

안전보호용 절연 고무장갑의 제조 및 특성

김 상 기[†] · 김 공 수 · 조 석 형*

충북대학교 화학공학부, *혜전대학 환경신소재계열
(2001년 10월 8일 접수)

Preparation and Properties of Insulating Rubber Gloves for Safety Protection

Sang Ki Kim[†], Kong Soo Kim, and Suk Hyung Cho*

Division of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

*Division of Environment and Hightech Material Science, Hyejeon College, Hongsung-eup 350-800, Korea

(Received October 8, 2001)

요 약 : 내전압 특성과 항균성을 갖는 절연 고무장갑을 제조하기 위해 천연고무 라텍스 (NRL) 와 수분산성 폴리우레탄 (PU) 그리고 4급아민 키토산 (4N-chitosan)을 배합하여 침지법으로 제조하였다. 절연 고무장갑의 기계적인 특성은 폴리우레탄 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였으나 신장율은 저하되었으며, 노화후 인장강도 및 신장율의 잔존율은 폴리우레탄 함량 증가에 따라 증가하였다. 또한, 리칭시간이 증가할수록 내전압 특성이 증가하였으며, 3시간의 리칭시간에서 10000V의 내전압 성능을 나타내었다. 고무장갑에 4N-chitosan을 첨가한 결과 균이 거의 생존하지 않았다.

ABSTRACT : Insulating rubber gloves with antibacterial and withstand voltage properties were prepared by blending the natural rubber latex(NRL), waterborne polyurethane(PU) and 4N-chitosan. Tensile strength of rubber glove increased with increasing amount of PU, and elongation decreased. The property of withstand voltage of rubber gloves improved with increasing leaching time, and the rubber gloves showed insulating capability of 10000V at leaching time of 3 hours. Little bacteria existed after 4N-chitosan was added to rubber gloves.

Keywords : natural rubber latex, insulating rubber glove, polyurethane latex, antibacterial rubber, chitosan.

I. 서 론

우리 나라에서는 각종 산업안전에 대한 규정을 한국산업안전공단에서 관리하고 있으며 산업용 안전보호구에 대해 성능검정을 규정하고 있다. 특히 전기에 의한 감전사고를 방지하기 위한 안전장갑에 대한 규격으로 「보호구 성능검정 규정(안전장갑)」 고시 제2000-15호(2000년 05월 08일)에 규정

하고 있으며 안전장갑의 종류, 형상, 치수, 성능기준 및 시험방법 등을 상세하게 규정하고 있다.

600V 절연 고무장갑은 380V 이하 저압 작업시 감전사고를 방지하기 위해 필수적으로 착용해야만 하는 보호구이다. 이러한 절연 고무장갑은 일본, 영국, 미국 등과 같은 선진국에서 연구개발¹⁻⁶되어 전 세계에 판매되고 있으며 우리나라는 전량 수입하여 사용하고 있다. 현재 국내 고무장갑 생산현황은 가정용 또는 공업용 고무장갑이 대부분이며 일

[†]대표저자(e-mail : rmd@korea.com)

부 수술용 고무장갑이 생산되고 있으나 절연 고무장갑에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

일반적으로 고무장갑은 천연고무 라텍스 (NRL)를 주 재료로 사용하고 있으며 천연고무의 특성을 유지하면서 기계적 특성을 개선하기 위하여 NRL에 비닐계 모노머의 공중합 반응에 의한 연구가 보고되었으며, 메틸메타아크릴레이트가 그라프트 공중합된 라텍스를 블렌딩하여 인장강도와 인열강도를 향상시킨 연구가 발표되었다.^{7,8} 한편, dipping에 의한 고무제품의 제조방법에 있어서 제품표면의 점착성을 없애고 미끄럼성을 향상시키기 위한 방법으로 후처리공정에서 corn starch 분말 등을 사용하고 있으나 적용하였을 때 피부알레르기, 습진 등 인체에 많은 부작용을 낳고 있다.⁹ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 할로젠 화합물로 제품표면을 개질하거나 고분자 하이드로겔 용액을 고무제품 표면에 코팅하는 방법 등으로 인체 피부와 접촉면의 점착성을 없애고 미끄럼성을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²

본 연구에서는 NRL을 원료로 하는 절연 고무장갑에 있어서 고무장갑의 내전압 성능을 향상시키면서 기계적 특성이 우수한 최적 배합 처방을 개발하였으며 또한 천연 항균제와의 블렌딩을 통하여 피부와 생체적합성이 우수한 절연 고무장갑을 개발하고 그 특성을 시험하였다.

II. 실험

1. 시약 및 재료

본 연구에 사용한 천연고무 라텍스 (cis-1,4-polyisoprene, $M_w=6 \times 10^5$)는 ISO 2004에 규정된 centrifuged HA 라텍스 (고형분 : 60%)를 사용하였고, 골드유황과 zincoxide (ZnO)는 독일의 BAYER사 제품을 사용하였다. 노화방지제인 Wingstay-L은 GOOD YEAR사 제품을 사용하였고, 숙성 촉진제인 sodium dibutyl dithiocarbamate (TP) 및 zinc diethyl dithiocarbamate (Ez)는 영국의 ANCHOR사 제품을 구입하여 사용하였다. 수분산성 폴리우레탄 (PU)인 U-5035 (고형분 : 35%)와 경화제 CL8w는 강남 폴리텍사의 제품을 그대로 사용하였으며, 라텍스를 몰드에 형성시키기 위한 응고제로는 calcium chloride (CaCl₂)를 25% 수용액으로 제조하여 사용하였다. 또한 4N-chitosan은 한국 (주)켄바이오제를 구입하여 사용하였다.

2. 고무장갑의 제조

2.1 Compound의 제조 및 숙성

천연고무 라텍스의 물성 향상을 위한 첨가제를 불활을 사용하여 36시간 밀링 후 천연고무 라텍스에 첨가하여 배합하였으며, 그의 배합비율은 Table 1과 같다. PU-1~PU-4는 수분산성 폴리우레탄을 블렌드한 것이고 PU-5~PU-7은 4N-키토산을 첨가

Table 1. Formulation of the Compound

(Unit : phr)

Compound	PU-0	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6	PU-7
NRL	100							
PU Emulsion	0	5	10	15	20	10		
CL8w	0	0.15	0.3	0.45	0.6	0.3		
4N-Chitosan	0					0.01	0.05	0.1
sulphur	1.0							
Wingstay-L	3.2							
Zinc diethyl dithiocarbamate(Ez)	0.8							
Sodium dibutyl dithiocarbamate(TP)	0.5							
Zinc oxide(ZnO)	0.5							

하여 배합한 것이다. 배합 후 일정기간 숙성시켜 시편을 제조하였다.

숙성공정은 제조된 compound를 1단계로 항온조에서 온도를 서서히 승온하기 시작하여 40℃에서 90분간 유지하였고, 2단계로 35℃로 120분간 냉각 후, 3단계로 28℃에서 48시간동안 유지시켜 숙성하였다. 제조과정에서는 작업성을 좋게 하기 위하여 pH 11, 점도 15~18cps가 되도록 2% 암모니아수와 증류수를 혼합하여 배합체를 제조하였다.

2.2 고무장갑 성형공정

천연고무 라텍스 조성물에 침지공정 (dipping press)으로 고무장갑을 성형하였으며 성형공정은 2단계로 이루어졌다.

먼저 몰드를 응고제 용액에 침지하여 몰드 표면에 균일하게 도포시키고, 60℃에서 건조시켜 응고제 막이 형성되도록 하였다. 응고제 막이 형성된 몰드를 compound에 3분간 1차 침지하여 일정 두께를 형성시켰으며, 60℃에서 3분간 건조 후 응고제 처리를 실시하였다. 응고제를 60℃에서 3분간 건조한 후 compound에 3분간 2차 침지한 다음 자연건조하였다.

표면이 껌화된 시편을 리칭공정 (leaching process)으로서 물에 침적시켜 불순물을 제거하였으며, 가황 후 몰드로부터 분리하여 Figure 1과 같이 고무장갑을 제조하였다.

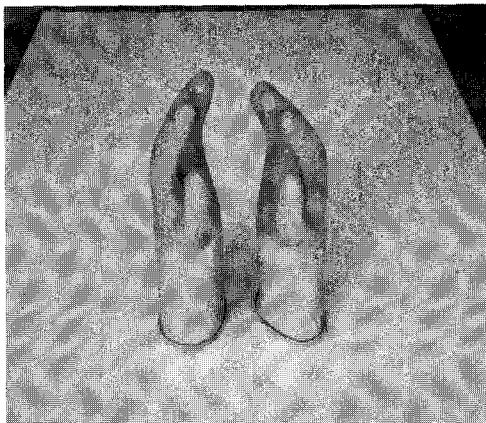


Figure 1. Insulating rubber gloves.

3. 고무장갑의 특성 시험

3.1 기계적 특성

시료는 장갑으로부터 평형부분의 너비가 5 mm, 길이가 20 mm인 시편을 채취하였다. 시험기는 최대하중의 지지장치를 갖추고 시험편에 대하여 자동적으로 조이는 형태의 그림을 사용하였으며 인장속도는 500 ± 25 mm/min으로 하여 측정하였다.

영구신장 늘임율은 상기 방법에 따라 시험편을 취하고, 표선간의 거리가 120 mm될 때까지 늘어나게 하고 10분간 그 위치에 유지한 후 튀어 오르지 않도록 빠르게 수축시켜 다시 10분 후에 표선간의 거리를 측정하였다.¹³

노화시험은 상기 방법에 따라 시험편을 취하여 온도 70 ± 1 ℃로 연속 96시간 촉진 노화시킨 후 인장강도 및 신장율을 측정하였다.

3.2 고무장갑의 내전압 실험

장갑의 내전압 실험은 각 시료의 리칭 시간에 따라 KS P 8010(절연보호구 · 방구류의 내전압 시험 방법)을 준용하여 다음 방법에 의해 실시하였다.

3.2.1 침수 직후의 내전압

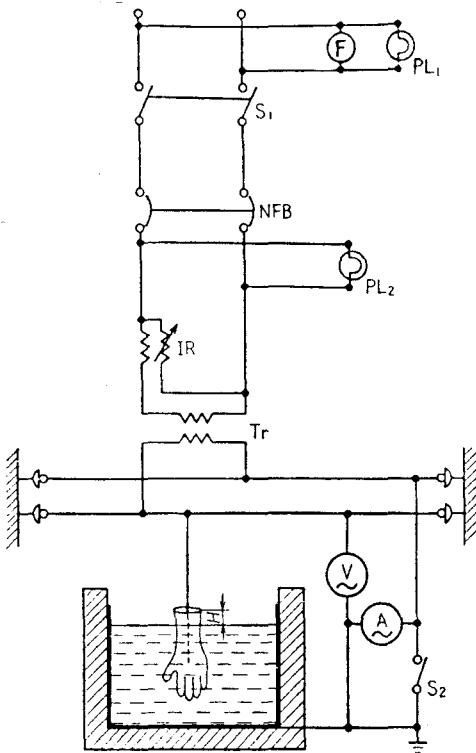
침수 직후의 내전압 시험은 시험시료의 손가락 끝을 아래로 하여 시료의 안과 밖의 수위가 동일하게 되도록 수조에 수직으로 담고 규정시험 전압치의 75%까지 적당한 속도로 상승시키고, 그 이후는 1초간 약 1000V의 비율로 시험전압을 가하여 절연 파괴 없이 1분간 견디는지의 여부를 조사하였다. 이때 전류는 5 mA로 고정하였다.

3.2.2 침수 6시간 후의 내전압

침수 6시간 후의 내전압 시험은 시료의 내외에 물을 채운 후 전압을 가하지 않고 6시간 방치한 후 침수 직후의 내전압 시험에 규정한 방법으로 실시하여 절연파괴없이 1분간 견디는지의 여부를 조사하였다. 이때 전류는 5 mA로 고정하였으며, 내전압 측정장치를 Figure 2에 나타내었다.

3.3 항균실험

장갑의 항균성을 실험하기 위하여 필름밀착법 (FC-TM-20-2001)으로 실시하였다. 접종할 균으로 escherichia coli 배양액 (O.D600 0.804, 1.6×10^5 cells/



- F : 주파수계
- PL₁ : 전원 표시등
- S₁ : 전원 개폐기
- NFB : 회로 차단기
- PL₂ : 표시등
- IR : 유도 전압조정기
- Tr : 시험용 변압기
- V : 전압계
- A : 전류계
- S₂ : 단락 개폐기
- H×2 : 연면 거리

Figure 2. Test device for withstand voltage.

ml)을 준비하였다. 고무장갑에서 채취한 시료 (시료면적: 25 cm²)에 준비된 균액을 0.2 ml씩 점종하여 37°C에서 1~2일간 진탕 배양하여 집락형성능 (CFU)을 계수하였다. 대조구는 4N-키토산을 처리하지 않고 동일한 방법으로 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

천연고무 라텍스에 수분산성 PU 에멀전을 블렌드하여 함량에 따른 시험편을 제조하였으며, 초기

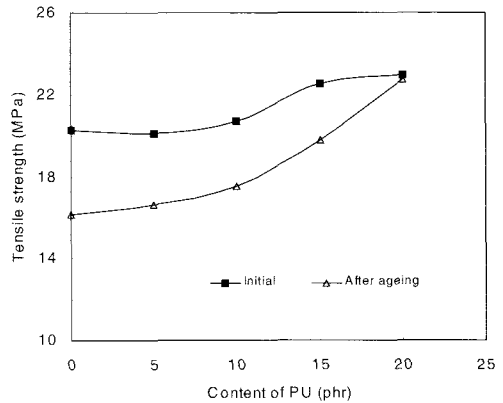


Figure 3. Effect of PU emulsion content on tensile strength of insulating rubber gloves.

인장강도와 노화후의 인장강도 측정결과를 Figure 3에 나타내었다.

PU의 블렌드 비율이 증가함에 따라 인장강도는 증가하였으며, 특히 노화후의 인장강도는 PU 함량이 증가함에 따라 잔존율이 상승하는 것으로 나타났다. 이것은 PU의 내열성이 우수하여 노화 조건에서 안정적인 물성을 그대로 유지하고 있는 것으로 판단된다.

한편, PU 블렌드 라텍스의 신장률 및 노화후 신장률을 비교한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 신장률은 PU의 함량이 증가함에 따라 저하되는 경향을 나타내었는데, 이는 경화제의 함량이 증가하여 PU의 가교결합도가 높아져 hard segment가 증가

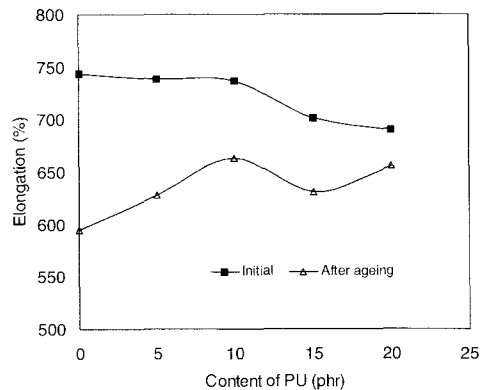


Figure 4. Effect of PU emulsion content on elongation of insulating rubber gloves.

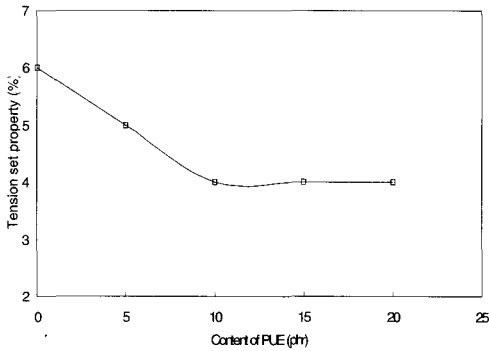


Figure 5. Effect of PU emulsion content on tension set properties of insulating rubber gloves.

하면서 신장율은 저하되는 것으로 판단된다. 그러나 노화후의 신장율은 PU 함량이 증가할수록 상승하여 초기의 신장율에 접근하는 특성을 나타내었는데, 이는 가교된 PU가 열에 안정성을 보임으로서, 노화 조건에서는 물성변화가 미세하게 진행되고 있음을 보여주고 있다.

PU 블렌드 비율에 따른 영구신장 늘음을 측정결과를 Figure 5에 나타내었다. PU 함량이 증가함에 따라 영구신장 늘음율은 낮아지는 경향을 나타내므로서, PU의 결합형태가 초기 형상으로 회복하려는 작용이 강한 것으로 나타났다.

Table 2는 고무장갑의 침수에 의한 내전압 특성 결과를 나타낸 것으로 천연고무 라텍스 및 PU가 블렌드된 고무장갑은 침수 초기에는 우수한 내전압 특성을 나타냈으나 침수 6시간 후의 내전압 특성이 현저히 저하되었다. 이와 같은 현상의 원인을 규명하기 위하여 리칭시간에 따른 내전압을 측정하였으며 6시간 후의 내전압을 측정한 결과는 Figure 6과 같다. 여기에서 보는 바와 같이 리칭시간에 따라 내전압이 증가하는 것을 알 수 있으며, 3시간 이상을 리칭할 경우 내전압이 10000V 이상으로 매우 우수하였다. 이 같은 현상은 라텍스에

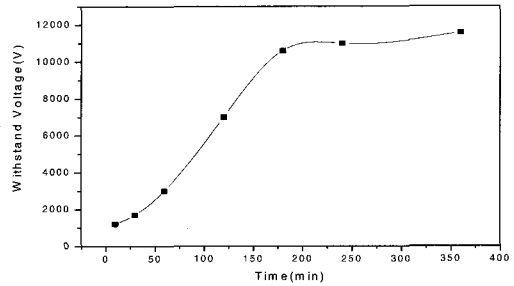


Figure 6. Effect of leaching time on withstand voltage of insulating rubber gloves after 6 hours in water.

존재하는 단백질이 침수 6시간 동안 팽윤하여 내전압 특성을 저하시키는 것으로 판단되며, 따라서 리칭시간에 따라 단백질이 제거됨으로써 내전압 특성이 좋아지는 것으로 판단된다.

고무장갑의 항균력을 시험하고자 4N-chitosan이 첨가된 고무장갑에 대한 *E. coli* 를 접종하여 1~2일간 배양 후 4N-chitosan을 첨가하고 제조한 장갑과 4N-chitosan을 첨가하지 않은 장갑의 생존균수를 비교한 결과, 4N-chitosan을 넣지 않은 장갑에서 *E. coli*는 생존율이 높은 반면 4N-chitosan을 첨가한 고무장갑에서는 균이 99.9% 이상 억제되어 뛰어난 항균특성을 나타내었다. 따라서 항균성을 부여한 장갑을 착용하였을 때 습진 또는 피부 알레르기 등을 예방할 수 있을 것으로 생각된다.

Table 3. Growth of *Escherichia Coli* on 4N-Chitosan Added Rubber Gloves

	Blank	Addition Amount(phr)			
		0.00	0.01	0.05	0.1
Initial	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5
After 24hrs	6.9×10^6	3.0×10^6	3.2×10^2	1.5×10^2	<10
Decrement (%)	-	56.3	99.9	99.9	99.9

Table 2. Effect of PU Emulsion Content on Withstand Voltage Properties of Insulating Rubber Gloves

Compound		PU-0	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6	PU-7
Withstand Voltage(V)	Initial	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
	After 6hrs	1,200	1,300	1,300	1,200	1,200	1,200	1,300	1,300

IV. 결 론

기계적 물성을 만족하면서 내전압 성능이 우수한 절연 고무장갑을 개발하기 위해 천연고무 라텍스와 상용성이 있는 수분산성 폴리우레탄 에멀전을 배합하였으며 항균성을 부여하기 위하여 4N-chitosan을 첨가하여 고무장갑을 제조한 결과는 다음과 같다.

1. 고무장갑의 시편은 기준 (130kgf/cm²{12.7MPa} 이상) 특성을 만족하였으며 PU의 첨가량이 증가할수록 인장강도는 증가하지만 신장율이 저하되었으며, 잔존율은 모두 증가하였다.

2. PU 함량이 증가함에 따라 영구신장 늘음율은 낮아지는 경향을 나타내므로써, 고무장갑의 초기 특성을 유지하는 것으로 나타났다.

3. 고무장갑의 내전압을 측정된 결과 리칭시간에 따라 내전압이 증가하였으며, 3시간의 리칭시간에서 10000V의 내전압 성능을 나타내었다.

4. 고무장갑에 4N-chitosan을 첨가한 결과 균이 거의 생존하지 않았다. 따라서 착용시 습진 등의 피부염을 예방할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. N. Kolcio and R. A. Peszlen, *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, **PAS-102**, 7 (1983).
2. N. Kolcio and R. A. Peszlen, *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, **PAS-103**, 8 (1984).
3. M. S. A. A. Hammam, N. Yoshimura, G. Adams, A. Fini, and H. Nowak, *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, **PAS-103**, 3 (1984).
4. M. Palpinarli, J. J. Dai, and G. Gela, *IEEE Transactions on Power Delivery*, **3**, 1 (1988).
5. G. Gela and M. Balpinarli, *IEEE Transactions on Power Delivery*, **3**, 4 (1988).
6. M. S. A. A. Hammam, N. Yoshimura, and W. Brockway, *IEEE Transactions on Power Delivery*, **5**, 2 (1990).
7. T. D. Pendle, E. G. Cockbrain, and T. D. Tumer, *J. Polym. Sci.*, **390**, 419 (1959).
8. R. J. Ceresa, "Block and Graft Copolymerization", **9**, 83 (1977).
9. N. E. Tillotson, *US Patent*, **5,014,32** (1991).
10. A. R. Bevan, *NR Technology*, **6**, 1 (1975).
11. A. D. Roberts and C. A. Brackley, *Rubber Chemistry and Technology*, **63**, 722 (1990).
12. Momose, Akira, *European Patent*, **0,356,580** (1988).
13. KS C 3901, "전기용 고무장갑" (1980).