

## 알루미늄 에칭부산물을 첨가한 CPE 고무재료의 난연성 및 내열성 연구

金景煥 · 李彰燮\*

계명대학교 자연과학대학 화학과  
(2000. 8. 16 접수)

### Study on the Flame Retardation and Thermal Resistance for CPE Rubber Material Added Etching By-product of Aluminum

Kyung Hwan Kim and Chang-Seop Lee\*

Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
(Received August 16, 2000)

**요 약.** 자동차 Oil cooler용 호스를 구성하는 클로로폴리에틸렌(CPE) 고무재료의 내열 및 난연성을 향상시키기 위하여 수산화알루미늄을 내열 및 난연제로 제조한 배합고무의 가황특성, 물리적 성질, 내열성, 난연성을 조사하였으며, 실험결과로부터 고무와 난연제의 최적배합조건을 도출하였다. 고무시편을 제조하는데 사용된 고무재료는 화학적 내식성과 내한성이 우수하면서도 가격이 저렴한 클로로폴리에틸렌 고무를 사용하였으며, 내열 및 난연제로서는 알루미늄 표면 처리과정에서 발생하는 에칭부산물을 분쇄와 침체를 거쳐 가공한 수산화알루미늄을 사용하였고, 분말은 XRD(X-ray diffraction), PSA(Particle Size Analysis), SEM(Scanning Electron Microscopy) 및 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)로 입자의 상, 크기, 분포, 형태 및 성분을 분석한 후 CPI 고무재료와 0-80 phr범위에서 혼련하였다. CPI 배합고무의 경도, 인장강도, 신장율, 인장응력 및 열적특성을 분석한 결과, 고무재료규격을 초과하지 않는 범위 내에서 최대의 내열 및 난연효과를 주는 수산화알루미늄의 첨가량은 40 phr로 나타났으며, 이 배합비에서 클로로폴리에틸렌의 난연성은 3배 향상되었다.

**ABSTRACT.** Aluminum Hydroxide was employed as a thermal retardant and flame retardant for Chloropolyethylene (CPE) rubbery materials which is the construction material of automotive oil cooler hose, and then cure characteristics, physical properties, thermal resistance and flame retardation of compounded rubber were investigated, and optimum mixing conditions of rubber and flame retarding agent were deduced from the experimental results. CPE rubber material which has excellent properties of chemical corrosion resistance and cold resistance and inexpensive in price was used to prepare rubber specimen. The by-product of etching, produced from the process of surface treatment of aluminum was processed to aluminum hydroxide via crushing and purification, which is characterized by XRD, PSA, SEM and ICP-AES techniques in terms of phase, size, distribution, morphology and components of particles and then mixed to CPE rubber materials in the range of 0-80 phr. Hardness, tensile strength, elongation and thermal properties of compounded rubber specimens were tested. The optimum mixing ratio of rubber to additives to give maximum effect on thermal resistance and flame retardation, within the range of tolerable specification for rubber materials, was determined to be 40 phr. The flame retardation of CPE rubber materials was found to be increased by 5 times at this mixing ratio.

## 서 론

오늘날의 고무소재요구는 Blend나 Alloy 등의 기술개발로 내열이나 난연재료, 절연재료, 또는 전기 및 전자 장치에 응용되는 등 여러 산업분야에 널리 사용되고 있다.<sup>1-3</sup> 또한 고무재료는 자동차의 부품을 구성하는 화학재료 중에서 가장 대표적인 것으로서 생산원가가 낮고 또한 고무재료가 가지는 특유의 유연성, 가공성 및 탄성 면에서 많은 장점을 가지고 있는데, 이는 다른 금속재료나 무기재료가 가지지 못하는 기능이라 할 수 있다. 따라서 고무재료는 자동차에서 사용되고있는 대부분의 호스류나 방진, Oil seal 등의 부품 및 타이어를 제조하는데 필수적인 재료로 사용되고있으며, 부품이 장착되는 위치나 작동온도 및 접촉하는 유체의 종류에 따라 내후성, 내열성, 화학적 내식성 및 난연성 등의 특별한 기능성이 요구되고있다.

이러한 자동차의 고무제품들 중에서 많은 부분을 차지하는 호스는 자동차의 여러 부위를 연결하며 각종 유체 및 Gas를 수송하는 역할을 담당하고 있다. 이중 Oil cooler hose는 transmission과 oil cooler를 연결하며, Automatic transmission oil을 수송하므로 호스가 갖춰야 하는 조건으로서 oil leaking이 없어야하며, oil의 화학적 부식성에 견디어야 하고, 온도변화에 대하여 안정한 기본 물성을 유지하여야 하며, 화재 발생시 불에 타지 않는 난연성을 가지고 있으면서도 MS 263-60 고무재료 규격을 만족해야 한다. 지금까지 대부분의 자동차에 사용되어온 Oil cooler 호스의 기본재료는 내열성 및 난연성이 떨어지고 내압성이 부족하며 단가가 비교적 높은 편인 Ethylencacrylate rubber(EAR)를 주로 사용해왔으며, 고무의 기본배합제 이외에는 내열성 및 난연성 확보를 위하여 특별한 기능성 첨가제나 충전제를 사용하지 않았다. 따라서 이와 같은 단점을 개선하기 위하여 현행 호스에서 사용되고있는 고무재료를 기본물성이 더 좋은 고무재료로 대체하고 내열 및 난연재료를 첨가하여 Oil cooler 호스의 성능을 향상시키는 일이 자동차업계에서 관심의 대상이 되어왔다.

고분자물질의 연소는 난연제를 사용함으로써 부분적으로 조절될 수 있다. 이러한 난연제는 화재의 확산을 막거나 지연시키는데 효과적일 수 있으며, 이는 대피 및 상해방지의 기회를 제공해 준다. 연소는 초기에 자유 라디칼과 복사열을 생성하며 일어나는 발열반응이다. 만약 자유 라디칼과 열이 연소에 필요한 에너지를

초과하면 인소가 끝날 때까지 반응속도가 증가하면서 반응이 진행된다. 그러나 공급되는 에너지가 평형을 유지할 수 있는 에너지보다 적다면 연소속도는 감소되어 불은 꺼지게 된다. Lewin 등에 의하면, 고무류의 연소는 열흐름 및 화학작용을 포함하는 복잡한 현상이며, 불꽃 또는 열에 의해 고무가 열분해되어 가연성 기체를 발생하고, 이것이 산소와 결합하여 연소하는 것으로 보고된 바 있다.<sup>4</sup> 그러므로 고무의 연소를 저지시키기 위하여 우선 고무의 열분해를 단절시키는지, 또는 가연성 기체의 발생을 완전히 억제시키거나 산소공급을 단절시켜 연소의 연쇄반응을 차단시켜 줌으로써 방지할 수 있음이 잘 알려져 있다. 따라서 난연제를 사용하는 목적은 열 안정성을 유지하는데 요구되는 임계수준 이하가 되도록 고무에 열 공급을 줄이는 것이며, 고체-기체상의 경계면에서 열 전달, 물질 전달을 제한함과 동시에 연소할 때에 생성되는 자유 라디칼을 제거함으로써 연소확산을 방지하는 것이다.

고무재료에 난연성을 부여하기 위해서는 유·무기질의 첨가제 또는 충전제를 고무에 배합해야한다. 이와 같은 첨가제 또는 충전제로서 무기재료는 금속이나 고분자 재료에 비하여 우수한 내열성과 고온 불성을 가지고 있음에도 불구하고, 잘 깨지는 특성과 제조 시 많은 열량을 필요로 하는 단점 때문에 그동안 고무용 소재 및 부품으로서 광범위하게 사용되지 못하였다.<sup>5</sup>

고무와 같은 탄성체와 충전제간의 상호작용에 관하여 A. E. Blanchard<sup>6</sup>는 그의 연구에서 충전제와 탄성체 사이의 표면에는 광범위한 결합 에너지가 개입되어 있다고 하였고, A. Casale, M. W. Ramney<sup>7</sup> 등은 표면처리 의해 화학적인 상호작용이 주는 단순한 분산효과 외에 충전제 입자표면에 탄성체 그물망 구조에 가교결합을 형성하거나 Coupling되는 효과도 나타나기 때문에, 그물망 구조에 충전제 입자의 공간 배열이 안정화 내지 고정화되어 유동적 성능에 필요한 특성이 발휘된다고 보고하였다. 이와 같이 충전제에 대한 보강성의 규명에는 화학적 측면에서의 연구와 더불어 물리적인 상호작용의 측면에서도 탄성체와 관련하여 많은 연구가 진행 중에 있으며,<sup>8,12</sup> 특히 충전제를 첨가한 기능성 고무 재료의 제조방법과 특성에 관해서 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>11,14</sup>

본 논문에서는 알루미늄 표면처리 시 발생하는 옅칭 부산물을 가공하여 만든 수산화알루미늄을 난연 및 내열성이 취약한 고무재료인 chloropolyethylene(CPI)에

침가하고, 배합한 고무재료의 각종 물성 및 특성의 측정치를 바탕으로 자동차 Oil cooler hose의 구성재료로서 기본 물성과 고무재료 규격에서 벗어나지 않는 범위 내에서 최대한의 내열 및 난연성을 부여할 수 있는 수산화알루미늄의 적정 첨가량 및 적용성을 연구하였다.

### 실 험

본 연구에서는 알루미늄 표면을 알칼리로 에칭처리할 때 발생하는 부산물을 징제하여 제조한 수산화알루미늄을 내열 및 난연제로 CPE 고무재료에 후련하여 자동차 부품용 Oil cooler hose를 제작하는데 구성재료로서 사용하는 배합고무의 기능을 향상시키는데 적합한 조건을 조사하였다. 에칭부산물은 다음과 같은 가공공정을 거쳐서 순도가 높은 수산화알루미늄으로 징제하였으며, 이를 배합량을 달리하면서 CPE 원료고무에 다른 첨가제와 함께 배합하여 고무시편을 만들어 가황특성, 기본 물성, 열적 특성 및 난연성 등을 측정하였다.

**에칭부산물의 가공.** CPE 고무재료의 난연제로서 사용한 수산화알루미늄은 천연재료나 일반시약을 그대로 사용한 것이 아니라, N사의 알루미늄 제품 제조공정에서 알루미늄 표면을 알칼리 에칭할 때 생성된 부산물을 다음과 같은 징제공정을 거쳐 사용하였다. 먼저 수용성 불순물을 제거하기 위하여 증류수로 1차 세척하였으며, 다음으로 물에 녹지않는 유기계 불순물을 제거하기 위하여 ethyl alcohol로 2회 세척하였다. 이 때 물과 알코올의 혼합비율은 70/30으로 하였다. 최종적으로 시료에 남아 있는 ethyl alcohol과 용해된 불순물을 제거하기 위하여 증류수로만 세척하였으며, 이 과정에서 약 1시간동안 2000 rpm으로 급속 교반하였다. 징제공정이 끝난 시료 분체는 120 °C에서 24시간 이상 건조시켜 수분을 제거하였다. Fig. 1에 알루미늄 에칭부산물의 징제공정을 나타내었다.

충전제로 사용할 수산화알루미늄 분말은 ball mill (Young Ji Percision Industry Co., LTD., YJB-10)을 사용하여 시료 분체를 미세한 입자로 분쇄하였다. 먼저 50 g의 분체에 증류수 50 ml를 혼합하여 Slurry를 제조하였으며, Slurry와 분쇄용 볼은 부피비로 1:1이 되도록 하여 60 mmΦ polypropylene 용기에 넣은 후, 130 rpm으로 24시간 습식 ball mill하여 분쇄하였다. 분쇄공정에서 사용한 볼은 4 mmΦ의 zirconia 볼과 2 mmΦ의 zirconia 볼을 1:1로 혼합하여 사용하였다.

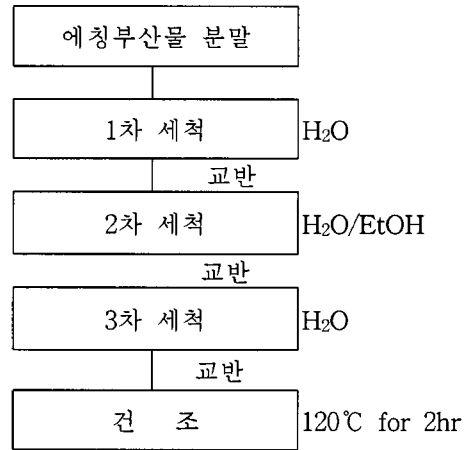


Fig. 1. Washing process of etching by-product.

**에칭부산물의 분석.** 시료분말에 함유된 각종 성분을 조사하기 위하여 징제공정 전후의 시료분말에 대해서 유도결합 플라즈마-원자방출분광계(Jobin Yvon, France)로 분석하였으며, 분체의 상분석은 X-선 회절분광기(Jeol, Japan)로 10°≤2θ≤85°의 범위에서 scanning speed: 5.0 deg min의 조건으로 분석하였다.

분체의 평균 크기 및 입도 분포는 Zeta Masters Version (Malvern Instruments, U.S.A.)을 사용하여 측정하였으며, 주사전자현미경(Jeol, Japan)으로 분말의 형태 및 크기를 확인하였다.

**고무시편의 제조.** 시험용 고무시편을 Oil cooler hose에 사용되는 고무재료와 동일한 성분과 조성으로 만들기 위하여 각종 첨가제를 Table 1에 제시한 비율로 배합하여 제조하였으며 그 배합공정을 Fig. 2에 나타내었다. 각종 재료의 배합은 Test Mixer Roller(Hyun Jin Machinery Co., Korea)를 사용하여 원료고무에 첨가제 및 난연제를 균일하게 혼합하였으며, 재료의 투입순서는 NBR, Al(OH)<sub>3</sub>, 보강제(Carbon black), 가황제(MgO, ZnO, Stearic acid)를 배합하고 oil을 첨가하여 고무를 연화시킨 후, 첨가제(OF-100, M-181, TP-95, CZ, TT)의 순으로 배합하였다. 배합한 고무재료는 고무노화 챔버(천수기전, Model HHS-RAT-01, 한국)에 넣고 160 °C에서 1 시간동안 가교시킨 후 적당한 크기와 모양으로 잘라서 물성 분석에 필요한 시편을 제조하였다.

**가황 특성.** 배합된 고무재료의 가황 특성을 조사하기 위하여 Rheometer(Bravender, Germany)를 사용하여, 가황온도를 190 °C로 설정하고 Maximum Torque, Minimum

Table 1. Recipe of the Al(OH)<sub>3</sub> filled CPE compounds in this study

Ingredients		phr	0	20	40	60	80
CPE	고무재료		100	100	100	100	100
FEF <sup>1)</sup>	보강제		40	40	40	40	40
ZnO	가황촉진조제		5	5	5	5	5
S A <sup>2)</sup>	가황촉진조제		1	1	1	1	1
Al(OH) <sub>3</sub>	내일, 난연제		0	20	40	60	80
TP-95 <sup>3)</sup>	가소제		10	10	10	10	10
CZ <sup>4)</sup>	가황촉진제		2	2	2	2	2
TT <sup>5)</sup>	가황촉진제		1	1	1	1	1
S <sup>6)</sup>	가황제		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

<sup>1)</sup>FEF: Fast Extrude Furnace

<sup>2)</sup>S A: Stearic acid

<sup>3)</sup>TP-95: Di-(butoxyethoxy-ethyl) adipate

<sup>4)</sup>CZ: N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfonamide

<sup>5)</sup>TT: Tetramethyl thiuram disulfide. <sup>6)</sup>S: Sulfur

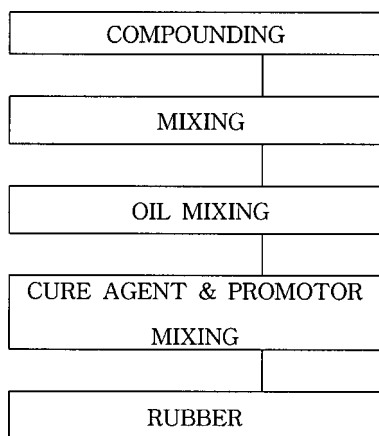


Fig. 2. Preparation process of rubber specimen.

Torque, Ts2, Te90 값들을 측정하였다. 여기서 Ts2는 Scorch time이며, Te90은 가황이 90% 완료되었을 때의 시간을 나타낸다.

**물리적 특성.** 가황고부의 경도 시험은 스포링식 경도계(Kobunshi Keiki Co., LTD, Japan)로 측정하였으며, 인장시험은 KS M 6518(가황고부의 물리 시험방법)<sup>8)</sup>의 따라 INSTRON(Model No. 4302)을 사용하여 인장강도, 신율 및 인장 응력 등을 측정하였다.

**내열성 측정.** 가황고부를 고무노화 시험기(Chunsoo Machinery & Electronic Co., LTD, Korea)에 넣고 내열온도를 160 °C로 설정하여 70시간 방치한 후, 경도,

인장강도, 인장응력, 신장율을 측정하여 기본물성과 비교함으로써 내열성을 평가하였다.

**열분석.** 배합고부의 열무게 분석은 Thermogravimetric Analyzer(Shimadzu Instruments Inc., Japan)로 N<sub>2</sub> 분위기에서 승온 속도는 10 °C min<sup>-1</sup>로 하여 900 °C까지 측정하였으며, 시차주사열량분석은 Differential scanning calorimeter(Shimadzu Instruments Inc., Japan)로 N<sub>2</sub> 분위기에서 수행하였고, 승온 속도는 10 °C min<sup>-1</sup>로 하여 700 °C까지 측정하였다.

**난연성 측정.** 가황고부의 난연성을 시험하기 위하여 난연성 규격으로 널리 알려진 UL(Underwriters Laboratory) 규격<sup>19)</sup>을 기준으로 고무에 섞은 수산화알루미늄의 배합량에 따라 나타나는 연소시간을 측정하였다. 난연관련 UL규정에는 UL44, 62, 83, 94, 114 등이 있으며, 가장 많이 사용되는 UL94에는 UL94HB(Horizontal burning)과 UL94V(Vertical burning) 방법 두 가지가 있는데, 본 연구에서는 UL94V 방법을 적용하였다. 이 방법은 먼저 배합량별로 각각 5개의 시편을 수직으로 두고 시편하단에 10초간 불꽃을 태 후 제거하여 연소하는 시간을 측정하고, 다시 동일 시편에나 2차로 동일한 방법으로 연소시간을 측정한 후에, 전체 시편에 대한 연소시간의 합을 측정한다. 이 때 연소시간과 연소되면서 불꽃과편이나 덩어리가 떨어져 아래의 솥을 연소시키는지 여부에 따라서 등급이 달라진다. UL94V의 난연성 시험규격을 Table 2에 정리하여 나타내었다.

Table 2. Testing method and level of fire resistance

평가 방법	V-0	V-1	V-2
불꽃이나 glowing 이 시편 끝선까지 올라가는 유무	없을 것	없을 것	없을 것
불꽃파편이 떨어져 시편 아래의 솜을 연소시키는 유무	없을 것	없을 것	관계없음
전체 시편의 연소시간 합 (sec)	50 초 이하	250 초 이하	250 초 이하
시편의 연소시간 (sec)	10 초 이하	30 초 이하	30 초 이하
시편의 두번째 연소시간과 glowing 시간의 합	30 초 이하	60 초 이하	60 초 이하

### 결과 및 고찰

**에칭부산물의 XRD 분석.** 정제하지 않은 시료와 정제한 시료를 각각 120°C에서 24시간 건조시킨 후 X-선 회절분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3-4에서 비교하여 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 X선 회절분석 결과 정제하지 않은 시료에서는 수산화알루미늄을 나타내는 특성 봉우리 이외에도 다른 회절봉우리가 매우 복잡하게 나타났으며, 이로부터 여러 종류의

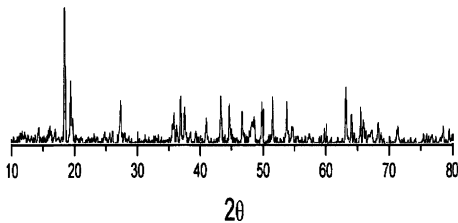


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of etching by-product before washing.

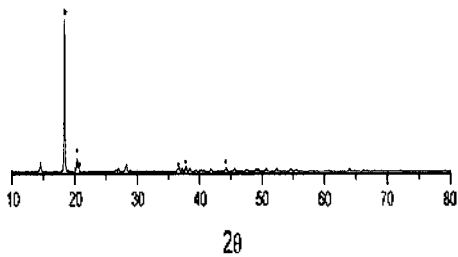


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of etching by-product after washing.

불순물들이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. 반면에 정제한 시료에서는 수산화알루미늄의 특성 봉우리들만 뚜렷하게 나타났으므로, 정제공정에서 시료에 존재하고 있는 불순물들이 대부분 제거되고 시료의 성분은 수산화알루미늄이라는 것을 확인할 수 있었다.

**ICP-AES 분석.** 에칭 부산물을 정제공정에 따라 단계적으로 세척한 후의 결과물에 대한 순도를 조사하기 위하여 유도결합 플라즈마-원자방출 분광법(ICP-AES)으로 시료의 성분을 분석한 결과, X선 회절분석 결과와 같이 3차에 걸친 정제공정에서는 잔여 불순물들이 미량 존재하고 있지만 최종 결과물에서는 대부분의 불순물들이 제거되었음을 확인하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

**입도 분석.** 정제한 에칭 부산물을 CPE 원료고무에 배합할 때 충전제의 입자크기에 따른 고무시료의 난연 효과를 조사하기 위하여 시료 분말을 분쇄한 것과 분쇄하지 않은 것으로 구분하여 평균 입자크기와 입도분포를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 5-6에 나타내었다. 그 림에서 나타난 바와 같이, 분쇄하지 않은 시료의 평균 입자크기는 약 35.45  $\mu\text{m}$ 로서 입도분포는 1-66  $\mu\text{m}$ 이었으며, 분쇄한 것은 평균 입자크기가 약 1.39  $\mu\text{m}$ 로 입도분포는 0.1-10  $\mu\text{m}$ 이었다.

**SEM 분석.** 시료입자의 크기와 형상을 보다 상세히 관찰하기 위하여 SEM 사진을 측정하였으며, 이를 Fig. 7에 나타내었다. SEM에 의해 관찰된 시료입자의 크기는 분쇄된 시료의 경우, 입도 분석결과와 같이 10  $\mu\text{m}$  이하로 나타났으며 형상은 울퉁불퉁한 구형의 다결정 형태에서 수산화알루미늄 단결정의 특징인 침상 형태

Table 3. ICP data of etching by-products in each washing step

Sample	처리조건	Al	Ca	Mg	Fe	Na	Cu	Si
1	1 차세척	88.36	1.125	0.2502	0.0625	7.612	0.0024	2.592
2	2 차세척	94.59	0.134	0.0757	0.3717	4.248	0.0031	0.494
3	3 차세척	99.54	0.354	0.0155	0.0115	0.275	0.0000	0.118

[unit: %]

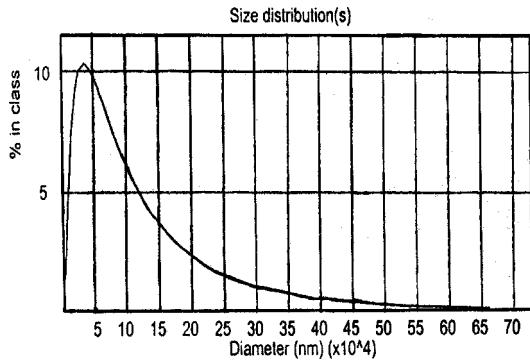


Fig. 5. Particle size distribution of etching by-product before milling.

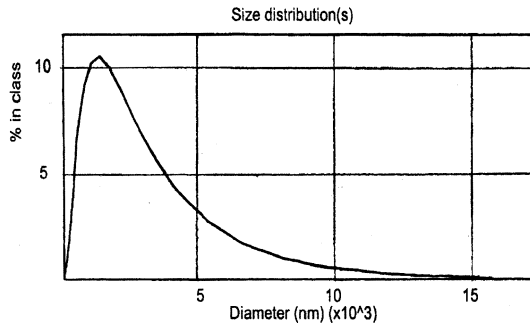


Fig. 6. Particle size distribution of etching by-product after milling.

로 전환되었음을 확인하였다.

**가황 특성.** 배합고부의 유동성을 조사하기 위하여 Rheometer로 가황 특성을 조사하였다. 일반적으로 탄성체의 가교결합은 불 또는 그 이상의 사슬이 서로 접합된 결합을 말한다. 사슬과 접합점 간의 상호작용은 주로 공유결합으로서 이온적 상호작용이나 dipole 간의

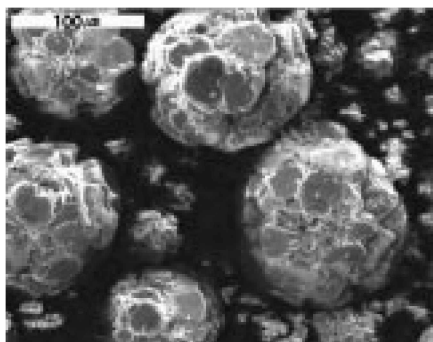
Table 4. Curing characteristics for Al(OH)<sub>3</sub>-filled CPE. Cure temperature, 190 °C

Item \ Phr	0	20	40	60	80
Tmax	28.45	28.42	30.95	31.99	34.01
Tmin	4.03	4.62	4.11	4.32	4.57
Ts2	1.10	1.06	1.03	0.93	0.86
Tc90	3.96	3.51	3.48	2.93	2.81

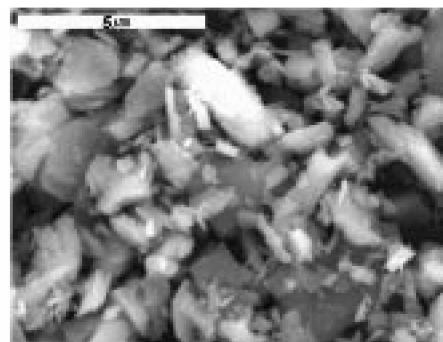
작용, Van der waals 힘과 같은 가역적이고 물리적인 상호작용 등은 가교결합 효과를 더욱 명백하게 하는데, 가교결합된 중합체는 적어도 사슬당 둘 이상의 가교결합을 포함하며 다른 사슬과의 이차원적 또는 삼차원적 망상구조를 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>20</sup> 본 실험에서는 정제된 수산화알루미늄을 CPE 원고고부에 첨가하였을 때 나타나는 가황 특성을 수산화알루미늄의 첨가량에 따라 조사하였으며, T<sub>max</sub>, T<sub>min</sub>, T<sub>s2</sub> 및 T<sub>c90</sub> 값을 Table 4에 정리하였다.

Table 4를 보면 전체적으로 Al(OH)<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 높은 Torque값을 나타내었는데, 이것은 Al(OH)<sub>3</sub>가 고부의 망상구조에 충전되어 보강역할을 하면서 가황이 진행되는 동안 고부의 가교밀도가 증가하여 경도가 상승하기 때문이라 생각된다.

Table 4에 나타난 바와 같이, Al(OH)<sub>3</sub>의 배합량이 증가함에 따라 Scorch time은 점차로 감소하였는데, 이것은 보아 수산화알루미늄 첨가제는 Scorch time에 영향을 주는 것으로 보이며, 이는 수산화알루미늄의 열기성기가 고무분자와 반응하여 가황을 촉진시키는 효과가 있기 때문이라 생각된다. 또한 가황이 종료되는 시간을 나타내는 T<sub>90</sub> 값도 수산화알루미늄의 첨가량에 따라 증가하였는데, 이 결과로 보아 수산화알루미늄을



1)



2)

Fig. 7. SEM photographs of etching by-product, 1) before milling 2) after milling.

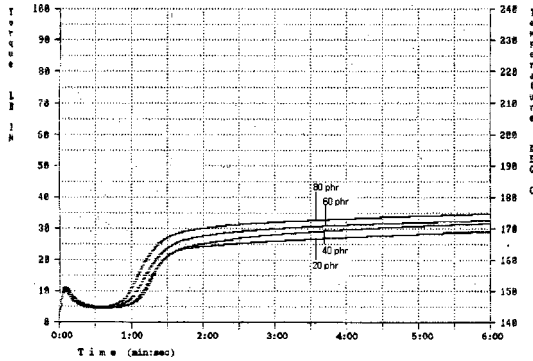


Fig. 8. Curing characteristics for Al(OH)<sub>3</sub>-filled CPE. Curing temperature, 190 °C.

CPE 고무재료에 첨가하면 가황 촉진효과를 볼 수 있음을 알 수 있으며, 본 실험에서는 가황 촉진 효과가 수산화알루미늄의 phr에 비례하는 것으로 나타났다. Jana 와 De<sup>31</sup>의 보고에 의하면 충전제의 배합량에 따라라도 가황속도가 영향을 받는다<sup>31</sup> 하였으며, 본 연구에서도 충전제가 가황시간에 영향을 주고 있음을 확인하였다. Fig. 8에 Al(OH)<sub>3</sub>의 배합량의 변화에 따른 가황곡선의 변화를 나타내었다.

**물리적 성질.** 수산화알루미늄이 첨가된 CPE 고무시편의 기본물성 및 내열시험 후의 물성을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 9-12에 나타내었다. 먼저 고무시편을 노화시험기에 넣고 160 °C에서 70시간 동안 가열한 후, 고무시편의 경도, 인장강도, 신장률 및 인장응력을 측정하였는데, 전체적으로 불 때 내열성 측정결과와 내열시험전의 결과와 비슷하게 나타났다.

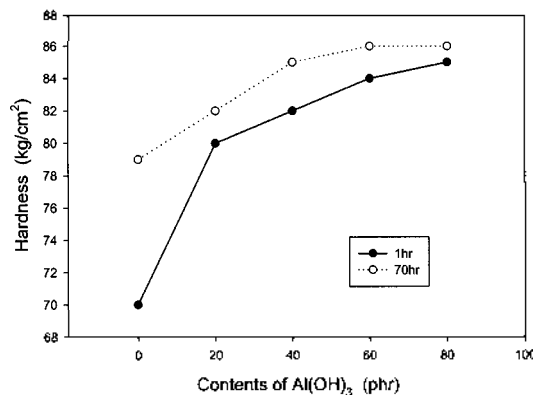


Fig. 9. Hardness of Al(OH)<sub>3</sub>-filled CPE. heating temperature, 160 °C. —●—: curing time, ---○---: aging time.

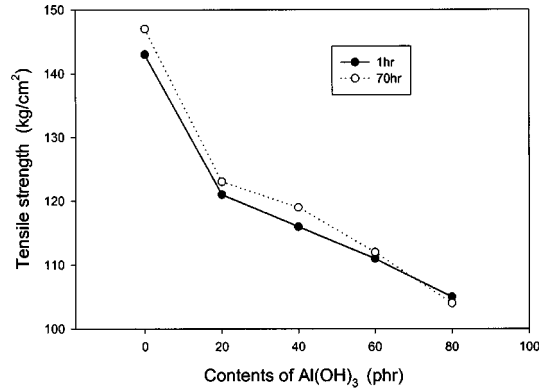


Fig. 10. Tensile strength of Al(OH)<sub>3</sub>-filled CPE. heating temperature, 160 °C. —●—: curing time, ---○---: aging time.

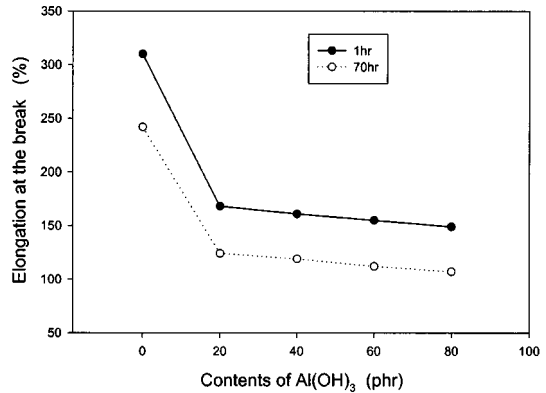


Fig. 11. Elongation at the break of Al(OH)<sub>3</sub>-filled CPE. heating temperature, 160 °C. —●—: curing time, ---○---: aging time.

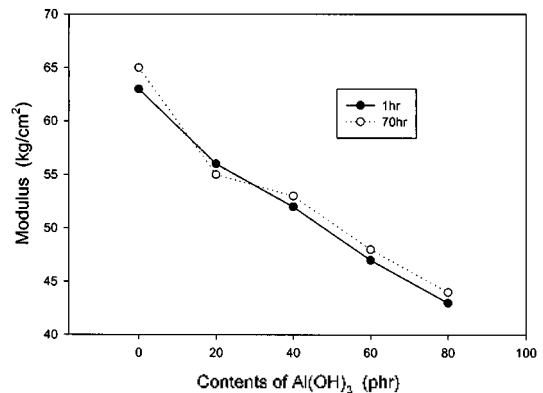


Fig. 12. Modulus of Al(OH)<sub>3</sub>-filled CPE. heating temperature, 160 °C. —●—: curing time, ---○---: aging time.

배합고무의 기본물성을 측정된 결과, 초기값보다 첨가량이 증가할수록 경도가 증가하고 인장강도와 신율

은 감소하였다.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 첨가량이 증가할수록 경도가 증가한다는 것은  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 배합물에 첨가되면서 가황이 진행되는 동안 고무의 무기물질이 고무사슬과 결합력이 부족하여 고무분자 사슬사이로 차들어 가는 형태를 이루며 배합분을 경화시키는 보강제나 충전제의 역할을 한다고 볼 수 있다.

CPE 배합고무의 인장강도는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 첨가량이 증가할수록 인장강도가 감소하였는데, 20 phr 정도가 배합되었을 때 급격히 감소하고 그 이상에서는 완만하게 감소하였다. 이는 첨가제가 고무분자 물질의 사슬구조 내에 충전되어 고무의 경화가 이루어지면서, 인장시 일어나는 분자사슬사이에서 분자의 신축을 방해하므로 인장강도가 감소한다고 생각된다. 인장강도의 감소로 볼 때  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 역할은 보강역할 보다는 충전제의 역할에 더 가깝다고 볼 수 있다.

한편 신장율의 감소는 고무 고유의 특성이  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 첨가로 인해 고무가 에보나이트화 되어감을 보여주고 있는데, 이는 인장강도의 감소로도 확인할 수 있다. 그러나 20-60 phr 범위 내에서의 변화폭은 그렇게 크게 나타나지 않았다.

**열분석 결과.** 원료고무의 온도를 점차 상승시키면 가황되거나 연화된 다음에 탄화되고 마지막으로 재가 되며, 갑자기 열분해가 격심하게 되어 무게가 감소되는 온도를 열분해 온도라고 한다. 열분해 온도는 고무에 따라 달라지지만 대개의 경우 300-450 °C에서 완전히 재가 된다.<sup>22,23</sup> 본 연구에서는 열무게분석(TGA) 및 시차주사열량분석(DSC)을 사용하여 고무의 열분해 개시 온도, 종료 온도 및 고무의 열에 대한 안정성을 분석하였다.

CPE 고무시편에 대한 TGA 분석결과를 Fig. 13에 나타내었으며, DSC 분석결과를 Fig. 14에 나타내었다. TGA thermogram에서 CPE의 감량온도는 250 °C부근에서 시작되고 400 °C에서 급격한 열 무게 감소가 나타났는데, 이것은 고무가 2단계에 걸쳐 열분해되어 탄화되는 과정을 가리킨다.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 첨가된 CPE 고무재료의 경우 TGA thermogram을 보면, 600 °C 이상에서는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 첨가되지 않은 CPE에서 나타났던 중량 감소가 일어나지 않았는데, 이것은  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 고무에 첨가함으로써 열에 대한 안정성이 증가되었다는 사실을 나타낸다.

DSC Thermogram에서도 250 °C에서 나타나는 흡열 봉우리는 고무가 녹는 과정이라는 것을 보여주고 있다. 그러나 온도가 올라갈수록 뚜렷한 변화가 나타나지는

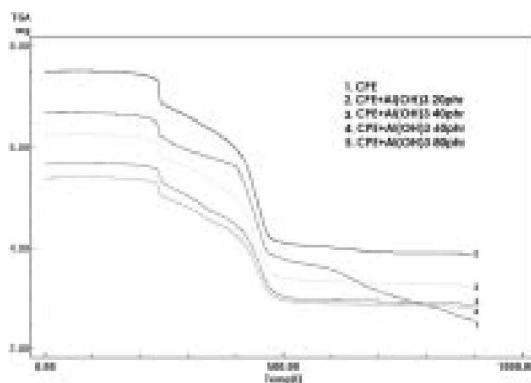


Fig. 13. TGA thermograms of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -filled CPE rubbers with different phr values.

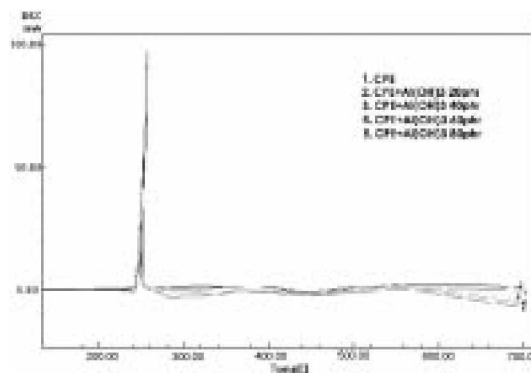


Fig. 14. DSC thermograms of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -filled CPE rubbers with different phr values.

않으며 수산화알루미늄의 첨가량에 따른 변화만 볼 수 있는데, 이것은 CPE가 결정성 고무이기 때문에 가황이 종료되는 온도에서 고무가 이미 결정화되었기 때문이라고 볼 수 있으며, 또한 첨가한 수산화알루미늄이 서서히 산화되어 알루미늄으로 상전이가 일어나는 과정이 반영되었기 때문이라 생각된다. TGA thermogram에서 450 °C에 나타났던 2차 감량온도는 DSC thermogram에서는 상응하는 온도범위에서 완만한 발열곡선으로 나타났다. 한편 TGA thermogram에서 600 °C 이상에서 나타났던 열안정성은 DSC curve에서는 같은 온도범위에서 완만한 발열량의 증가로 나타났으며 발열량은 수산화알루미늄의 첨가량이 증가할수록 증가하였는데, 이는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  상이  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  상으로 전이되는 과정에 의한 것이라 생각된다.

**난연 특성.** 수산화알루미늄의 첨가량에 따른 CPE 배



Table 5. Test results for the fire retardency of  $Al(OH)_3$ -filled CPE rubber material

평가 방법	0	20	40	60	80
불꽃이나 glowing 이 시편 끝선 까지 올라가는 유무	없음	없음	없음	없음	없음
불꽃파편이 떨어져 시편 아래의 촛을 연소시키는 유무	없음	없음	없음	없음	없음
전체 시편의 연소시간 합 (sec)	226	170	86	72	74
시편의 연소시간 (sec)	45	38	17	14	15
시편의 두 번째 연소시간과 glowing 시간의 합	51	42	20	16	19

합고부재료의 난연성을 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. CPE는 고무재료 자체에 염소를 포함하고 있기 때문에 0 phr에서도 어느 정도 자기 소화성을 가지고 있으나, 고무시편에 점화 시 소화될 때까지 소요되는 시편의 연소시간 및 전체시편의 연소시간 합은 각각 45초 및 226초로서 상대적으로 길게 비하여, 첨가량이 40 phr 이상인 고무시편들에 대해서는 연소시간이 급격히 단축되어 난연성이 매우 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 연소로 인한 고무시편의 길이(125-12mm) 변화는  $Al(OH)_3$ 의 첨가량이 상대적으로 적은 0-20 phr에서는 3-5 cm정도 연소되었으며 길이 변화는 1-1.7 cm정도 일어났다. 40-60 phr에서는 1-1.5 cm정도 연소되었지만 길이 변화는 일어나지 않았으며, 60-80 phr에서는 연소자체가 잘 이루어지지 않았으며 길이 변화도 거의 나타나지 않았다. 전체적으로 보아서 수산화알루미늄의 첨가량이 40 phr일 때, CPE 배합고무재료의 경우 연소시간을 기준으로 난연효과가 3배 정도 향상되었다.

## 결 론

알루미늄을 알칼리 에칭할 때 발생하는 부산물을 정제하여 제조한 수산화알루미늄 분말을 내열 및 난연성 첨가제로 사용하여, 자동차 Oil cooler 호스에 사용할 CPE 고무재료의 불성을 측정하고 내열 및 난연성을 향상시키는 방법을 연구하였으며, 실험결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불순물이 나랑 함유된 알루미늄 에칭 부산물을 비교적 간단하고 공해를 유발하지 않는 방법으로 정제하여 순도가 99% 수준의 수산화알루미늄을 얻었으며, 이를 저렴하고 효과적인 내열 및 난연제로서 CPE에 적용할 수 있음을 확인하였다.

2. CPE 배합고무의 기본불성은  $Al(OH)_3$  첨가량이 증가할수록 Torque값과 가류밀도가 증가하는 것으로 나타

났으며, 경도는 증가하고 인장강도와 신율이 감소하였으나, 20-40 phr의 범위에서는 일정한 값을 나타내었다.

3. CPE 배합고무의 열분석 결과 250 °C 및 400 °C에서 열무게감량이 나타났으며,  $Al(OH)_3$ 를 첨가한 경우, 첨가량에 무관하게 600 °C 이상에서 높은 열안정성을 가지는 것으로 나타났다.

4. 난연성에서는 CPE는 CI기에 의한 자기 소화성으로 0-80 phr범위에서 모두 난연성을 보이고 있으나,  $Al(OH)_3$ 가 40 phr 이상 첨가된 범위에서 특히 우수한 난연특성을 나타내었다.

5. 수산화알루미늄 분말의 분체 크기, 입도 분포면에서 다소 차이는 있으나, 알루미늄 에칭부산물의 가공으로 얻어진 수산화알루미늄의 CPE에 대한 최적배합비는 기본불성, 내열성 및 난연성을 고려할 때 고무재료 규격의 범위내에서 40 phr이 가장 적당하였다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지성 계명대학교 지공해사동차부품기술개발센터(CAPT) 및 평화산업 주식회사의 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

- Kim, D. K.; Seoul, S. D.; Sohn, J. E. *J. Korean Ins. of Rubber* **1987**, *22*, 324.
- Moon, D. J.; Kim, D. K.; Seoul, S. D. *J. Korean Ins. of Rubber* **1989**, *24*, 11.
- Lee, J. U.; Kim, W. K.; Kim, B. H. *J. Korean Ins. of Rubber* **1986**, *21*, 121.
- Lewin, M.; Atlas S. M.; Pearce, E. M. *Flame Retardant Polymeric Materials*; Plenum Press: Oxford, U. K., 1975; Vol. I, p 19.
- Cho, W. J. *Elastomer* **1995**, *30*, 4.
- Blanchard, A. F. *Rubber J.* **1971**, *153*(2), 44; **1971**, *153*(3/4), 25.

7. Ramney, M. W.; Sollman, K. J.; Pickwell, R. J. *Rubber Chemistry and Technology* **1972**, *45*, 1166.
  8. Ssrille, B.; Watson, A. A. *Rubber Chemistry and Technology* **1967**, *40*, 100.
  9. Treloni, L. R. G. *Rubber Chemistry and Technology* **1974**, *47*, 625.
  10. Wood, J. A. *Rubber Chemistry and Technology* **1980**, *53*, 116.
  11. Lorente, M. A.; Mark, J. E. *Rubber Chemistry and Technology* **1980**, *53*, 988.
  12. Medalia, A. I. *Rubber Chemistry and Technology* **1980**, *53*, 437.
  13. Quirk, R. P. *Rubber Chemistry and Technology* **1984**, *57*, 557.
  14. Cesca, S. *et al. Adv. Polym. Sci.* **1979**, *32*, 1.
  15. Barnard, D. *Kausch Gumikunstst* **1982**, *35*, 747.
  16. 신동우; 홍청식 *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.* **1995**, *30*, 4.
  17. 이창집; 김종식; 홍상표; 장경수; 박현호; 김경화; 홍영식 *대한민국 발명특허(출원번호: 10-2000-7644)*.
  18. KS M 6518 (가황고무의 물리 시험방법)
  19. Holden, G.; Legge, N. R.; Quirk, R.; Schroeder, H.F. *Thermoplastic Elastomers*; Hanser-Gardner, 1996; p 135.
  20. Jin, J. Y.; Kim, H. S.; Choi, S. Y. *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.* **1995**, *30*, 1.
  21. Jana, P. B.; De, S. K. *Polym. Comm.* **1991**, *32*, 376.
  22. 설수덕; 최경선 *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.* **1995**, *31*, 3.
  23. Ryou, J. H.; Kim, C. H.; Oh, T. S. *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.* **1996**, *31*, 1.
-