

高壓 호오스用 耐熱性 고무材料

朴 永 南*

I. 紹 介

各種 工業分野에서는 工程別 使用溫度(處理 溫度)가 점차 高溫化되어 가며 使用壽命도 長期的인 고무의 需要增加가 要請되므로, 고무製品製造業界에서는 이에 알맞고 廣範圍한 特殊고무製品을 만들지 않을 수 없게 되었다. 여기서는 工業用 고무호오스에 利用하고 있는 여러 彈性體들의 特性에 關하여 紹介하기로 한다. 特히 主要하게 取扱한 것은 最大 使用溫度가 約 121°C 以上인 特殊고무, 다시 말하면 부틸고무, 鹽素化 폴리에틸렌, 하이팔론, 에피클로로히드린, EPDM, 폴리클로로프렌, NBR 및 Vamac(에틸렌/아크릴고무)에 關한 것이다.

한편 實驗室的 規模이지만 現場에서 配合上의 問題點도 아울러 다루기로 한다.

II. 各 고무의 特性

一般的으로 고무들間에는 이들 各者 固有의 特性, 다시 말하면 耐油性, 最大 使用溫度, 耐候性 및 壓縮 卷縮率 등이 서로 다른 것이 特徵이다. 例컨대 NBR 은 기름에 浸漬한 後에도 物理的 特性의 保持率이 優秀한 反面, SBR加黃體는 그렇지 않다.

또 EPDM고무는 耐候性 및 耐오존性이 優秀함에 비해, 耐오존防止劑를 添加配合치 않은 天然고무는 上記 特性이 좋지 못하다.

뿐만 아니라 같은 고무일지라도 給合條件에 따라 큰 差異가 있음을 알 수 있다. 例컨대 아크릴로니트릴의

含量이 다른 NBR의 耐油性 試驗에서 各各 顯著한 體積變化를 알 수 있다. 때문에 이와같은 差異點을 念頭에 두고 配合하면 어떠한 고무이라도 使用範圍에 適合한 高무를 選擇할 수 있다.

다음 그림 1에서 그림 4까지는 고무들間의 一般의 特性을 나타낸 것으로 고무種類는 부틸고무를 비롯한 鹽素化 폴리에틸렌(CPE), 클로로술폰화 폴리에틸렌(Hypalon), 에피클로로히드린(ECO) EPDM, 폴리클로로프렌, NBR 및 Vamac等이다. 同 그림에 나타낸 資料들은 이들 供給會社들의 資料提供을 土據로 한 것이다.

그림 1은 上記 고무에 對한 最大連續使用溫度에 關한 것인 바, 最大使用溫度라는 것은 이 溫度에서 10日 동안 連續 老化시킨 後의 彈性體가 最少한 老化前의

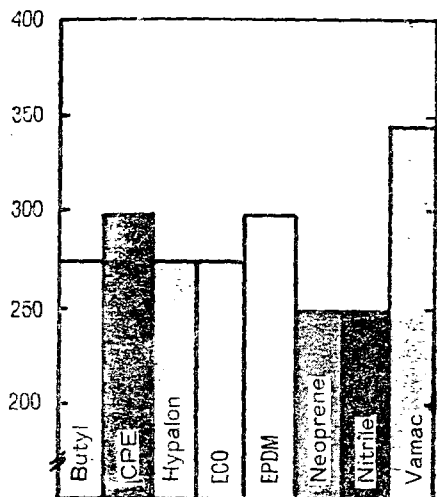


Fig. 1. Maximum temperatures.

* 韓國東海工業株式會社

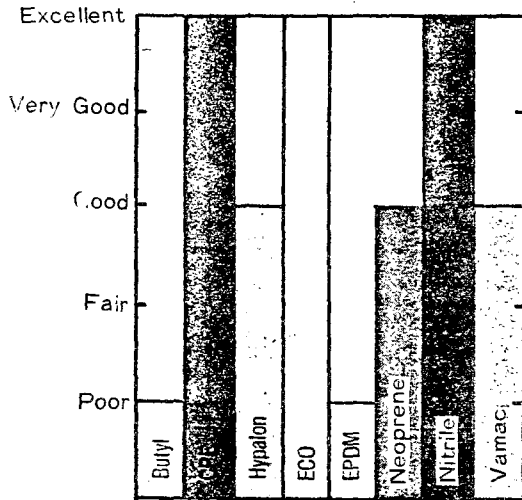


Fig. 2. Oil resistance comparison.

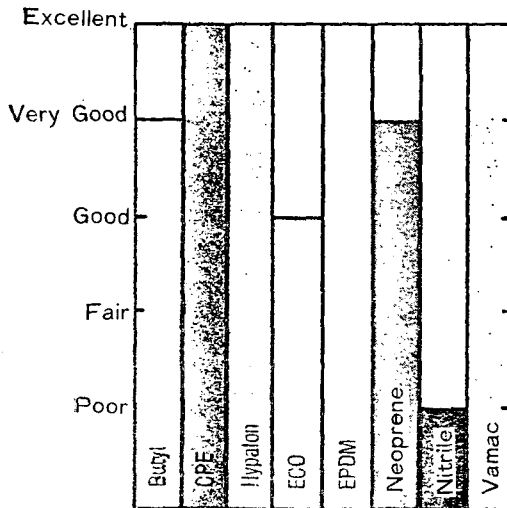


Fig. 3. Ozone resistance comparison.

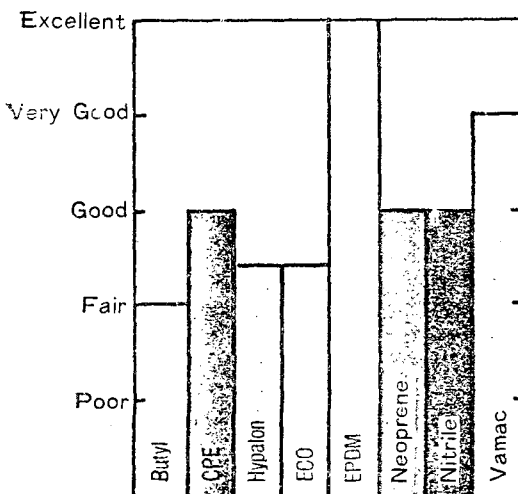


Fig. 4. Relative compression set rating.

50%의 인장강도 유지율 및 75%의 신장률인 평균값을 말한다.

그림 2는 각 고무의 내유성에 관한 것으로 사용기름은 ASTM No. 3 오일이며 사용온도가 100°C이다. 기름에 침漬後, 體積變化率이 15% 以內의 것을 秀, 50%의 것을 可, 100%의 것을 不 等으로 各各 表示하였다.

그림 3은 老化防止劑를 添加하지 않은 고무配合物의 耐侯性 및 耐오존성에 관한 것이고, 그림 4는 壓縮율에 관한 比較값이다. 그런데 同 그림에 있어서, 各 고무 마다 試驗時間과 溫度가 相異하기 때문에 比較가 困難하지만 여기서의 試驗條件은 121°C에서 3日間 行한 값이다.

III. 耐油, 耐溶劑性

여기서는 여러가지 고무를 기름 또는 溶劑에 浸漬시켰을 때의 고무에 미치는 影響을 다루었다. 다음 表 1은 Vamac 加黃體를 選定된 溶液에 浸漬시킨 後의 體積變化狀態이다. Dowtherm 溶液에 浸漬시킨 後의 引張強度 保持率은 95%, 伸張率의 保持率은 75%로 나타났으며 Steering fluid¹⁾에 浸漬시킨 後의 上記 各項目의 保持率은 더욱 큰 것으로 推測할 수 있다.

表 I. Vamac고무의 耐溶劑性

溶劑	浸漬條件	膨潤(%)
Axle lube	149°C, 7日	16
Gear oil	149°C, 3日	4.4
Skydrol 500A	121°C, 7日	214
Sunamatic 141 (ATF)	177°C, 3日	21
브레이크液(Wagner 703)	121°C, 7日	166
Dowtherm 209 (46%)	98°C 14日	14
에틸렌글리콜	100°C, 7日	3.5

이 외에도 Kiton, Teflon, Nylon, 실리콘, 부틸 및 EPDM등의 고무가 耐磷酸에스테르系 溶劑에 適合하다. 다음 表 II는 주어진 浸漬條件下 부틸고무와 鹽素化 부틸고무 1066의 耐溶劑성에 對한 公知資料를 綜合 整理²⁾한 것이다.

Vistalon 6505 (Exxon의 EPDM)의 保持率도 부틸고무들과 거의 同一한 값²⁾을 나타내었다.

부틸 및 EPR을 基材로 한 고무호오스의 알맞은 使用溫度는 磷酸에스테르溶液일 때, 107~121°C³⁾ 程度가 理想的이다.

EPDM고무의 耐老化試驗에 對한 比較값은 表 IV와 같으며, 이들의 配合表도 表 III과 같다. 비록 同一한 EPDM고무이지만(Royalene) 老化前後의 特性이 서로

表 II. 부틸고무의 耐溶劑性

溶劑	浸漬條件	體積變化(%)	引張強度 保持率 (%)	伸張率의 保持率 (%)
Pydraul 60	100°C, 72hr	9.8	98.2	103.9
Pydraul 60	24°C, 1年	6.7	104.8	106.5
Skydrol 500	100°C, 72hr	12.3	88.6	103.3
Skydrol 500	22°C, 1年	3.4	110.2	110.4
Dowguard Antifreeze	100°C, 72hr	-0.1	93.4	82.4
Dowguard Antifreeze	22°C, 1年	-0.8	94.0	97.5
鹽素化 부틸고무의 특성				
Skydrol 500	100°C, 72hr	19.4	74.8	74.6
Skydrol 500	24°C, 1年	5.3	97.0	88.7

表 III. 耐熱用 EPDM의 配合

配合藥品	A	B
Royalene 622	140	—
Royalene X-2380	—	100
酸化亞鉛	3	5
N-774	—	60
N-650	135	—
N-990	200	—
Sunpar 2280	130	—
Naugard 445	—	0.8
스테아르酸	1.0	—
Royalac 133	1.0	—
Tuex	1.5	—
Sartomer SR-350	—	2.0
Dicumyl peroxide 40 KE	—	7.0

表 IV. EPDM加黃體의 物性

項 目	A	B
硬度(쇼아A)	73	73
引張強度(PSI)	1530	2890
伸張率(%)	280	310
老化試驗: 149°C, 500hr		
硬度(쇼아A)	93	77
引張強度(PSI)	不可	1734
伸張率(%)	不可	250

다르다.⁴⁾

다음 表 V는 NBR에 관한 것인데, 고무는 同級이지만 加黃系가 서로 다른 것이 特徵이다. 여기서 壓縮 卷음率의 값은 硬度, 引張強度 및 伸張率 보다 配合條件에 따라 큰 差異가 있다. 即, 配合 1은 sulfur donor 加黃系임에 反해, 配合 2는 黃 1.0phr 보다 큰 Sulfur donor 加黃系로서 配合 1의 壓縮卷음率은 혹심한 老化條件에서 配合 2의 約 折半값이다.

그러나 고무가 서로 다를지라도, 適切한 配合條件을

表 V. NBR系의 加黃效果

項 目	NBR 1	NBR 2
硬度(쇼아A)	73	71
引張強度(PSI)	1810	1680
伸張率(%)	230	270
老化試驗(134°C, 210 hr Texaco urea oil)		
硬度(쇼아A)	73	73
引張強度(PSI)	1110	1340
伸張率(%)	120	90
壓縮 卷음率(%)	26.8	50.0

表 VI. NBR과 CPE의 加黃物性

項 目	NBR	CPE
硬度(쇼아A)	70	75
引張強度(PSI)	1920	2070
伸張率(%)	300	280
老化試驗(121°C, 10日)		
硬度(쇼아A)	78	81
引張強度(PSI)	2010	1750
伸張率(%)	220	250
老化試驗(149°C, 10日)		
硬度(쇼아A)	85	84
引張強度(PSI)	1700	1500
伸張率(%)	90	170
耐油試驗(149°C, 10日 ASTM # 3 oil)		
引張強度(PSI)	1510	1500
伸張率(%)	220	210
耐油試驗(149°C, 10日 Power Steering Fluid)		
引張強度(PSI)	2000	1400
伸張率(%)	280	100

갖추면 비슷한 物理的的特性을 求할 수 있는 바, 다음 表 VI은 NBR 및 CPE의 配合에 따른 比較값을 나타낸 것이다. 이에 의하면 耐 power steering fluid 溶

劑試驗을 例外로 한 各種 使用條件은 거의 類似하므로 相互轉換使用할 수 있음을 뜻한다.

IV. 配合試驗

使用用途에 適合한 配合를 하기 위하여, 配合者는 引張強度, 引裂強度, 體積變化 등을 考慮한 目的物의 標準化, 性能을 알고 있다. 그러나 이같은 것을 알고 있는 配合性質, 다시 말하면 現場에서 쉽사리 配合하고 混合하는 Rheology를 測定하기 위한 定量的 試驗은 極小數에 屬한다. 이에 屬하는 項目은, 例컨대, 單純한 粘度(무으니 可塑性)와 스크오치測定을 機器에 의해 行하고 있으나, 이러한 파라메터는 所期의 押出 또는 braid를 達成하기 위한 充分한 條件을 滿足시켜 주지 못한다.

配合經驗이 豊富한 사람이라면 現場의 配合과 混合條件을 단지 鉛筆과 종이로서 곧 새로운 配合에 臨할 수 있다. 한편 Rheology測定の 標準方法이 아직도 完全히 機器的으로 定立되어 있지 않으나, 無經驗者들이 이들을 使用하여 實驗室의 規模로 測定하던 어느 程度 現場에서 미치는 影響을 推定할 수 있다.

다음에 紹介할 것은 호오스類의 製造工程上 有用한 架橋役割을 하는 混合, 押出, braiding 및 實驗室의 方法에 關하여 重點的으로 論하기로 한다. 여기에 記述한 技術들은 一般的이면서도 여러 彈性體에 適用使用할 수 있다. 特殊配合은 特殊配合에만 制限되어 使用되는 것이 아니며, 參照하여 應用할 수 있다.

(1) 混合

混合이란 簡單히 表現하면 주어진 配合對象物을 品質 및 效能 2가지 面에서 混合하는 것이다. 品質을 定義하자면 모든 配合藥品이 完全히 混合되는 것을 말하며, 대개의 경우 老化前이거나 老化後이거나 間에 加黃體의 物理的 特性이 最大이며, 效能이란 kg當 混合에너지와 時間이 最少일때를 가르키는 바, 이는 生産에 따른 直接的 關係 뿐만 아니라 最終製品의 生産코스트에 影響을 미친다.

實驗室에서 混合사이클의 效能을 測定하기 위하여는 密閉式 混合機(반바리)에 動力集積器를 設置할 수 있다. 이 動力集積器의 役割은 반바리 로오터의 토오르크를 記錄 및 測定한다. 一定한 時間에서 總 토오르크와 時間의 曲線이 混合사이클에서의 總 動力으로 나타난다.

動力集積器는 密閉式 混合機의 混合能力이 30gm에서 約 500kg 以上까지 使用할 수 있다. 小規模의 實驗室用 混合機의 로오터 速度와 熱傳導特性은 現場에서 使用되는 大型 混合機와 同一한 값을 나타내는데

한 例로서 K-10, 500kg容량의 大型 混合機의 單位重量當 總 動力消費는 K-1, 3kg容량의 小型實驗室用 混合機가 消費한 動力과 同一한 rheological properties를 보여준다.

따라서 動力集積器가 附着된 實驗室用 반바리의 使用이 점차 增加되고 있으며, 그 結果 現場에서의 實際 配合과 誤差를 最大 限度로 줄일 수 있다.

時間과 溫度의 測定 및 調節 外에도 配合者는 混合사이클중에서 動力을 測定할 수 있으며, 充填劑, 오일類 및 可塑劑 등을 添加하던지 빼내던지 할 수 있다.

또한 混合效能에 미치는 全體의인 影響, 다시 말하면 반바리의 一般의 混合法에 對한 upside-down, 로오터의 低速에 對한 高速, 벤티사이즈에 따른 영향, 初期에 오일을 添加할때의 影響, 彈性體의 前處理(mastication)등에 따른 影響을 規明할 수 있다. 다음의 2가지 例는 上記點을 考慮한 實際의으로 應用할 수 있는 具體的인 本보기이다.

(1-1) 高粘度의 폴리클로로프렌고무의 配合

여기서는 Neoprene과 高 粘度의 SBR, 多量의 補強性 카아본 블랙, 少量의 기름, 超加黃시스틴의 混合에 있어서 特殊 使用條件을 알아 보기로 한다. 무으니 可塑性가 100°C에서 約 110인 매우 딱딱한 네오프렌과 加黃系의 配合은 通常 마지막 段階에서 加黃劑를 添加하는 2段階 混合方法이다.

그러나 動力集積器가 裝置되어 있는 實驗規模의 K-1 반바리는 단지 1段階混合사이클만 일지라도 良好한 分散과 有效한 스크오치를 얻을 수 있다. 同 混合(1段階 混合)을 現場에서 實施하여 보면 配合藥品의 混合不良 때문에 期待되는 混合을 할 수 없다.

(1-2) 高 니트릴 含量的 配合

低 코스트이면서도 耐油性이 좋은 듀우브製品의 開發을 위하여서는 카아본 블랙과 高 니트릴含量的의 NBR 混合物이다. 實驗室에서는 1段階 사이클의 混合方法일지라도 現場에서는 實驗室과는 달리 分散이 좋지 않음때가 있으므로 2段階로 混合하는 경우가 있다.

(2) 押出

所望스러운 物理的 特性을 얻기 위하여 混合을 철저히 하였다고 하여도 押出성이 좋지 못할때가 있다. 이와 같은 押出不良은 이의 配合自體의 不合理, 混合方法의 未熟 및 押出機와의 相互作用 등과 關聯지을 수 있다.

押出不良을 排除로 한 便利하고도 系統的 方法은 實驗室에서 調整可能하다.

押出作業이 잘 되는지 안되는지를 評價하는 方法은 여러가지가 있다. 우선 標準화된 ASTM D 2230 Method A와 B를 비롯한 機器에 의한 測定 및 技術 등이

있으나 아직도 實驗室에서의 研究와 現場에서의 生産에 따른 差를 矯正하여 주지 못한다.⁵⁾ 그러나 Uniroyal에서 ASTM D-2230 Meethod B를 應用改良한 다이의 膨潤測定(die swell measurement) 方法을 選擇하면 上記 缺點을 解決할 수 있다.

다이를 통하여 물체가 힘을 가하여 주면, 押出될 때 물체의 分子配列이 原狀態로 돌아가려는 傾向, 다시 말하면 너오브로 因하여 길이의 方向은 收縮이 되는 反面, 옆方向은 膨潤된다.

即 너오브가 增加할 수록 옆 方向의 膨潤도 增加한다. 따라서 이런 경우, 過量的 可塑劑를 配合物에 添加하지 않으면 다이의 膨潤은 極大化한다.

根本的으로 다이의 膨潤試驗機 概要는 가장 簡單한 押出機를 想象하면 된다. 다만 試驗前 回轉速度만을 固定시킬 따름이다.

다이의 膨潤에 基本的이면서도 直接的인 影響을 미치는 因子는 다음과 같은 配合, 混合 및 押出機의 性能과 密接한 關係를 가진다.

① 配合의 影響

고무호오스를 例로 들자면, 押出機를 通過한 後 加黃을 하는데 클로로프렌고무는 特히 너오브가 甚한 고무인 바, 이는 이의 種類, 添加된 充填劑의 種類 또는 量에 따라 다이의 膨潤에 各各 큰 差異를 나타낸다.

다음 表 VII과 그림 5는 各種 클로로프렌과 카아본

表 VII. 클로로프렌고무와 평탄성

種類	番號	AA	BB	CC	DD	EE	FF
Neo TW		100	50	—	75	25	—
Neo W		—	50	100	25	75	—
N-550		25	25	25	25	25	25
Neo WRT		—	—	—	—	—	100

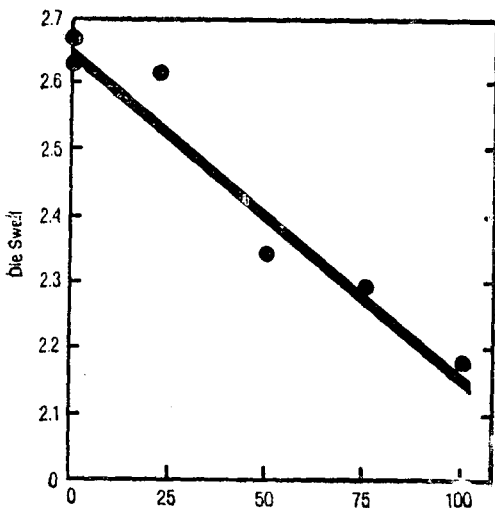


Fig. 5. Neoprene TW (phr).

블랙을 混合한 配合表와 다이의 膨潤에 關한 것이다. 同 그림에 의하면 Neoprene TW의 添加量이 增加할 수록 다이의 膨潤은 低下됨을 볼 수 있으며, 押出時의 作業容易性도 向上된다.

② 混合의 影響

벤티가 各各 다른 混合물은 押出에도 影響을 미친다. 그러므로 다이의 膨潤을 가능한 限 줄이기. 위하여 最適의 混合順序를 確立하여야 한다.

③ 押出機의 影響

多量의 鎖物性, 充填劑를 添加한 EPDM은 高速押出 回轉下에서 押出表面이 고르지 못하다. 高速 押出回轉時에는 경우에 따라 스크류에 配合物이 充滿되지 않아 고무表面이 非正常的으로 된다.

(3) braiding

여기에서의 braiding 이란 것은 다음과 같은 內容이 包含된다. 즉 ① 튜우브의 粘着性 特히 中空 또는 非中空의 棒으로된 호오스, ② wire braid, ③ 配合向上을 위한 特性등이다.

튜우브의 粘着性이란 未加黃고무 固有의 粘着을 變自然的인 現象이다. 天然고무와 클로로프렌고무는 粘着性임에 反해 EPDM과 NBR은 非粘着性이다.

非粘着性的인 고무이라도 可塑劑를 添加한다든지 室溫以上으로 加溫된 狀態이면 서로 粘着性이 發生되어 고무間에 흐름이 생긴다. 그러나 配合條件을 調整하면 이와같은 粘着을 事前에 防止할 수 있으며, 實驗室의 方法으로 粘着度를 定量的으로 測定할 수 있다. 例컨대 Uniroyal Corporate Research⁶⁾에서 考案한 粘着測定器를 紹介하면 다음과 같다.

試驗하고자 하는 一定 크기의 2個의 長方型 試驗片을 既知(1,000g)의 試料에 接觸시킨 後, 一定時間(1hr) 整置하여 둔다.

整置 後, 既知(200g)의 힘(剝離)으로 剝離시켜 試料가 完全히 剝離되었을 때의 時間을 測定하는 原理이다.

剝離時間은 試料間의 粘着에너지와 比例하는 바, 理想的인 剝離時間은 零抄일때가 非粘着임을 意味한다.

다음 表 VIII는 各種고무의 뒤틀림值를 나타낸 것인데

表 VIII

Compound	% Deflection
Nitrile	0
Nitrile/SBR (1)	1.3
Nitrile/SBR (2)	0.5
Natural Rubber	11.2—13.7
EPDM	.2— .4
Vamac	17

<p 189에 계속>

- chem. Soc., Div. Rubber chem., (April, 1971)
- 95) H. Szewczyk, A. Zielasko; polimery, **13**, 415 (1968); C.A., **70**, 107269s (1969)
- 96) I.J. Levine, R.G. Haines; Rubber chem. Technol., **43**, 445 (1970)
- 97) H. Szewczyk; Polimery, **14**, 233 (1969); C.A., **71**, 125683x (1969)
- 98) R.J. Dekock, A. Veermans; Makromol. chem., **95**, 179 (1966)
- 99) L.I. Kopusov, V.V. Zharkov; plast. Massy, 1973 (3), 73; C.A., **79** 19986d (1973)
- 100) J.L. Mulder; Anal. chem. Acta., **38**, 563 (1967)
- 101) H.Y. chem, J.E. Field; J. polymer Sci., pt. B, **5**, 501 (1967)
- 102) 奥本忠興 外 2人; 分析化學, **19**, 1093 (1970)
- 103) E. Cianetti, G. Pecci; Ind. Gomma, **15** (11), 39 (1971); Anal. Abstr., **23**, 2596 (1972)
- 104) K.V. Alekseeva, L.P. Khramova, I.A. Strelnikova; zavod, Lab., **36**, 1304 (1970); Anal. Abstr., **21**, 1909 (1971)
- 105) 奥本忠興 外 2人; 分析化學, **18**, 1483 (1969)
- 106) J. Van Schooten, J.K. Evenhuis; polymer, **6**, 561 (1965)
- 107) K. Tsujii, K. Konishi; Analyst (London), **99**, 54 (1974); C.A., **81**, 121315n (1974)
- 108) R. Gnauck; plaste kautschuk, **22**, 795 (1975)
- 109) A.G. Altenau, L.M. Headley, C.O. Jones, H.C. Ransaw; Anal. chem., **42**, 1280 (1970)
- 110) R.S. Porter; J. polymer sci., pt. A1, **4**, 189 (1966)
- 111) L.A. Wood; Rubber chem. Technol., **48**, 640 (1975)
- 112) D.R. Sewell, D.W. Skidmore; J. polymer Sci., pt. A-1, **6**, 2425 (1968)
- 113) K. Irako, S. Anzai, A. Onishi; Bull. chem. Soc. Jap., **41**, 501 (1968)
- 114) J.G. Koren, R.C. Hirt; Appl. Spectrosc., **21**, 124 (1967); C.A., **66**, 105723d (1967)
- 115) M. Dunko; Faserforsch. Textil tech., **18**, 123 (1967); C.A., **67**, 3243a (1967)
- 116) E. Schroder; plaste kautschuk, **10**, 25 (1964)
- 117) L. Meckel, H.J. Burmister; Mell. iand Textilber., **49**, 105 (1968); C.A., **68**, 40869a (1968)
- 118) V. Bukosek; Mell. iand Textilber., **50**, 435 (1969); 日本科學技術文獻速報, **12**, 31050040 (1969)
- 119) L. Voigt; Kunststoffe, **54**, 2 (1964)
- 120) 田中康之; 日ゴム協誌, **43**, 966 (1970)

<p 200에 이어서>

表 IX

Stock	Braiding Performance	Initial Modulus
EPDM	Very Good	7.3×10^{-6} dyne/cm ²
Natural Rubber	Acceptable	5.6×10^{-6} dyne/cm ²
Neoprene	Unacceptable	3.1×10^{-6} dyne/cm ²

天然고무와 Vamac配合物이 다른 고무配合物 보다 비틀림值가 높은것을 알 수 있다. 따라서 비틀림值가 높은 고무는 wire braiding에 不適合하다. 끝으로 表 IX는 實驗室과 現場에서의 braiding에 따른 모듈러스의 相關關係를 나타낸 것이다.

參 考 文 獻

- Hagman, J.F., Fluid resistance of vamac, dupont Technical Bullitin EA-510.1
- Elastomers chemical resistance Idandbook,

Exxon chemical Co.,

- Fyrquel, Fire Resistant hydraulic fluids and luhricants, materials use guide, Stauffer Chemical Co.
- Allen, Ralph, and Hinckley, Paul, SAE meeting Detroit Michigan
- Hanna, George L., Barker, Robert I and Rodger, Edward R., Processability Testing of elastomers, Illth meeting of Rubber Division, ACS (1977)
- ASTM Annual Standards, July 1975, Vol. 37 p.493
- Pliskin I., Rubber Chemistry and Technoloe 46# 5, 1218 (1973)
- Skewis, J.D., Rubber chemistry and Technology 38#4, 689 (1965)