, T. S. Moroney, *Rubber World, June*, 34 (1963).
12. 내열성 Silicone foam, D. E. Weyer, K. R. Hoffmen, *Mod. Plastics* 133-141, 202 (1954).
13. 백남철 외, 한국고무학회, 고무기초기술 Seminar 교재 (1980).
14. Expanded Ebonite, A. Cooper, *Proceedings I. R. I.*, 103 (1961).
15. 日本ゴム協會編, ゴム工業便覽, 741 (1982).
16. 日本日刊工業新聞社編, ゴム工業便覽, ゴム配合データハンドブック, p.58, p.235, p.385 (1987).
17. 古谷正, *テバダigest*, 11, 9, 37 (1959).
18. D. B. Forman, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 8, 738 (1944).
19. L. R. Mayo, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 4, 696 (1950).
20. 日本電氣化學(株), 덴카 LCR Technical Report, Technical Information, 東京.
21. ASTM D2084-75 "Tentative method for Measurement of Curing Characteristics with the Oscilating with the Oscilating Disk Cure Meter".
22. 日本ゴム協會標準規格 "Measurement of Curing Charateristics with Cure Meter" SRIS-3102

- (1977).
23. JIS K 6301-1975 "Physical Testing method for Vulcanized for Expanded Rubber".
  24. KS M 6518-1972 "Physical Testing method for Vulcanized for Expanded Rubber".
  25. 日本ゴム協會標準規格 SRIS-0101-1968 "Physical Testing Method for Vulcanized for Expanded Rubber".
  26. ASTM D 371-77 "Standard Test Method for Rubber Property-Effect of Liquids".
  27. ASTM D 1056 "Physical Testing Method for Sponge Rubber".
  28. ASTM D 1056-77 "Standard Specification for Flexible Cellular Materials-Sponge or Expanded Rubber".
  29. ASTM D 395-78 "Standard Test Methods for Rubber Property-Compression Set".
  30. SAE J 18b "Sponge and Expanded Cellular-Rubber Products".
  31. Plasticizers, Guidebook and Directory, Noyes Data Corp., Park Ridge, N. J., 291 (1971).