

과산화물 농도가 천연고무 스폰지의 팽윤에 미치는 효과

이환광*, 전필선**, 정태경**, 하병근**, 장기원**, 이성택**,
김성찬***, 김현기***, 최경만****, 김영민****, 한동훈****
*청운대학교 화장품과학과, **(주)한화,
한국항공우주연구원, *한국신발피혁연구소
e-mail: hwanklee@chungwoon.ac.kr

Effects of Peroxide Concentration on Swelling of Natural Rubber Sponge

Hwan Kwang Lee*, Pil-Sun Jun**, Tea-Kyung Chung**,
Byoung-Gun Ha**, Ki-Won Jang**, Sung-Taek Lee**,
Sung-Chan Kim***, Hyun-Gi Kim***, Kyung-Man Choi****,
Young-Min Kim****, Dong-Hun Han****

*Cosmetic Science Department, Chungwoon University,
Hanwha Co., *Korea Aerospace Research Institute,
****Korea Institute of Footwear & Leather Technology

요 약

과산화물 가교제의 농도가 헬리콥터 연료탱크의 자기밀폐층 소재로 적용시키기 위한 천연고무 스폰지의 팽윤에 미치는 효과를 조사하였다. 천연고무 콤파운드를 Kneader와 Roll-Mill을 활용하여 제조하고, 고압조건의 프레스에서 부분 가교시킨 후 대기압의 금형에서 발포와 완전가교를 실시하였다. 얻어진 스폰지의 겉보기밀도를 측정하고 스폰지의 셀구조를 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다. 톨루엔, 이소옥탄과 항공유를 사용하여 실온에서 팽윤실험을 실시하였다. 용매에 2분 동안 침적 후 얻어지는 부피팽윤비 값은 과산화물 농도가 감소함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 스폰지의 겉보기밀도와 셀구조는 과산화물 함량에 매우 민감하였으며 이는 또한 천연고무 스폰지의 팽윤거동에 영향을 미쳤다. 천연고무 스폰지가 연료와 접촉하여 신속한 팽윤이 얻어지기 위하여 금형에서 동시에 발생하는 두 가지 반응인 발포제의 분해반응과 천연고무의 가교반응을 적절히 조절하는 것이 중요하다.

1. 서론

군사용 및 민간용 헬리콥터는 저공비행에 따른 총기의 공격 및 충돌과 전복사고에 대처하기 위하여 연료계통의 구성품인 연료탱크는 자기밀폐 기능과 충격에 의한 폭발을 방지하는 기능이 요구된다. 자기밀폐 기능은 총기 공격에 대한 보호(발포저항성)가 필요한 곳에 적용하며 연료탱크는 Bladder Cell의 적층구조이며 중간에 밀폐제 층이 위치하고 있다. 밀폐제의 안쪽 층은 연료와의 접촉을 막는 기능을 가지고 있으며, 또한 총알에 의하여 구멍이 생기면 연료가 새어 나올 때 밀폐제 층이 연료에 의하여 팽윤되어 구멍을 막는 작용을 하여 연료 손실을 감소시켜서 조종사가 안전하게 기지에 돌아올 수 있게

도와준다.

자기밀폐제는 보통 연료와 친화력이 좋은 천연고무로 만들어지며 연료탱크가 파괴될 경우 연료의 침투와 확산이 용이하도록 스폰지 구조로 되어 있다. 연료의 확산에 의한 급속한 부피팽창을 유도하기 위하여 셀의 구조, 크기 및 분포가 중요하며 보강제를 포함한 각종 첨가제와 고무의 가교도를 조절할 필요가 있다[1,2].

본 연구에서는 헬리콥터의 연료탱크에 적용가능한 적층구조의 복합재료에 적합한 고무재료를 개발하기 위하여 천연고무를 사용하여 발포고무를 제조하고 시료가 연료와 접촉할 때 발생하는 팽윤거동을 검토하였다. 금번 연구는 동일한 금형조건에서 과산화물

가교제의 함량을 변화시켜서 천연고무의 가교도를 조절하였고 얻어진 스폰지의 셀구조와 연료에 의한 팽윤거동을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 원료물질

천연고무는 SVR-3L(베트남산)을 사용하였으며 과산화물은 3M40%(Akzo)와 F40%(Sekiarkema), 카본블랙은 N774(Korea Carbon Black), 기타첨가제는 산화아연(유승산업)과 스테아린산(LG화학), 스테아린산아연(송원산업), 가공오일(미창석유화학)을 사용하였다. 발포제는 중탄산나트륨(금양화학 KY91)을 사용하였다.

2.2. 발포고무의 제조

발포고무를 제조하기 위하여 먼저 소형 Kneader 와 Roll-Mill을 사용하여 고무컴파운드를 제조하고 온도와 압력이 조절되는 프레스에서 시편을 성형하였다. 천연고무 덩어리를 Kneader에 넣고 어느 정도 균일한 상태가 되면 화학반응을 일으키지 않는 보강제와 첨가제를 넣고 약 10분 정도 혼련을 실시하였다. 다음에 고무의 스폰지 구조를 얻기 위하여 사용하는 발포제와 고무의 가교반응을 일으키는 과산화물은 Roll-Mill 작업에서 투입하였다. Roll-Mill을 통하여 얻은 시트를 적절한 두께로 몇 장 겹쳐서 금형에 넣고 고무의 가교반응과 발포제의 분해반응을 진행시켜 발포고무 시편을 제조하였다.

가압조건에서 발포시키면 셀의 크기와 분포가 비교적 균일하게 형성되지만, 발포배율이 낮고 닫힌셀 구조가 형성되어 본 연구에서 추구하는 천연고무 스폰지를 연료에 담갔을 때 신속한 연료의 침투를 확보할 수 없다[1]. 따라서 발포시킬 때 금형의 압력이 낮은 상압발포를 검토하였다. 그러나 가교되지 않은 상태에서 발포제가 분해되면 발생한 기체는 셀구조를 형성하지 못하고 고분자컴파운드 밖으로 새어나오게 되므로 가압상태(150kgf/cm²)의 1차금형에서 발포제가 분해되지 않는 다소 낮은 온도에서 천연고무를 부분적으로 가교시킨 이후 신속하게 대기압조건의 2차금형으로 옮겨서 발포와 완전가교반응을 실시하였다. 1차금형과 2차금형의 온도와 체류시간은 Oscillating Disk Rheometer를 활용하여 고무컴파운드의 가황특성을 평가하여 결정하였으며 본 연구의 모든 경우에 동일한 조건을 적용시켰다.

2.3. 팽윤실험

금형에서 제거한 발포고무는 시간이 흐르면서 부피가 수축하므로 실온에서 1개월 이상 방치하여 안정화 시킨 후 밀도를 측정하고 팽윤실험을 실시하였다. 팽윤실험에 필요한 시편은 금형과 접촉한 스킨층을 배제시키고 셀의 분포가 비교적 균일한 중간 부위를 사용하였다. 시료를 2cm x 1.5cm x 0.5cm의 직육면체 크기로 잘라서 20 ~ 23℃ 온도에서 충분한 양의 용매에 담가 2분 후 꺼내어 시료의 표면에 묻은 용매를 티슈로 가볍게 제거하고 신속하게 시편의 질량과 부피를 측정하여 질량팽윤비와 부피팽윤비 값을 결정하였다. 팽윤실험은 항공기 연료탱크의 발포저항성에 관한 규격을 충족시키기 위하여 제시되어 있는 조건을 따랐다[3]. 팽윤비는 용매에 담기기 전 시료의 질량과 부피를 기준으로 용매에 의하여 증가된 질량과 부피를 백분율로 나타내었다. 용매는 항공유, 이소옥탄과 톨루엔을 사용하였다. 밀도와 팽윤비는 모든 경우 3회 이상 측정하여 얻어진 값들의 평균치를 Data로 취하였다.

2.4. 셀구조의 관찰

발포고무의 셀구조는 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다. 시료를 액체질소에 담가 급냉시킨 후 충격을 가하여 파단면을 형성하고 진공에서 표면에 금을 코팅하여 전자현미경 관찰에 필요한 시편을 제조하였다.

3. 실험결과

천연고무 100중량부를 기준으로 산화아연, 스테아린산, 카본블랙, 파라핀계 가공오일, 스테아린산아연, 중탄산나트륨은 동일수준을 유지하고 과산화물의 함량을 조절하여 만든 발포고무의 겉보기밀도를 그림1에, 연료 종류별 부피팽윤비와 질량팽윤비를 그림2과 그림3에 각각 나타내었다.

과산화물 가교제 3M40% 투입량이 1.0 phr인 경우 겉보기밀도가 0.4 g/cm³ 수준이며, 가교제 사용량을 줄임에 따라 천연고무 스폰지의 밀도는 약간 감소하다가 증가하는 경향을 보여준다. 이는 가교제 농도가 약간 감소하면 가교된 천연고무 분자사슬의 간격이 넓어져서(가교밀도가 낮아져서) 발포제의 분해에 의한 셀형성이 쉬워지지만, 가교제 농도를 많이 낮추면 발포고무를 성형할 때 가교밀도가 너무 낮아 발포제의 분해로 발생하는 기체가 셀을 형성하는 데 기여하지 못하고 금형 바깥으로 새어나가기

때문이다. 이와 같은 현상은 천연고무 스폰지의 셀 구조를 보여주는 전자현미경 사진 그림5에서 확인된다. 실제로 3M40% 을 0.3 phr 사용한 경우, 발포고무는 마치 진흙과 같은 상태로 그림4(e)에서 형성된 셀이 무너진 모습을 보여주며 정확한 치수 측정이 곤란하여 밀도측정과 팽윤실험을 실시하지 않았다.

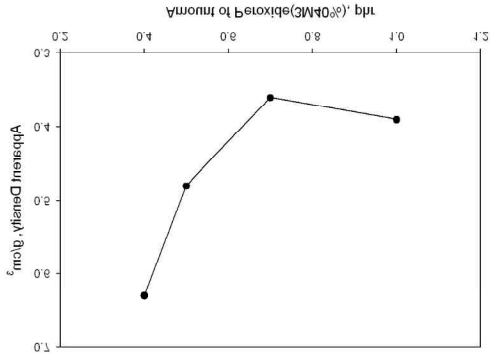


그림 1. 가교제(과산화물) 함량에 따른 천연고무 스폰지의 겉보기밀도

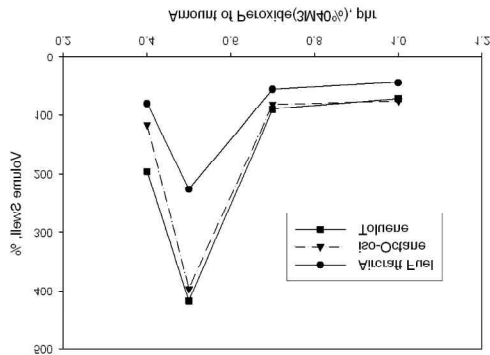


그림 2. 가교제(과산화물) 함량에 따른 천연고무 스폰지의 부피팽윤비

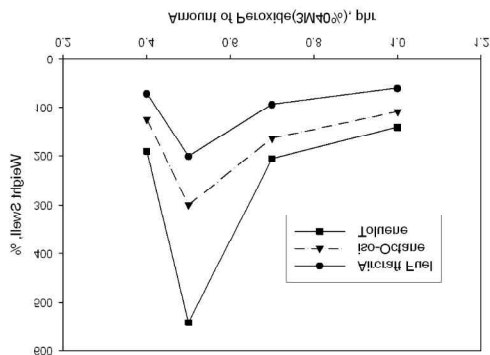


그림 3. 가교제(과산화물) 함량에 따른 천연고무 스폰지의 질량팽윤비

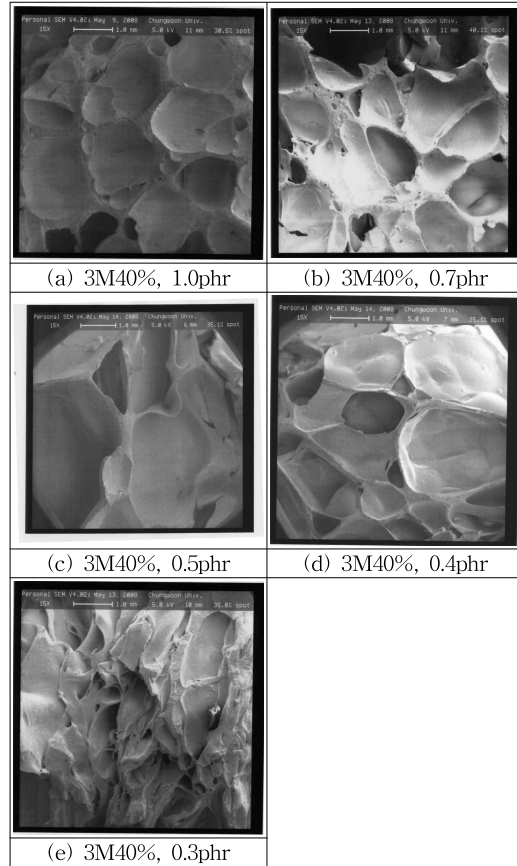


그림 4. 과산화물(3M40%) 가교에 의한 천연고무 스폰지의 셀구조를 보여주는 전자현미경 사진 (Scale Bar 크기, 1mm)

그림2와 그림3에서 과산화물 가교제의 사용량을 낮춤에 따라 팽윤비는 처음에 서서히 증가하며 0.5 phr 근처에서 급격히 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보여준다. 3M40%를 0.5phr 투입하여 제조한 스폰지 시료를 실온의 용매에 2분 동안 담근 후 측정된 부피팽윤비는 226%(항공유), 396%(이소옥탄), 417%(톨루엔)으로 매우 높은 값을 보여준다. 과산화물 함량에 따라 천연고무 스폰지의 팽윤비 값이 극적으로 변화하는 현상은 가교제 투입량을 약간 낮추면 천연고무 고분자 사슬의 가교도가 약간 낮아짐에 따라 부피팽윤비가 증가되고, 발포고무의 겉보기밀도가 낮아짐에 따라 기공을 통한 연료의 침투가 용이하여 질량팽윤비가 증가하는 것으로 해석된다. 가교제 농도 0.5 phr에서 팽윤비가 급격히 증가하는 현상은 고분자사슬의 가교밀도가 적당히 낮아 발포가 용이하고 발포과정에서 열린 셀이 형성된 결과로 추정된다. 그러나 가교제의 투입량을 너무 낮추면 고분자사슬의 간격이 넓어져서 발포제의 분해로 생긴 기체가 셀 형성에 활용되지 못하고 금형 밖으로 새어나감에 따라 발포고무의 겉보기밀도가 증가하고

연료가 침투할 수 있는 통로가 부족하여 팽윤비는 다시 감소한다. 일반적으로 기공구조를 가지지 않는 벌크고무의 경우, 과산화물에 의한 가교는 황가교에 비하여 가교구조가 치밀해져 용매에 의한 팽윤의 정도가 낮은 것으로 알려져 있다[4,5,6]. 그러나 스폰지 구조를 가지는 고무 발포체의 경우 셀의 크기와 형태는 용매가 시료에 침투하는 데 결정적 역할을 하게 된다. 과산화물을 사용한 가교에서 적절한 가교 밀도에서 팽윤비의 급격한 증가는 과산화물에 의하여 가교된 고분자 매트릭스가 비교적 높은 강성을 가짐에 따라 금형에서 만들어진 셀구조가 스폰지가 금형 밖에서 수축된 이후에도 완전히 닫히지 않고 어느 정도 열려있어서 기공을 통하여 연료가 침투할 수 있기 때문으로 생각된다. 실제로 비슷한 농도의 가교제를 사용하여 만든 천연고무 스폰지는 과산화물 가교의 경우 황가교 혹은 황과 과산화물을 섞어 사용하는 공가교와 비교하여 강성이 다소 높음을 측각으로 느낄 수 있었다.

4. 결론

헬리콥터의 연료탱크에 적용가능한 자기밀폐성을 갖는 고무소재를 개발하기 위하여 천연고무를 사용하여 발포고무를 제조하고 연료의 접촉에 따른 팽윤 거동을 연구하였다. 동일한 금형조건에서 가교제의 함량을 변화시켜 천연고무의 가교도를 조절하여 얻어진 스폰지의 셀구조와 연료에 의한 팽윤거동을 조사하였다. 과산화물 투입량을 낮춤에 따라 팽윤비는 서서히 높아지다 급격히 증가하며 다시 감소하는 결과를 얻었다. 이는 금형 내부에서 동시에 진행되는 발포제의 분해반응과 고무의 가교반응이 발포고무의 셀구조 형성과 가교밀도에 영향을 미치기 때문이다. 가교반응이 많이 진행되어 고분자사슬 구조가 치밀하게 되면 발포가 불가능하며 고무가 가교되지 않은 상태에서 발포제가 분해되면 발생한 기체는 금형 바깥으로 새어나가 발포구조를 얻을 수 없다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 한국형헬기 민군겸용구성품 개발사업(KARI주관)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Lee, H. K., et al., *Swelling Behavior of Natural Rubber Foam*, 1st KHP Rotarcraft Technology Symposium, Seoul, Aug. 2007
- [2] James, E. M., Burak, E., and Frederick, R. E.(Eds.), *The Science and Technology of Rubber*, 3rd Ed., Elsevier Academic Press 2005
- [3] MIL-DTL-27422C, *Detail specification for the tank, fuel, crash-resistant, ballistic-tolerant, aircraft*, Jan. 2002
- [4] Sombatsompop, N., *Cell. Polym.*, Vol.17, No.2, 63 (1998)
- [5] Chan, B. L., Elliott, D. J., Holley, M. and Smith, J. F., *J. Polym. Sci.: Symposium No. 48*, 61 (1974)
- [6] Hagen, R., Salmen, L. and Stenberg, B., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* Vol.34, 1997 (1996)