

충전제 종류 및 배합비가 클로로프렌고무의 물성에 미치는 영향

김 덕 준, 이 영 관, 최 상 순*, 김 태 호**
성균관대학교 화학공학과, *(주)극동전선 연구소, **성균관대학교 고분자공학과

Effects of Filler Types and Compositions on the Physical Properties of Chloroprene Rubber

Dukjoon Kim, Young Kwan Lee, Sang Soon Choi*, Tae Ho Kim**

Dept. of Chemical Engineering

*Kukdong Research and Development Center, Jincheon, Chungbuk 365-850

**Dept. of Polymer Science & Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon, Kyungki 440-746

ABSTRACT

The effects of filler types and compositions on the final properties such as tensile strength, % elongation, hardness, and specific gravity of chloroprene rubber were investigated. The fillers involved in this investigation were HAF-type carbon black, Mistrion, and white clay. For each filler, the variation of filler compositions gave almost the linear effects on the all properties investigated. For a fixed filler composition, different filler types gave different influential strength on rubber properties. After linearization of experimental data with respect to each filler composition, the simple linear addition of each property with respect to filler compositions was applied to predict the final properties of the filler included rubber systems. For the chloroprene rubber system including the fillers composed of Mistrion(25phr)/HAF(20phr)/clay(35phr), the predicted properties were well in accordance with the experimental results. Similar results were obtained for other additives such as processing oil and accelerator.

I. 서 론

고무제품의 성능은 고무가공시 첨가되는 여러 첨가물에 따라서 커다란 영향을 받는다. 클로로프렌고무(CR)는 케이블 시이스나 호스로 많이 사용되는 고무제품의 기본 성분으로서 내후성, 내열성, 내화성이 좋으며 극성 물질에 잘 접착이 되고 공기와 수분의 투과성이 적은 특성을 가지고 있다^{1,2)}. 그러나 이러한 CR

을 실제 제품으로 응용 할 경우 생산성 향상을 유도하기 위하여 가황촉진제를 가황 직전에 첨가하거나, 전체 고무성능을 보완하기 위하여 충전제, 가공유, 노화방지제 등의 첨가제가 적당량 첨가되어 진다. 한편 이러한 여러 종류의 첨가제들은 각각의 성분이 최종 고무물성에 미치는 영향이 모두 달라, 어떤 특정한 물성을 얻기 위하여 제공되는 성분이 다른 물성치에는 부정적인 영향을 미치는 경우가 많이 있다. 이에 본

연구에서는 클로로프렌 고무에 첨가되는 각종 첨가제가 고무의 여러 기계적 물성에 미치는 효과를 이론과 실험을 통하여 파악하고 최종 고무물성이 이를 첨가제의 종류와 조성에 따라 어떻게 변화하는지 그 거동을 해석해 보고자 하였다.

고무가공에 첨가되는 여러 첨가물 중 몇 가지 충전제는 특히 고무의 기계적 성질(인장강도, 신장율, 유연성 등)에 영향을 크게 미친다. 충전제는 혼합도중에 고무에 첨가되는 물질을 일컫는 것으로서, 충전제가 고무의 특성을 향상시키느냐 혹은 단순히 증량제로 사용되어 지느냐에 따라 강화형과 비강화형으로 나뉘어 진다³⁻⁵⁾. 가장 널리 사용되는 강화형 충전제로는 카본블랙이 있으며 이 밖에도 백점토, 실리카 등이 사용되어지고 있다. 본 연구에서는 HAF형 카본블랙과 백점토 그리고 61%의 SiO₂를 포함하는 Mistron 광물 충전제를 고무충전제의 대상물질로 삼아 이를 충전제의 종류와 배합량이 전체 고무물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 한편 이러한 충전제 외에도 최종제품의 물성에 영향을 미치는 첨가제로서 가공유가 있는데, 가공유는 고무에 첨가되어 항오염성과 색안정성을 강화시키며 고무가공 중 점도를 낮추어 성형을 용이하게 하는 역할을 한다. 또한 본 실험에서는 고분자량이 나프텐계로 구성된 N-2유의 배합량이 고무의 물성에 미치는 효과를 살펴 보았다.

II. 실험

1. 시약

본 실험에서 사용된 S-40V CR은 2-chlorobutadiene을 에멀젼방법에 의하여 중합된 고무재료로서 Tg가 약 -50°C이고 무우니점도(Mooney viscosity, ML₁₊₄)는 48±5이며, 결정화 속도가 매우 느리고 결정화도가 매우 적은 특성을 가지고 있다. S-40V CR을 비롯하여 본 실험에서 사용된 시약의 이름과 그 용도 및 주요 성분을 Table 1에 나타내었으며 여기서 사용된 시약은 재처리를 하지 않고 그대로 사용하였다.

Table 1. Materials code, use and their major components

Material code	Use	Major components
CR(S-40V)	Insulating rubber	Chloroprene rubber
White clay	Filler	SiO ₂ (57%), Al ₂ O ₃ (36.7%)
HAF	Filler	HAF type carbon black
Mistron	Filler	MgO(31%), SiO ₂ (61%)
N-2 oil	Processing oil	Naphthene hydrocarbon
ETU-80	Accelerator	N,N-Ethylenthiourea
TMTM-80	Accelerator	Tetraethylthiuram monosulphide
Kesadol GR	Anti-foaming agent	Graphite
KD-410	Anti-aging agent,	Stearic acid
	dispersing lubricator	Paraffin wax
	Curing agent	PAN
		Antilux 654
		Aflux 42
		Magnesia
ZnO		ZnO(99.4%)

2. 배합 및 시편제조

Table 2와 같은 배합비에 따라 충전제, 가공유, 촉진제 등을 첨가하여 혼합, 가황 후 프레스 가공으로 절연고무시편을 제조하였다. CR의 중량을 100으로 하였을 때 1-4의 시편에서는 백점토의 양을, 5-8의 시편에서는 HAF 카본블랙의 양을, 9-12의 시편에서는 Mistro의 양을 변화시킨 배합을 설정하여 충전제의 종류와 배합량에 따른 기계적 물성을 변화를 살펴보자 하였으며, 6, 13-15의 시편에서는 N-2유의 양을, 6, 16, 17의 시편에서는 반응 촉진제의 양을 변화시킨 배합을 설정함으로써 가공유와 반응 촉진제의 기계적 물성에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 기타 첨가제인 TMTM-80(0.4phr), 케자돌 GR(3phr), KD-410(12phr), 아연화(5phr) 등은 모든 배합과정에서 일정한 양을 첨가하였다.

Table 2와 같은 배합조성(가교 촉진제 제외)을 가진 고무 혼합물을 나이더에서 50-90°C에서 900rpm으로 12분 동안 군일하게 혼합한 후, mill blend를 이용하여 4분 동안 900-1,200rpm으로 가황 촉진제를

Table 2. Rubber formulations

Material code	unit : phr																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
CR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Clay	30	90	120	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HAF	—	—	—	—	15	30	60	90	—	—	—	—	30	30	30	30	30
Mistrion	—	—	—	—	—	—	—	—	25	50	100	100	—	—	—	—	—
N-2 oil	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	15	8	8	8	8
Accelerator	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5	1.5	

투입, 혼련하였다. 혼련된 고무혼합물을 180°C의 온도에서 15분 동안 프레스를 이용하여 150-160Kg/cm²의 압력하에서 가황시켰으며 아래의 여러 물성 측정실험에 요구되는 적당한 크기(인장실험인 경우 15cm × 15cm × 0.2cm)의 고무시편을 제조하였다.

3. 물성측정

인장강도, 신장율, 및 탄성률을 측정하기 위하여 KS M 6518의 4.2.1⁶⁾에 규정한 아령형 3호로 시편을 제작하였으며 KS C 3004의 18호⁷⁾에 규정된 방법에 따라 인장실험을 하였다. 온도 23°C, 습도 50%의 조건하에서 인장시험기(Instron, Series IX Automated Materials Testing System 1.04)를 사용하여 500mm/min의 인장속도로 실험하였다.

시편의 비중은 상온에서 비중병을 이용하여 소수점 세째 자리까지 측정하였으며⁸⁾ 다섯번 실험결과의 평균값으로서 비중을 결정하였다. 시편의 경도는 상온에서 Shore A 경도계를 사용하였으며⁹⁾ 세번의 실험결과의 평균값으로서 그 값을 결정하였다.

III. 결과 및 고찰

각 충전제와 기타 첨가제의 함량비의 변화에 따라 고무 물성에 기초가 되는 인장강도와 신장율, 경도, 비중 등의 변화를 살펴 보았다.

1. 충전제의 종류 및 함량변화에 따른 물성 변화

Fig. 1의 (a), (b), (c), (d)는 각 충전제의 함량 변화에 따라 100, 200, 300% 신장을 및 파단신장을에서의 인장강도와 변화를 살펴본 것이다. HAF 카본블랙(30-90phr), Mistrion(15-100phr), 백점토 증가에 따라 선형적으로 증가하고 있으며 동일한 함량의 충전제를 첨가한 경우 HAF 카본블랙, Mistrion의 충전제 종류 순으로 인장강도의 크기에 많은 영향을 주었다. 충전제 함량 증가에 따른 인장강도 증가율에 가장 큰 영향을 미치는 충전제는 HAF이며 백점토는 함량변화에 따른 인장강도 변화율이 가장 적었다. 파단신장을에서의 인장강도(Fig. 1 (d))의 경우에는 각 충전제 모두 25-30phr의 소량의 충전제를 첨가함으로써 충전제가 첨가되지 않은 고무와 비교하여 파단점에서의 인장강도는 모두 급격한 증가를 가져왔으나 동일한 충전제인 경우 그 이상 함량을 증가하여도 인장강도는 거의 변화가 없게 나타났다. 또한, 같은 양의 충전제를 배합하였을 때 파단신장을에서의 인장강도에 영향을 크게 미치는 충전제 종류는 100, 200, 300% 신장을에서와 마찬가지로 HAF 카본블랙, Mistrion, 백점토 순으로 나타났다.

Fig. 2는 충전제의 함량변화에 따른 파단점에서의 신장을의 변화를 살펴본 것이다. HAF 카본블랙(30-90phr), Mistrion(15-100phr), 백점토(30-

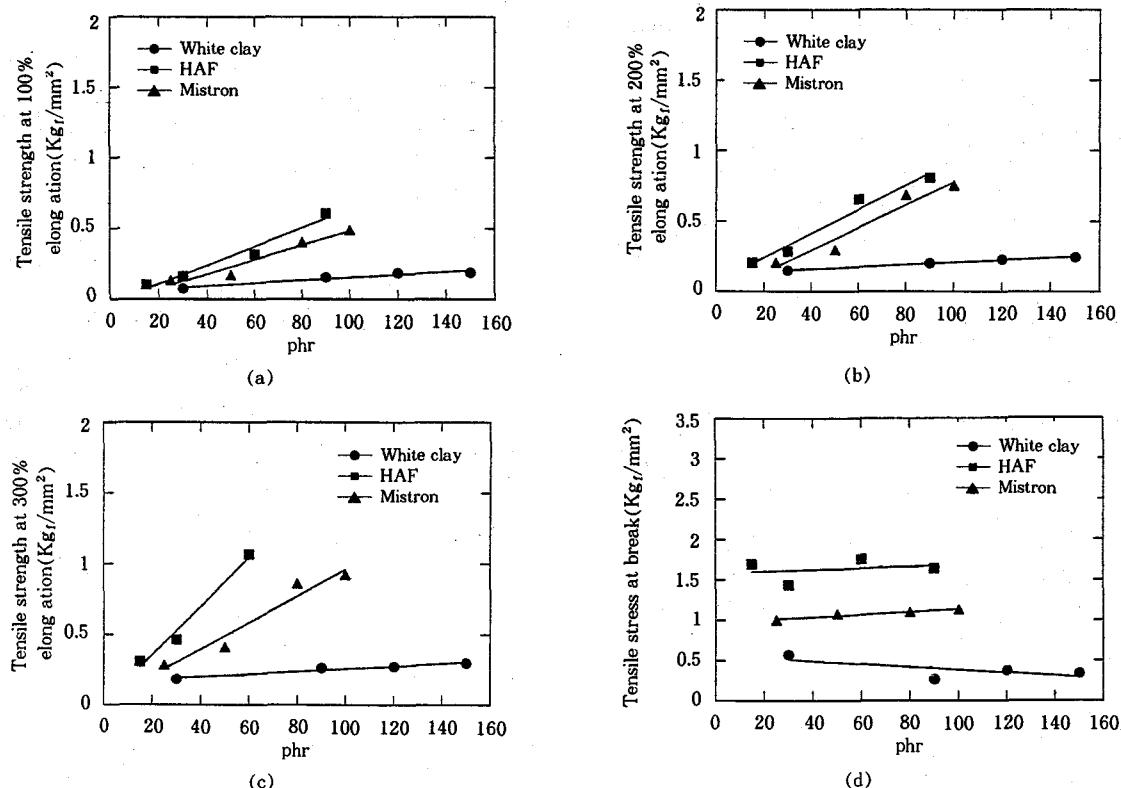


Fig. 1. Tensile strength at (a) 100%, (b) 200%, (c) 300% elongations, and (d) break point, respectively, as a function of filler compositions for varying filler types of white clay, HAF type-carbon black, and Mistrion.

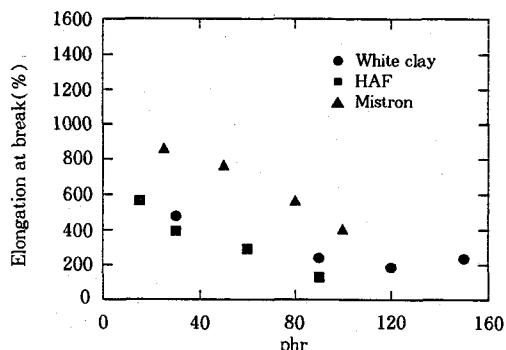


Fig. 2. Elongation at break point as a function of filler compositions for varying filler types of white clay, HAF-type carbon black, and Mistrion.

150phr)의 함량 범위내에서 HAF 카본블랙나 Mistrion의 경우 충전제 함량이 증가함에 따라 파단점에

서의 신장율이 비교적 선형적으로 감소하는 경향을 보여주고 있으나 백점토의 경우에는 배합량이 증가함에 따라 파단신장율이 일정한 감소율을 보이지 않고 그 영향은 배합량의 증가에 따라 감소하고 있음을 알 수 있었다. 또한, 배합량의 증가에 따른 파단신장율 변화에 영향을 크게 미치는 충전제 종류는 HAF 카본블랙, Mistrion, 백점토 순서로 나타났다. 한편 같은 양의 충전제가 첨가되었을 때 실험이 적용된 모두 배합량 범위에서 파단신장율이 가장 크게 나타난 경우는 Mistrion을 첨가하였을 경우이며, 60phr 이하의 충전제 배합량에서는 HAF를 그 이상에서는 백점토를 첨가하였을 때 신장율이 크게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 3은 각 충전제의 함량에 따른 경도의 변화를

살펴본 것이다. HAF 카본블랙(30-90phr), Mistrion(15-100phr), 백점토(30-150phr)의 함량범위내에서 각 충전제함량의 증가에 따라 경도는 선형적으로 증가하였으며, 함량증가에 따른 경도의 증가변화율에 크게 영향을 미치는 충전제 종류는 HAF 카본블랙, Mistrion, 백점토 순으로 나타남을 알 수 있었다. 동일한 충전제 함량하에서 고무경도에 크게 영향을 미치는 충전제 종류는 HAF 카본블랙, Mistrion, 백점토 순으로 나타났다.

Fig. 4는 각 충전제의 함량 변화에 따른 고무비중

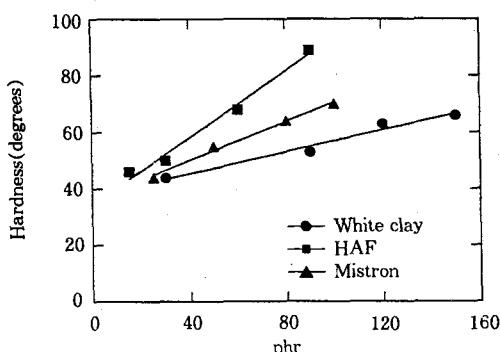


Fig. 3. Shore A hardness as a function of filler compositions for varying filler types of white clay, HAF-type carbon black, and Mistrion.

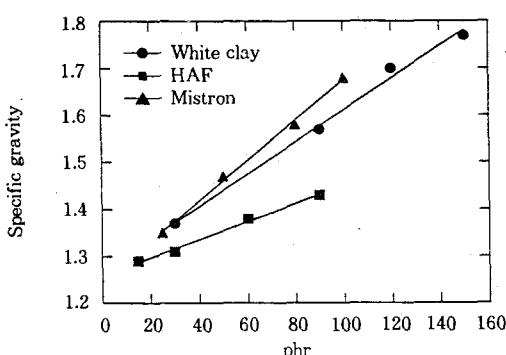


Fig. 4. Shore gravity as a function of filler compositions for varying filler types of white clay, HAF-type carbon black, and Mistrion.

의 변화를 나타내고 있다. HAF 카본블랙(30-90phr), Mistrion(15-100phr), 백점토(30-150phr)의 함량비의 범위내에서 각 충전제 함량비의 증가에 따라 고무비중은 선형적으로 증가하였으며, 함량증가에 따라 비중의 변화율에 가장 큰 영향을 미치는 충전제 종류는 Mistrion, 백점토, HAF 순으로 나타났다. 한편 일정한 함량의 충전제를 첨가할 경우 고무비중이 가장 크게 나타나게 하는 충전제는 Mistrion이며 HAF 카본블랙은 고무비중의 크기에 가장 적은 영향을 미치는 충전제로 밝혀졌다.

2. 가공유 및 반응촉진제의 함량변화에 따른 인장강도 및 파단신장율의 변화

Fig. 5는 N-2 가공유의 함량변화에 따른 100, 200, 300% 및 파단신장율에서의 고무의 인장강도와 파단점에서의 신장율의 변화를 살펴본 것이다. 8-15phr의 N-2 가공유 함량범위내에서 N-2유의 함량 증가에 따라 100, 200, 300% 및 파단신장율에서의 인장강도는 선형적으로 감소 되었으나, 파단점에서의 신장율 변화에는 N-2유의 함량변화가 크게 영향을 미치지 못하고 있음을 알 수 있었다.

경화시간을 일정하게 유지한 채 반응촉진제로 사용되어 지는 ETU의 배합 함량을 변화시켰을 때 경

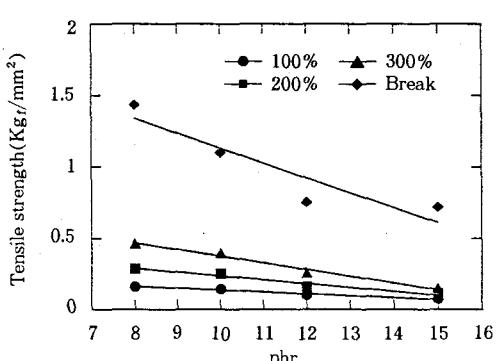


Fig. 5. Tensile strength at 100, 200, 300% elongations, and break point as a function of N-2 oil compositions.

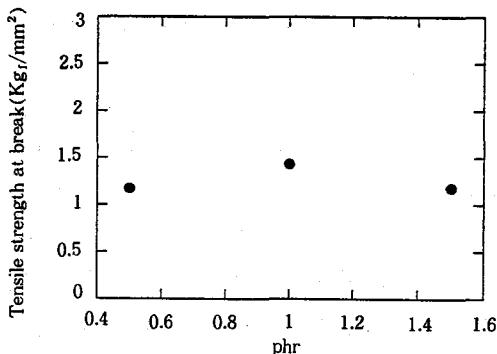


Fig. 6. Thnsile strength at break point as a function of accelerator compositions.

화정도의 차이에 따른 인장강도의 변화는 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 ETU의 함량변화는 전체 인장강도 물성에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났으며, 이로부터 0.5-1.5phr의 함량범위 내에서는 ETU의 함량변화가 고무 경화도에 미치는 영향이 매우 적음을 추측할 수 있었다.

3. 충전제의 배합비에 따른 클로로프렌고무의 물성 예측

Fig. 1-5에서 살펴본 바와 같이 본 연구에서 사용한 충전제들은 각각의 사용범위내에서 함량증가에 따라 여러 물성치에 대부분 선형적인 영향을 미치고 있으며 이로부터 각 충전제 사이에는 아무런 상호인력이 없다는 가정을 추론해낼 수 있다. 이러한 가정하에 본 연구에서 사용된 시스템의 배합비를 가지고 기계적 물성을 예측할 수 있는 방법을 강구해 보았다. 이를 요약해 보면 우선 각 충전제의 함량변화에 따라 측정된 Fig. 1-5와 같은 물성 데이터를 선형화함으로써 각 충전제에 따라 배합량이 각 기계적 물성에 미치는 상관관계를 일차함수의 형태로 나타낼 수 있다. 이러한 선형관계식을 토대로 본 연구에서는 백점토/HAF 카본블랙/Mistrone 충전제 시스템이 a/b/c(phr/phr/phr)의 배합비를 갖는 경우 배합고무의 전체 물성을 예측해 보았는데, 충전제가 첨가된 고무의 최종 물성 Y_{tot} 는 식 (1)과 같이 각

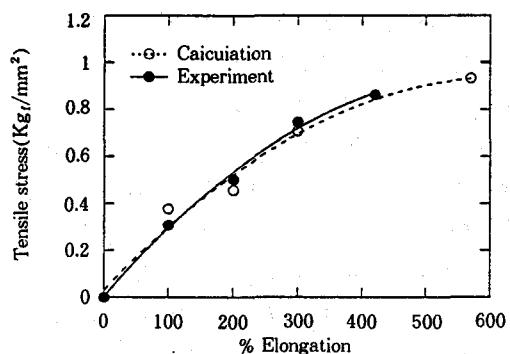


Fig. 7. Experimentally (●) and calculated (○) tensile stress as a function of % elongation for chloroprene rubber systems including filler compositions of Mistrone(25)/HAF(20)/White clay(35).

충전제가 고무에 미치는 정도를 선형화 하여 더해줌으로써 가능하였다.

$$\begin{aligned}
 Y_{tot} = & \frac{\alpha}{\alpha+\beta+\gamma} Y_1 (x=\alpha+\beta+\gamma) \\
 & + \frac{\beta}{\alpha+\beta+\gamma} Y_2 (x=\alpha+\beta+\gamma) \\
 & + \frac{\gamma}{\alpha+\beta+\gamma} Y_3 (x=\alpha+\beta+\gamma) \quad \dots\dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

여기서 α , β , γ 는 백점토(1), HAF 카본블랙(2), Mistrone(3)의 배합량(phr)을 나타내고 있다.

이와 같은 방법으로 백점토/HAF 카본블랙/Mistrone의 배합비가 35/20/25phr인 클로로프렌 고무시스템의 인장강도를 신장율에 따라 측정하고 그 실험결과를 식 (1)과 같은 방법으로 Fig. 1의 실험데이터로부터 예측한 계산결과와 비교해 본 그림표가 Fig. 7이다. 실험결과와 예측결과가 서로 잘 일치함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구는 고무제품에 첨가되는 여러 첨가제 중 특히 고무의 기계적 물성에 영향을 많이 미치는 충

전제의 종류 및 배합비가 고무물성에 어떠한 영향을 미치는지 그 거동을 파악하고 각 충전제와 물성 관계에 대한 기초 자료를 이용하여 충전제가 일정한 배합비로 섞여 있는 경우 전체 고무의 물성을 예측할 수 있는 방법을 제시해 보았다. 본 연구에 사용된 기본 고무는 절연고무로 많이 사용되는 클로로프렌 고무를 사용하였으며 충전제로서는 HAF 카본블랙, 백점토, Mistrone를 사용하였다. 기계적 물성으로서 인장강도 및 신장율, 경도, 비중 등을 충전제와 가공유의 함량을 변화시키면서 측정하여 본 결과 대부분 물성이 각 충전제의 함량변화에 선형적으로 증가 또는 감소함을 알 수 있었으며 이로부터 각 충전제 사이의 상호인력은 무시할 수 있을 정도로 적다는 결론을 추론할 수 있었다. 이러한 가정하에 여러 충전제가 혼합된 고무제품의 최종물성은 각 충전제가 고무의 물성에 미치는 세기를 선형적으로 합산하여 줌으로써 가능하다는 방법을 제시하였으며 이를 실제 배합비를 지닌 고무시스템의 물성실험치와 비교해봄으로써 그 타당성을 검증할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 (주)극동전선의 후원아래 이루어졌음을 밝히며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 현

1. A. N. Gent; "Engineering with Rubber", Chap. 2, Hanser, New York (1992).
2. A. K. Bhowmick, M. M. Hall, and H. A. Benarey; "Rubber Products Manufacturing Technology", Marcel Dekker, Inc., Chap. 18 and 19, New York (1994).
3. J. E. Mark, B Erman, and F. R. Eirich; "Science and Technology of Rubber", 2nd Ed., Chap. 8. Academic Press, New York (1995).
4. K. Nagdi; "Rubber as an Engineering Materials", Chap. 2, Hanser, New York (1993).
5. C. M. Blow and C. Hepburn; "Rubber Technology and Manufacture", 2nd Ed., Chap. 6, Butterworth Science, London (1982).
6. KS M 6518, 가황고무 물리시험방법.
7. KS C 3004, 고무 플라스틱 절연 전선 시험방법.
8. ASTM D 2240-86, Standard Test Method for Rubber Property : Durometer Hardness.
9. KS M 3016, 플라스틱의 밀도 및 비중시험방법.