

NR 발포를 사용한 자기 밀폐형 고무 재료의 연구

김도현[†] · 김현목 · 이창섭 · 안원술* · 김준형**
계명대학교 화학과, *화학공학과, **화승 R&A(주) 기술연구소
(2005년 11월 14일 접수, 2006년 6월 14일 수정 및 채택)

A Study of Self-Sealing Rubber Material Using Foamed Natural Rubber

Do-Hyun Kim[†], Hyun-Mook Kim, Chang-Seop Lee,
Won-Sool Ahn*, Joon-Hyung Kim**

Department of Chemistry, *Department of Chemical Engineering, Keimyung University
**R&D Center, HS R&A Co., Ltd.

(Received November 14, 2005, Revised & Accepted June 14, 2006)

요약: 본 연구에서는 연료 누출 시 자기 밀폐성을 갖는 연료 탱크에 사용할 수 있는 고무재료의 개발을 목적으로 발포천연고무에 카본블랙과 가공유를 10~30 phr 범위에서 혼련하여 함량에 따른 발포고무의 가황 특성, 밀도, 팽윤실험 및 표면형상을 조사하였다. 미가황 고무의 가황 특성은 가공유에 의해 ts_2 와 Tc_{90} 이 느려졌으나 카본블랙에 의해서는 뚜렷한 경향이 나타나지 않았다. 발포에 의한 밀도의 차는 가황 전과 비교해 1/5로 밀도가 감소하였다. 발포천연고무의 팽윤실험 측정 결과, 연료 C, 이소옥탄, 톨루엔에서는 2분 이내에 모든 발포고무에서 자기 밀폐작용의 90% 이상이 완료되었다. 전자주사현미경(SEM)으로 표면형상을 관찰한 결과 sodium bicarbonate에 의한 발포는 비균등한 연속 발포 셀로 나타났다.

ABSTRACT : The self-sealing rubber material for a fuel cell which has self-sealing ability, in case of fuel leakage, was studied. Cure characteristics, density, swelling, and surface morphology of foamed natural rubber were investigated with carbon black and with processing oil within the range of 10~30 phr. The rheological properties indicated that the value of ts_2 and the value of Tc_{90} were increased with increasing a content of processing oil, while carbon black did not show a similar trend. A difference in density by foaming was decreased to one fifth scale compared to the initial value. According to the swelling test of foamed natural rubber in fuel C, isooctane and toluene, all the self-sealing action was finished in two minutes. From the SEM image for the surface of rubber compounding, a foaming by sodium bicarbonate was found to be unequal and consecutive foaming cell.

Keywords : NR, foamed rubber, self sealing, swelling, fuel tank.

[†]대표저자(e-mail : orga-chem@hanmail.net)

I. 서 론

현재 산업체에서 사용되고 있는 고무재료의 종류는 열가소성 고무를 제외하고도 17종이 넘는 고무가 사용되고 있다.^{1,2} 이러한 고무재료는 개발 당시 사용되고 있던 고무의 물성에 비하여 물리적 특성, 유동학적 특성 또는 내열, 내화학적 특성이 많이 향상되었으며, 이후로도 유동성, 물성치의 수정 또는 가공 방법의 개선 등 다양한 연구개발 과정을 통하여 기능이 개선되고 있다. 또한 블렌드나 알로이 등의 기술개발로 내열이나 난연재료, 절연재료 또는 전기 및 전자장치에 응용되는 등 여러 산업분야에 널리 사용되고 있다.^{3,4}

고무재료는 화학제품을 제조하는데 사용되는 재료들 중에서 비교적 낮은 생산원가와 고무재료가 가지는 특유의 유연성, 가공성 및 탄성 등의 장점으로 다른 금속재료나 무기 재료가 가지지 못하는 기능을 가지고 있으며,^{5,10} 최근에는 이런 장점들을 모두 갖춘 고무재료를 발포고무로 개발하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 발포고무는 기포로 인한 경량성, 유연성, 보온성 등의 특성 때문에 우리들의 일상생활에서 많은 편리함을 주고 있으며, 산업이 발달함에 따라 발포체에 대한 내노화성, 불연성, 내화학약품성, 내유성 등의 특성이 요구되고 있으므로 natural rubber(NR), acrylonitrile butadiene rubber(NBR), ethylene propylene diene monomer (EPDM), styrene butadiene rubber(SBR), 실리콘고무 (Silicone rubber) 등의 발포체가 각각의 용도에 맞게 산업적으로 응용되고 있다.

여러 종류의 고무제품 중 Fuel Bladder Tank는 각종 섬유 및 고무를 여러 겹 적층하여 만든 고기능 저장 탱크로서, 산 또는 독성물질, 오염성 물질 등의 화학약품이나 각종 액체연료를 저장 또는 수송하는데 사용된다. 일반적으로 연료저장 탱크는 방어능력에 따라 세 가지로 분류되는데 첫째, 가벼우면서 최대의 연료 저장력을 가지는 저장 위주의 연질 셀(주로 일반 헬기의 연료탱크), 둘째, 충격이나 전복 시에 폭발로부터 보호하는 충돌저항성 셀(원거리를 움직이는 모든 민항기 혹은 다목적 헬기의 연료탱크), 마지막으로 적의 개인화기 공격에

의해 구멍이 났을 경우 연료의 유출을 최소화할 수 있는 자기 밀폐형 셀(self-sealing cell : 군용 헬기, 전투기 등의 연료탱크)이 있다.

이 중 자기 밀폐형 셀은 전투수행 중에 작은 구멍이나 손상을 자동적으로 메우는 연료저장탱크이다. 즉 방탄이 아니라 피탄 시 뚫린 구멍을 빠른 시간 내에 스스로 봉합하는 기능을 가진 연료탱크이다. 이 자기 밀폐 기술은 외국에서는 헬기, 전투기 등의 항공기에 적용되고 있으며, 나아가서는 탱크로리를 장착한 차량의 전복 시 유발될 수 있는 환경오염 또한 방지할 수 있는 민·군이 공용할 수 있는 첨단 기술이다.

본 연구에서는 자기 밀폐형 고무재료를 개발하기 위하여 천연고무를 기본원료로 하여 카본블랙과 가공유의 함량에 따른 NR 발포고무의 가황특성, 열적 특성, 발포전후의 밀도의 차이 및 팽윤 시험을 통해 각 용제에 따라 용제를 흡수한 고무시편의 무게변화, 용제 흡수 시 늘어나는 고무시편의 부피와 용제에 따른 몰당 흡수된 백분율의 변화를 조사하였다. 또한 배합한 고무재료의 각종 물성 및 특성의 실험결과를 바탕으로 피탄 시 피탄 부위에 연료유류의 누출을 방지하거나 억제할 수 있는 자기 밀폐형 셀 로의 적용성을 연구하였다.

II. 실험

1. 시편 제조

1.1 재료 및 시약

본 실험에서 고무시편의 제조에 사용한 천연고무는 SMR-L(Malaysia)제품을 구입하여 사용하였으며, 카본블랙은 코리아 카본 제품 Semi Reinforcement Furnace(SRF; N774)를 10 phr부터 30 phr까지 10 phr씩 증량하여 첨가하였다. 첨가제로 사용한 ZnO는 한일 제품을, 가공유 (N-Oil)는 세창 제품을, 그 밖의 stearic acid, white carbon, sulfur, diphenyl guanidine(D), 그리고 sodium bicarbonate (NaHCO₃) 들은 각각 LG 생활건강, 로디아, 미원상사, 금호몬산토, 그리고 금양에서 제품을 구입하여 사용하였다.

Table 1. Recipe for Foamed NR

Recipe No. Ingredients	KMSL -7	KMSL -8	KMSL -9	KMSL -10	KMSL -11	KMSL -12	KMSL -13	KMSL -14	KMSL -15
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
st/A	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Whit Carbon	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
S	2	2	2	2	2	2	2	2	2
D	1	1	1	1	1	1	1	1	1
NaHCO ₃	15	15	15	15	15	15	15	15	15
SRF	10	10	10	20	20	20	30	30	30
N-Oil	10	20	30	10	20	30	10	20	30

1.2 배합표

본 실험에서 적용한 고무재료 및 각종 첨가제의 배합비율을 Table 1에 나타내었다.

1.3 소련, 혼련 및 가황

소련작업은 천연고무만을 반바리 혼합기(KOBE, Japan)에서 70~80 °C의 온도를 유지하며 10분 동안 수행하였다. 혼련작업은 위의 소련작업 후 발포에 영향을 주지 않는 배합재료를 반바리 혼합기에 투입 후 10분 동안 수행한 후 나머지 sulfur(S), diphenyl guanidine(G), sodium bicarbonate(NaHCO₃)를 넣고 5분 더 혼련하였다.

혼련작업 후 내림작업은 지름 8", 길이 20", 회전비 1:1.25의 고무용 롤 밀(DAEJUNG, Korea)을 사용하였고, 회전속도 18 rpm, 온도 70~80 °C를 유지하였다. 이 때 롤 간격은 2.5~3 mm로 조정하였으며 이 배합물을 판상으로 뽑아서 24시간 숙성시켰다. 1회 배합하는 데 걸리는 소요시간은 25분으로 통일하였으며, Oscillating Disk Rheometer(ODR, 명지산업)로 측정한 적정가황 시간을 근거로 고무 노화 시험기(Chunsoo Machinery & Electronic Co, LTD, Korea)에서 가황온도를 10 °C 높게 하여 170 °C에서 12분간 가황하여 시편을 제조하였다.

2. 고무시편의 물성 및 특성 분석

2.1 가황 특성

본 실험에서는 배합된 고무재료의 가황 특성을

조사하기 위하여 레오메터(명지, Korea)와 무니 점도계(Dae kyung, Korea)를 사용하여 ASTM D 2084의 실험방법에 따라 시험하였다. 이 때 가황 온도를 160 °C로 설정하고 최대 토크값(maximum torque), 최소 토크값(minimum torque), 가황개시시간(t_{c2}), 최적가황시간(T_{c90}) 값들을 측정하였다.

2.2 밀도

배합된 고무재료의 밀도를 조사하기 위하여 무게와 부피를 전자저울(Ohaus Corp, America)과 micrometer(Mitutoya Corp, Japan)를 사용하여 측정하였다.

2.3 팽윤 시험

팽윤 시험은 시편형의 고무재료를 12×10×5 mm의 판상형의 시편으로 만들어 선진국에서 사용하는 기준인 gunfire test(Table 2)에 따라 용체에 담근

Table 2. A Specification of Flexible Fuel Bladder Tank

Item	Standard	Reference
Non-Volatile Gum Residue	60mg/100ml under	ASTM D381-64
Stoved Gum Residue	20mg/100ml under	-
Gum Inner Liner Strength(for fuel)	50% under	FED-STD-601, Method 4111
Fabric Inner Liner Strength (for water)	50% under	FED-STD-191, Method 5100
Permeability	7.6mg/m ² /24hrs under	-
Seam Adhesion	6lb/in over	FED-STD-601, Method 8011
Stress Aging	No Blistering, Cracking Seperation	-
Impact Tear	0.5ln under	-
Fuel Resistance Test	No Failure (After 60days)	-
Crash Impact Test	Non-deforming surface	-
Gunfire Test	Self-sealing within 2min, in the normal temperature	-
	Self-sealing within 2min, in -10 °C	

후 상온에서 2분 이내 자기 밀폐성을 보였다. 시편은 대기압 하에서 제작된 시편을 사용하였으며, 평가에 사용하는 용제로는 이소옥탄, 톨루엔 그리고 ASTM fuel C 유형인 이소옥탄:톨루엔 = 5:5 로 혼합시켜 사용하였다. 팽윤 시험은 상온에서 12×10×5 mm로 자른 고무시편을 용제에 넣기 전 무게와 부피를 전자저울과 micrometer로 측정하고, 각 용제에 따라 용제 흡수 시 늘어나는 고무시편의 부피와 흡수되는 용제에 따른 몰 당 흡수된 백분율을 40초 단위로 240초까지 측정하고 실험 전 고무시편과 비교하여 그 변화율을 배율로 나타내었다.

부피의 배율변화는 실험 전 부피를 M_0 로 하고, 40초 후의 부피를 M_t 로 하였다. 또한 무게의 배율변화도 실험 전 무게를 W_0 로 하고, 40초 후의 무게를 W_t 로 하였다. 마지막으로 용제에 따른 몰 당 흡수된 백분율은 용제의 1몰당 분자량을 M_w 로 하고, 실험 전 무게를 W_0 , 40초 후의 무게를 W_t 로 하였다.

$$Q_t = \frac{(W_t - W_0)}{M_w} \times 100$$

분자량(M_w)은 톨루엔의 경우는 92.14 g/mol이고, 이소옥탄은 114.23 g/mol로 하고 fuel C는 톨루엔과 이소옥탄의 평균값인 103.19 g/mol로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 가황 특성

Table 3에서 볼 수 있듯이, 카본블랙의 함량이 일정할 때 가공유가 증가할수록 ts_2 가 느려지는 경향을 보이는 반면, 가공유가 일정할 때 카본블랙이 증가할수록 ts_2 와 T_{c90} 값은 일정한 규칙성은 나타나지 않았다. 이는 카본블랙의 양인 10, 20, 30 phr에서는 가황에 대한 뚜렷한 경향성을 찾을 수 없는 것으로 추정된다. 또한 T_{max} 과 T_{min} 값에서는 카본블랙의 함량이 일정할 때 가공유가 증가할수록 T_{max} 은 감소하였으며, 가공유가 일정할 때는 카본블랙이 증가할수록 T_{max} 은 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 T_{min} 값에서는 일정한 규칙성이

Table 3. Cure Characteristics of Foamed NR at 160 °C

Recipe No.	KMSL -7	KMSL -8	KMSL -9	KMSL -10	KMSL -11	KMSL -12	KMSL -13	KMSL -14	KMSL -15
T_{max} (lb · in)	14.9	13.2	11.3	16.5	14.1	12.8	18.3	15.0	12.4
T_{min} (lb · in)	0.1	0.5	0.2	0.8	0.4	0.4	0.9	0.5	0.1
ts_2 (min)	1'18"	1'37"	1'46"	1'12"	1'17"	1'23"	1'07"	1'18"	1'33"
T_{c90} (min)	4.51	5.17	5.20	4.39	4.45	4.55	4.25	4.48	5.07

Table 4. Density of Foamed NR at 170 °C

변화 요인	KMSL -7	KMSL -8	KMSL -9	KMSL -10	KMSL -11	KMSL -12	KMSL -13	KMSL -14	KMSL -15
Before Curing	0.983	0.930	0.883	0.979	0.946	0.903	0.995	0.975	1.056
After Curing in Atmosphere	0.175	0.208	0.187	0.197	0.192	0.179	0.167	0.165	0.177

나타나지 않았다.

2. 밀 도

발포고무의 경우 발포되는 정도에 따라 밀도가 다르게 되는데, 그 요인으로는 발포 방법이나 발포제 및 원료고무 등이 변화를 주는 주된 요인이다. 특히 밀도의 차는 용제에 대한 팽윤 시험이나 물성 특성에 큰 영향을 주는 인자이며, 본 논문에서는 카본블랙과 가공유의 양에 따른 발포고무의 밀도를 측정하였다.

위의 Table 4에서는 가황전의 발포천연고무가 0.883~1.056 g/cm³ 정도의 밀도를 가지는데 비해 대기압에서 가황 후의 밀도는 0.165~0.208 g/cm³으로 1/5로 현저히 감소함을 알 수 있었다. 이로 인해 녹는점이 70 °C인 sodium bicarbonate에 의해 이산화탄소로 발포 셀이 형성된 후, 160 °C에서 가황되는 발포정도를 예측할 수 있었다. 하지만 대기압하에서 발포를 포함한 가황을 실시하여 카본블랙과 가공유의 함량에 대한 경향성은 나타나지 않았다.

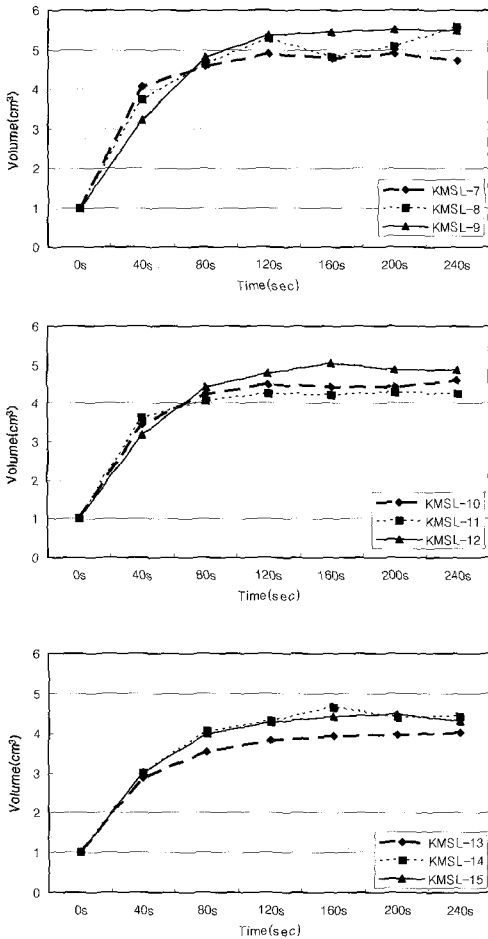


Figure 1. Change of volume for KMSL-7~15 products after swelling test in Fuel C.

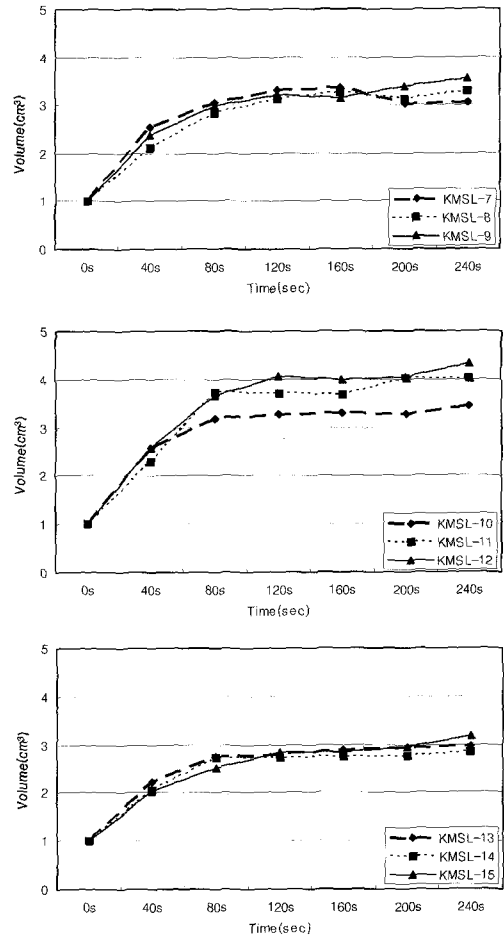


Figure 2. Change of volume for KMSL-7~15 products after swelling test in isooctane.

3. 팽윤 시험

팽윤 시험은 대기압 하에서 가황된 12×10×5 mm 시편을 사용하여 톨루엔, 이소옥탄, 그리고 fuel C (톨루엔 : 이소옥탄 = 5 : 5)에서 부피변화 및 몰 당 흡수되는 변화량을 측정하였다.

Figure 1에 fuel C에서 측정한 시편의 부피변화량을 나타내었다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 카본블랙 함량이 10 phr로 가장 작은 KMSL-7~KMSL-9까지 시편의 체적변화량이 4.9~5.6배로 가장 큰 것으로 나타났다.

Figure 2에는 이소옥탄을 용제로 측정한 시편의 부피변화량을 나타내었다. 이소옥탄에서의 부피변

화는 카본블랙 함량이 20 phr일 때 3.4~4.3배로 가장 크게 나타났다.

Figure 3에는 톨루엔에서 측정한 시편의 부피변화량을 나타내었다. 톨루엔에서의 부피변화는 카본블랙 함량이 10 phr일 때 5.0~5.6배로 가장 크게 나타났다.

Figures 1~3의 용제에 따른 부피변화와 체적변화에 대한 카본블랙과 가공유의 함량에 따른 경향성은 나타나지 않았다. 그러나 모든 시료는 4분 동안의 팽윤 시험에서 2분 이내에 체적변화율이 90% 이상 변함을 알 수 있었다.

Figure 4에는 fuel C에서 측정한 연료의 몰당

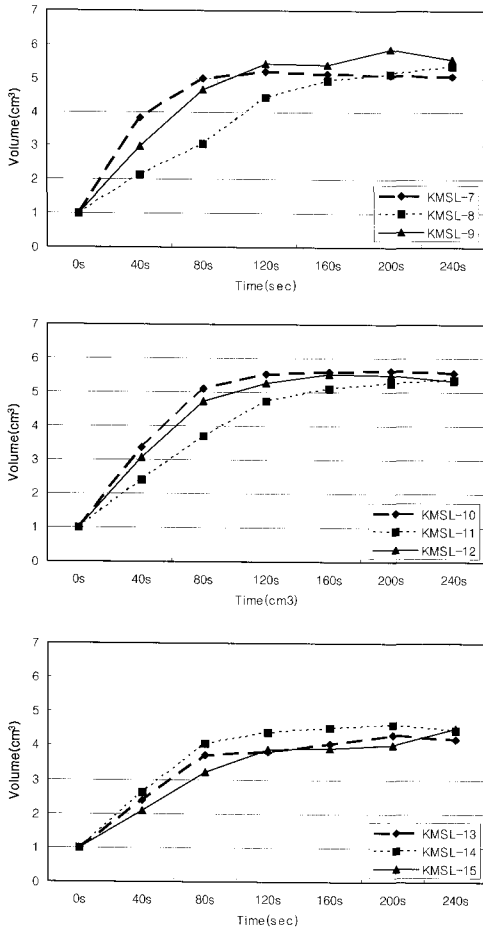


Figure 3. Change of volume for KMSL-7~15 products after swelling test in toluene.

흡수량 변화를 나타내었다. KMSL-7~KMSL-15까지 시편의 흡수량 변화는 12.8~15.3배로 나타났다.

Figure 5에는 이소옥탄을 용제로 측정된 시편의 물 당 흡수량 변화를 나타내었다. KMSL-7~KMSL-15까지 시편의 흡수량 변화는 6.0~7.7배로 나타났다.

Figure 6에 톨루엔에서 측정된 시편의 물당 흡수량 변화를 나타내었다. KMSL-7~KMSL-15까지 시편의 흡수량 변화는 16.5~21.5배로 나타났다.

Figures 4~6에서 나타낸 바와 같이, 용제에 따른 시편의 물 당 흡수량 변화는 카본블랙과 가공유의 함량과 상관없이 모든 시료는 4분 동안의 팽윤실

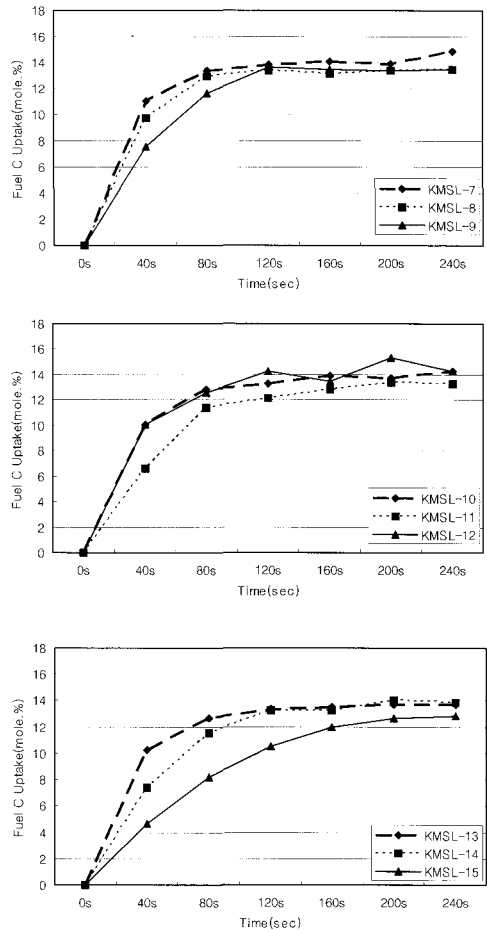


Figure 4. Change of mole percent for KMSL-7~15 products after swelling test in fuel C.

협에서 2분 내에 몰당 흡수량 변화율이 90%이상 변함을 알 수 있었다.

Figures 1~6에서 용매(톨루엔, fuel C와 이소옥탄)에 대한 부피변화와 몰당 흡수량 변화를 측정하므로써, 천연고무의 내유성에 대한 단점을 이용하여 단시간에 자기 밀폐성을 가지는 재료로서의 타당성을 유추할 수 있었다.

4. 표면형상

Figure 7에는 시편의 단면을 주사전자현미경(S-570, Japan)으로 50배로 확대하여 관찰한 표면의 형상을 나타내었다. 시료의 단면 관찰 결과 생성된

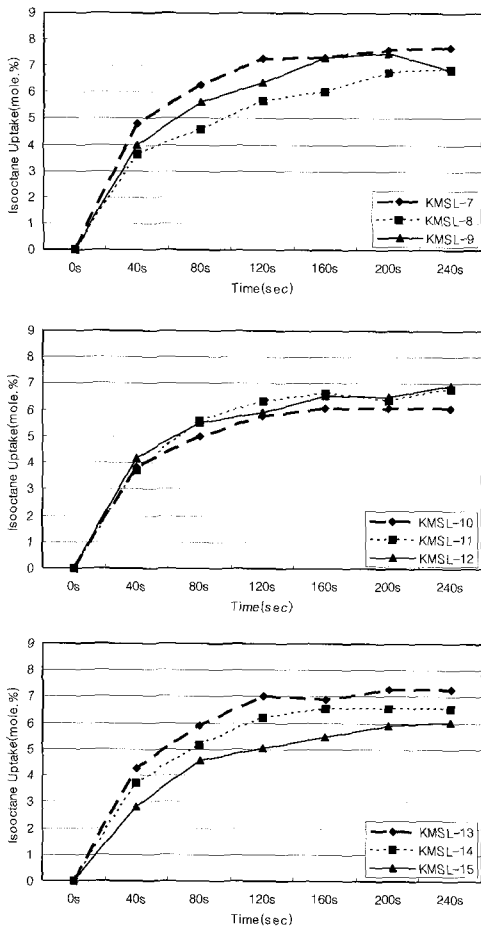


Figure 5. Change of mole percent for KMSL-7~15 products after swelling test in isooctane.

셀은 일정한 크기를 가지지 않고 발포제에 의해 셀이 부분적으로 터진 연속 발포 셀로 나타났다. 이는 발포제인 sodium bicarbonate의 고유한 특성으로 발포 셀간의 연결로 인해 단위 면적당 용매와의 접촉면을 증가시켜 자기 밀폐성 셀 형성에 크게 기여된 것으로 추정된다.

IV. 결 론

연료탱크용 자기 밀폐형 셀을 개발하기 위하여, 카본블랙과 가공유의 함량에 따라 천연고무의 배합을 달리하여 가황특성, 밀도, 연료유에 대한 부피 변화 및 몰 당 흡수량을 측정하였으며, 실험결

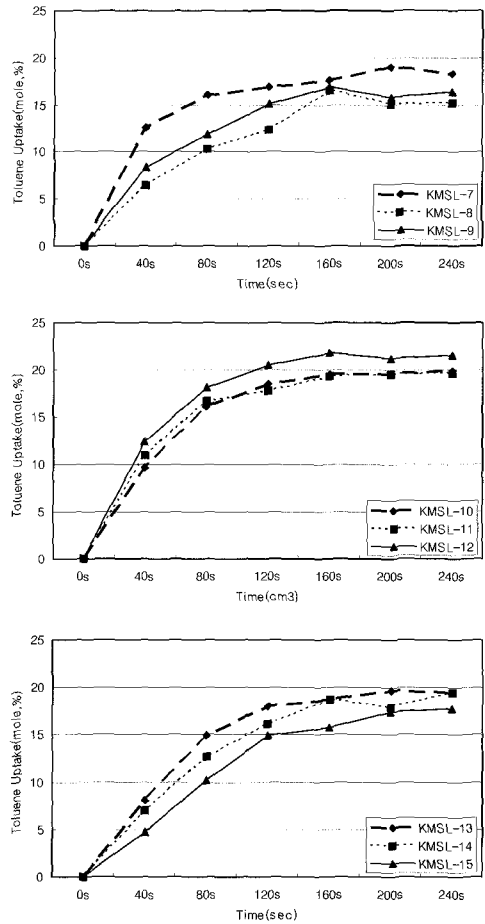


Figure 6. Change of mole percent for KMSL-7~15 products after swelling test in toluene.

과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가황특성은 카본블랙이 일정할 경우, 가공유가 많아짐에 따라 ts_2 와 T_{c90} 이 느려졌으며 가공유가 일정한 경우는 카본블랙이 많아짐에 따른 ts_2 와 T_{c90} 의 변화 경향성은 나타나지 않았다. 또한 T_{max} 과 T_{min} 값에서는 카본블랙의 함량이 일정할 때 가공유가 증가할수록 T_{max} 은 감소하였으며, 가공유가 일정할 때는 카본블랙이 증가할수록 T_{max} 은 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 T_{min} 값에서는 일정한 규칙성이 나타나지 않았다.

2. 밀도의 변화는 미가황 발포천연고무의 경우 대기압 하의 $0.883 \sim 1.056 \text{ g/cm}^3$ 에서 가황 후 $0.165 \sim 0.208 \text{ g/cm}^3$ 으로 1/5수준으로 감소되었다.

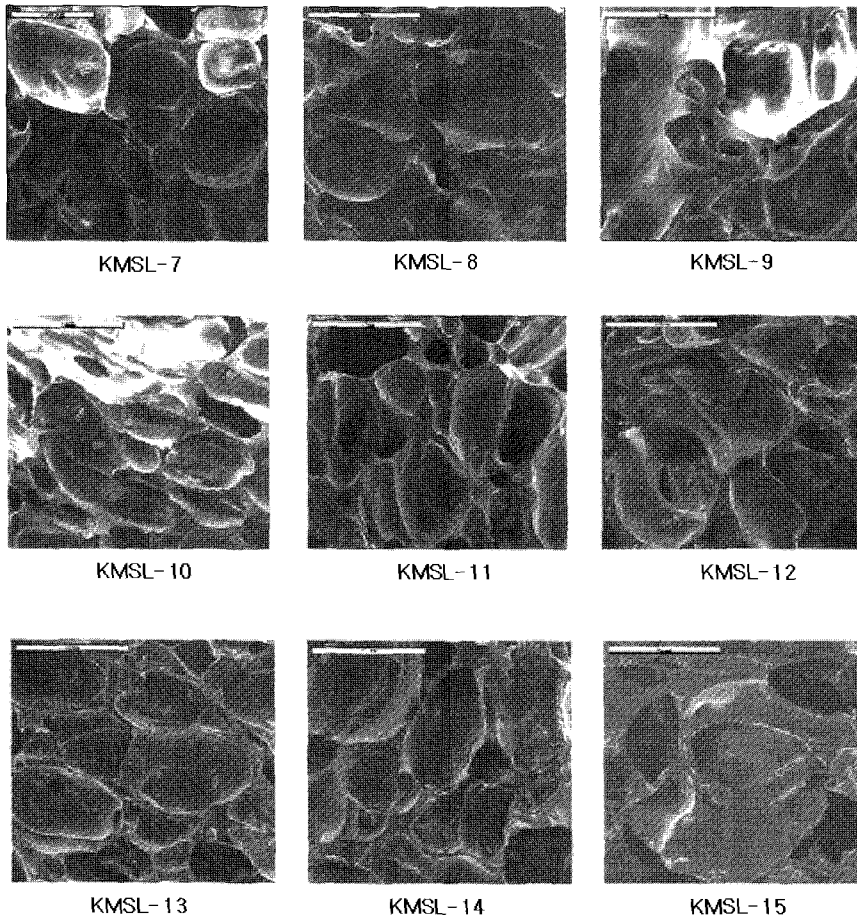


Figure 7. SEM photographs of KMSL-7~15 products.

3. 팽윤 시험결과, 카본블랙과 가공유 함량에 따른 규칙성을 찾을 수는 없었으나 용매에 대한 체적변화와 용제의 몰당 흡수량 변화는 4분 동안의 시험 중에서 2분 이내 90%이상의 변화율을 나타내었다.

4. 표면형상 관찰 결과, 대기압에서 sodium bicarbonate에 의한 발포천연고무는 일정한 크기를 가지지 않는 연속 발포 셀로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 국방부 민간공용기술개발사업의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Kumnuantip and N. Sombatsompop, "Dynamic mechanical properties and swelling behaviour of NR/reclaimed rubber blends", *Materials Letters*, **57**, 3167 (2003).
2. A. I. Medalia, "Evaluation of result of tension fatigue resistance tests on vulcanized rubber", *Rubber Chemistry and Technology*, **53**, 988 (1980).
3. J. U. Lee, W. K. Kim and B. H. Kim, "A Study on the electrical property of polypropylene thin film", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **21**, 121 (1986).
4. J. B. Thomas. "Permeation tube approach to long-term use of automatic sampler retention index

- standards”, *J. Chromatography A.*, **704**, 157 (1995).
5. G. Peter, L. Göran and S. Göran, “In-situ measurements of gas permeability in fuel cell membranes using a cylindrical microelectrode”, *J. Electroanalytical Chemistry*, **158**, 115 (2002).
 6. L. A. Wood, “Standard ozone resistance testing of wax protected rubbers”, *Rubber Chemistry and Technology*, **53**, 116 (1980).
 7. A. I. Medalia, “Evaluation of result of tension fatigue resistance tests on vulcanized rubber”, *Rubber Chemistry and Technology*, **53**, 988 (1980).
 8. P. Maccone, M. Apostolo and G. Akroldi, “Thermal degradation studies of electron beam cured terpolymeric fluorocarbon rubber”, *Macromolecules*, **33**, 1656 (2000).
 9. P. B. Jana and S. K. De, “Thermal aging, degradation and swelling of fluororubber”, *Polym. Comm.*, **32**, 376 (1991).
 10. K. H. Lee, S. J. Kim, B. K. Kim, I. S. Park and C. Y. Park, “Prediction of the state of cure”, *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **29**, 5 (1994).