

## 새로운 等級의 NBR에 關하여

崔 俊 鐵\*

### I. 序 論

NBR이 耐油, 耐燃料油用的 고무로서 利用된 歷史는 40년이 넘는다. 特히 1980年은 獨逸의 Konrad, Tschunker 및 Kleiner가 처음으로 NBR을 合成한 以來 卽 50년이 되는 記念의 해이기도 하다. 現在까지 開發된 耐油性 고무의 種類는 여러가지가 있는데 어떤 것은 NBR 보다 優秀한 耐油效果를 나타내는 것도 있으나 여러가지 物理的 特性과 價格面을 綜合하여 보면 NBR을 凌駕하는 고무는 아직도 開發되어 있지 않다.

最近 自動車部品工業에서는 現在까지 使用되어 오던 基準值 보다 더욱 苛酷한 條件을 要求하기 때문에 이에 副應한 NBR의 品質向上에 關한 研究가 오래전 부터 施行되어 왔다. 다시 말하면 從前 自動車の under-hood 空氣溫度가 120°C 이었으나 現在에는 150°C까지 溫度가 上昇되어 NBR고무가 아닌 다른 耐熱性 고무로 代置하지 않을 수 없었다.

이와같은 特殊고무의 開發趨勢에 따라 開發된 bound antioxidant NBR 卽 NBR과 老化防止劑가 化學結合으로 이루어진 耐熱, 耐油性 NBR 고무에 關하여 紹介하기로 한다.

### II. 討 論

NBR고무는 부타디엔과 아크릴로 니트릴로 부터 에 걸선重合으로 製造되는 바, 부타디엔은 彈性體의 合成

에 基本이 되는 主要 單量體중의 하나이며, 價格面에서도 餘他 單量體 보다 低廉하며 生産方式도 아세틸렌, 에틸알코올, 노르말부탄, 노르말 부틸렌, 原油의 蒸溜 등으로 부터 製造될 수 있기 때문에 原油價가 上昇되어도 多少 低生産價로 生産할 수 있는 利點을 가지고 있다. 한편 아크릴로니트릴(AN)은 1961年 Standard Oil (Ohio)社가 프로필렌, 암모니아 및 空氣를 出發物質로 한 觸媒法(Catalytic process)의 開發로 因하여 低價格의 單量體生産을 할 수 있게 되었다.

NBR 고무는 安定된 生産價, 容易한 加工性, 耐油, 耐燃料油, 耐가스透過性 등의 物理的 特性 때문에 表 1과 같은 여러 分野에 應用되고 있다. 이 외에도 NBR은 PVC 또는 ABS 樹脂와 相溶性이 좋기 때문에 이들과의 混合物은 加黃製品 뿐만 아니라 熱可塑性 製品으로 使用된다.

NBR의 耐熱效果 卽, 120°C에서 150°C로 向上된 溫度까지 耐熱性を 나타내는 NBR의 初期研究는 Cadmate cure system<sup>2)</sup>이었는데 이의 內容은 加黃活性劑로서 酸化亞鉛 (ZnO) 代身 酸化카드늄(CdO)을 使用하고 酸 受容體로는 酸化마그네슘(MgO)을 添加시켰다. 加黃促進劑인 에틸카드메이트(ethyl cadmate)는 酸化카드늄 또는 黃을 供與하는 다른 加黃促進劑와 相互反應을 한다. 이렇게 加黃을 하면 加黃時, 遊離 黃의 含量이 적거나 全然없기 때문에 耐熱성이 向上된다. 耐熱性を 높이기 위하여 아민 또는 퀴놀린系の 老化防止劑가 要求된다.

Lee와 Morrell<sup>3)</sup>은 cadmate 加黃時 向上된 耐熱性에 關한 研究를 하였는데 이같은 理由는 單一黃인 monosulfide로 架橋되는 것으로 說明하고 있다. 이들은 NBR이 加黃條件을 맞추어 주면 150°C에서도 優秀

\* 韓國科學技術研究所

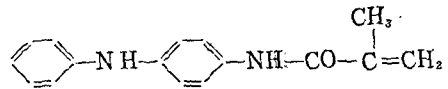
表 1. NBR의 代表的 用途

大 分 類	小 分 類
콘베이어벨트	
電線 및 케이블	
신발 밑창	
印刷用 로울러와 블란킷	
纖維用 spinning cots	
精密成形品	: O-링, 시일, 다이어퍼펜
호 오 스	: 耐油·耐燃料油用の 押出製品 및 포척식제품
油類取扱裝備	: drill pipe protector, swab, cups, packers, blow-out preventors
NBR/PVC 混合物	: 호오스, 케이블 및 자켓, 印刷用로울러, 신발용 밑창, 스폰지(절연)
NBR/PVC/ABS 混合物	: 自動車 計器 판넬 또는窓의 라이너

한 耐熱성을 나타낼 수 있다고 주장하였다. 한편 1970~71年 사이에 International Latex Co.에서는 高濃度の 퀴놀린과 아민老花防止劑를 NBR에 事前 安定化한 製品을 市販한 時가 있었는데 이 技術은 現在 Polysar Co.가 技術代價를 支拂하여 다른 老花防止劑에 妨害가 되지않는 酸化카드늄 加黃시스템의 NBR<sup>1)</sup>을 生産하고 있다.

한편 Goodyear Co.에서는 試驗的으로, 老花防止劑가 結合된 NBR(以下 bound antioxidant NBR)을 重合하고 이를 NBR에 老花防止劑가 添加된 NBR과를 比較하였더니 bound NBR이 越等한 耐熱성을 나타내는 初期의 研究를 遂行하였다. 그러나 그 當時만하여도 만약 bound NBR을 高熱에 暴露시키거나 기름에 浸漬시킬 때에 揮發分의 損失이 생기지 않으면 彈性體로는 使用價値가 없다고 斷定되었다. 사실 NBR 고무는 老花防止劑에 대한 拒否反應이 敏感하므로 永久的인 安定화가 큰 問題이다. Kline과 Miller는 페놀系 또는 아민系의 單量體型 老花防止劑<sup>5,6)</sup>의 合成을 開發하였는데 이들은 부타디엔 또는 스티렌과 重合할 수 있음을 알았고 또한 부타디엔과 AN과의 重合時, 老花防止劑 중의 活性 官能基가 重合構造內에 化學的으로 結合<sup>7)</sup>할 수 있음도 發見하였다.

單量體型 老花防止劑 중에서 아민系가 가장 耐熱성을 向上시키며 工業的 規模로 生産되고 있는 것은 다음 構造式과 같은 N(4-아닐리노페닐)메타아크릴아미



드(N(4-anilinophenyl) methacrylamide)이다.

單量體型 老花防止劑의 性狀은 白色을 띤 灰白色結晶狀 粉末로 使用時에는 미러 少量의 AN에 溶解시킨後, 다른 單量體와 反應器에서 重合시킨다.

이를 利用한 代表的인 重合 例는 다음 表 2와 같으며 最終 完製品은 페놀系의 單量體型 老花防止劑를 使用한 製品보다 아민系의 單量體型 老花防止劑를 使用한 것이 非汚染度가 낮다<sup>8)</sup>.

그러므로 大多數의 bound antioxidant NBR生産에는 아민系를 利用한 老花防止劑가 使用된다. 이들은 酸化카드늄 加黃에 敏感하나 優秀한 耐熱성을 나타내지 않는다. Bound antioxidant NBR은 表 3에서와 같은 Chemigum HR이란 商品名으로 市販되고 있으며 AN의 含量(%)은 22~45이다. 이는 現在까지 使用되고 있는 一般 NBR과 다를 바가 없다.

自動車業界에서는 自動車의 트랜스미션에 둘러싸인 空氣의 溫度가 150°C 또는 그 以上으로 蓄積되는 것을 알았는데 이 高溫의 空氣熱을 大氣溫度로 낮출 수가 없었다. 만약 溫度가 上昇되면 金屬이 屈折되거나 龜裂을 일으키는데 다음 表 4는 各種 金屬의 膨脹係數를

表 2. Bound antioxidant NBR의 製造 例

물	200.0
부타디엔	67.0
아크릴로니트릴	33.0
老花防止劑(單量體型)	1.6
3級-도메실레트르캅탄	0.4
비누	5.4
燐酸칼륨(K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	0.37
나트륨 포름알데히드 술포옥실레이트	0.11
3級-부틸하이드رو퍼옥사이드	0.15
Versene	0.08
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.02

表 3. Bound antioxidant NBR의 等級

Chemigum <sup>TM</sup>	AN(%)
HR-967	22
HR-765	27
HR-665	32
HR-365	39
HR-266	45

表 4. 主要 金屬의 膨脹係數

金 屬	$\ln/\ln^{\circ}F \times 10^{-6}$	比重	用 途
鋼 鐵	7.0	7.0	車體, 프레임, 캐스팅, 샤프트, 베어링
Gregg iron	7.2	7.0	캐스팅, 브레이크드럼, 클러치板, 블록, 캠축
Silicone Bronze A SAE 655	10.0	9.0	油壓라인, 볼트, 피스톤링, 리벳
Manganese Bronze CA 675	11.8	8.36	클러치디스크, 펠브스스템, 펌프로드
Aluminum Casting alloy SAE 39	13.1	2.81	실린더헤드, 피스톤
50 Nickel-50 Chromium	5.54	7.89	排氣 調節板
Wrought Copper SAE CA 122	9.5	8.94	듀우브
SAE CA 360	11.4	8.5	라디에이터, 플러
Die Cast Zinc	27.4	6.6	燃料펌프, 카브레이터
마그네슘합금	14.5	1.8	바퀴, 캐스팅

나타내었다. 이에 의하면 마그네슘 합금鋼의 熱膨脹係數가 鋼鐵 보다 2배 높으며, 純粹한 알루미늄은 鋼鐵 보다 約 2배, 구리 또는 靑銅 보다 1/3이 높다. 亞鉛 합금鋼은 鋼鐵 보다 3배 以上이 높으며, 카스트 鋼 (cast iron)은 連續 高溫狀態나 反復 加熱하거나 冷却시키면 0.5%의 體積膨脹을 일으킨다. 이와같은 理由는 cast iron의 몸체속에 酸化가 發生되거나 크레이징이 일어나기 때문이다. 만약 鋼鐵속에 炭化物이 있으면, 이들이 ferrite와 graphite로 擴散되어 原來의 炭化物 보다 더욱 큰 容量으로 된다.<sup>9)</sup>

金屬은 또한 高溫에서 그들 固有의 強度를 잃기 때문에 이들의 使用條件 即, 用途에 따른 치수變化, 物理的 變化를 考慮하여 디자인하여야 한다. 더우기 燃料消費를 節減하기 위하여 自動車의 輕量化가 活潑히 進行되는 요즘, 自動車製造技術陣은 여러가지 難問題에 直面하게 되었는바, 이같은 理由는 自動車의 輕量化를 위하여 輕金屬을 使用하면 할수록 高溫에서의 熱膨脹度가 增大하기 때문이다.

### III. Bound antioxidant NBR의 配合

Bound antioxidant NBR 고무는 一般 NBR과 同一한 配合과 作業으로 行하여 지며 다만 留意하여야 할 것은 耐熱性을 向上시키기 위하여 充填補強劑로 카아본 블랙 보다 鑛物性 補強劑가 더 效果적이다. 사실 카아본 블랙은 몇몇 彈性體의 耐老化效果를 沮害시켜 준다.

이같은 理由는 明確히 規明되어 있지 않으나 카아본 블랙 表面의 觸媒의 特性 및 酸素錯化物로 結合되기 때문이다.<sup>10)</sup> 다음 그림 1은 150°C에서 70時間 空氣老化

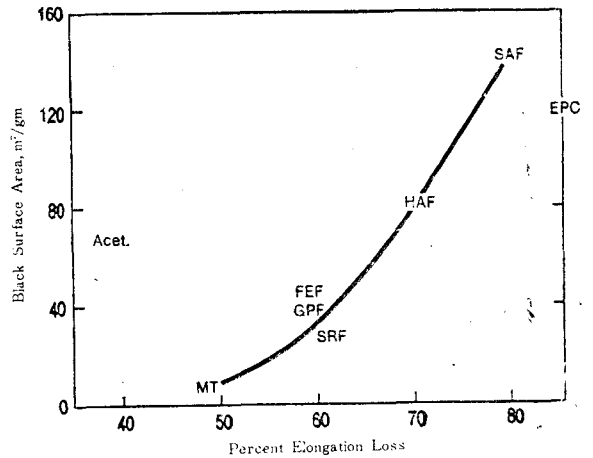


그림 1. Effect of carbon black surface area on elongation loss of 50 part black loaded bound antioxidant NBR aged 70 hrs. at 150°C

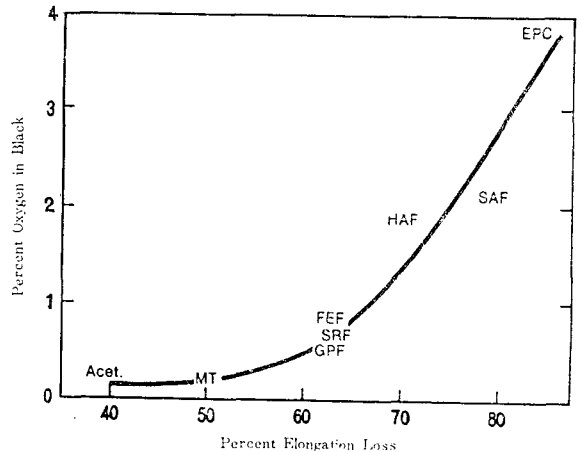


그림 2. Effect of complexed oxygen in black on elongation loss of 50 Part black loaded bound antioxidant NBR 70 hrs. at 150°C

表 5. NBR고무의 耐熱性 比較

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Chemigum HR-665	100.0	—	100.0	100.0	100.0	100.0	—	100.0	—
Krynac 34.60 SP	—	100.0	—	—	—	—	100.0	—	100.0
스테아르酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5
酸化亞鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	—	—	—	—	—
酸化카드뮴	—	—	—	—	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Hi-Sil 233	10.0	10.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	45.0	45.0
Ucrasil DSC-18	0.2	0.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
카아본 블랙(MT)	—	—	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—
카아본 블랙(SRF)	40.0	40.0	—	—	—	—	—	—	—
Plastolein 9789	10.0	—	10.0	10.0	10.0	10.0	—	—	—
Plastikator OT	—	10.0	—	—	—	—	10.0	—	—
Struktol WB-212	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—
老化防止劑 MB	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—
Vulkanox ZMB	—	—	—	—	—	2.0	2.0	1.0	1.0
HVA-2	—	2.0	—	—	—	2.0	2.0	—	—
Hallco C-7092	—	—	—	—	—	—	—	10.0	10.0
TE-80	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0
Wingstay 29	—	—	—	—	—	—	—	3.0	3.0
Stan Mag Bars	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
黃	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
加黃促進劑(Methyl Tuads)	2.0	2.0	—	1.7	1.7	2.0	2.0	2.0	2.0
Amax No. 1	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—
Di-Cup 40C	—	—	3.0	—	—	—	—	—	—
Morfax	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	178.0	182.0	173.1	173.1	175.1	179.9	179.9	179.4	179.4
<u>프레스加黃(163°C, 20分)</u>									
硬度(쇼아 A)(도)	56	55	62	65	67	60	62	65	70
300% 모듈러스(MPa)	5.5	4.1	4.8	6.6	4.8	5.0	6.0	3.4	5.2
引張強度(MPa)	14.5	16.9	14.1	16.2	16.6	17.6	18.8	20.3	25.5
伸張率(%)	550	750	600	560	630	590	620	710	720
<u>Compression Set B</u>									
121°C, 70時間	24.3	46.7	20.9	25.2	32.0	42.0	48.9	28.7	47.3
<u>老化試驗(150°C, 70時間)</u>									
硬度(쇼아 A)(도)	71	85	73	71	73	69	86	73	78
引張強度(MPa)	13.8	—	11.9	15.5	15.0	16.0	7.2	12.6	10.3
伸張率(%)	310	—	430	610	650	660	50	620	290
<u>120時間</u>									
硬度(쇼아 A)(도)	78	—	76	74	77	72	91	73	84
引張強度(MPa)	10.3	—	11.7	12.1	10.7	14.8	10.0	10.7	6.9
伸張率(%)	150	—	380	500	470	580	20	320	90
<u>168時間</u>									
硬度(쇼아 A)(도)	85	—	81	80	78	72	93	81	87
引張強度(MPa)	8.6	—	5.2	11.4	9.5	12.6	10.7	7.9	6.2

새로운 等級의 NBR에 관하여

伸張率(%)	60	—	70	320	320	410	10	180	40
ASTM No. 3오일 (150°C, 70時間), 老化試驗(150°C, 70時間)									
硬度(쇼아 A)(도)	80	82	81	78	80	77	90	79	82
引張強度(MPa)	7.6	—	6.7	7.8	10.2	9.2	—	14.1	5.2
伸張率(%)	120	—	160	280	340	360	—	600	60

表 6. Bound antioxidant NBR에 老化防止劑의 添加影響

	有機過酸化物加黃	低黃含有加黃
<b>相溶性</b>		
效果가 있는 것	HVA-2 antioxidant MB Vulkanox ZMB	Vulkanox ZMB Agerite Stalite Wingstay 29 Naugard 445 HVA-2 Octamine antioxidant DDA
<b>準相溶性</b>		
效果를發揮치 않는 것	Naugard 445 Octamine Wingstay 29 Agerite Stalite Santoflex 77 antioxidant DDA	BLE-25 antioxidant MB Electol H Aminox Santoflex 77 BXA Agerite Resin D Wingstay 200 Wingstay 300
<b>非相溶性</b>		
阻害效果	Agerite white NBC Aminox BXA Flectol H Agerite Resin D	Agerite white NBC

시킨 後, NBR의 伸張率低下에 따른 카아본 블랙의 表面積의 影響에 관한 것이고 그림 2는 伸張率의 低下에 따른 酸素錯化物의 影響을 나타낸 것이다. NBR의 耐熱性과 壓縮 출몰율을 낮추기 하는데 適合한 카아본 블랙은 表面積이 적고 酸素와 錯化物로 되어있지 않는 密度가 높은 블랙, 다시 말하면 Thermal Black이 利用되나 價格面에서 다른 카아본 블랙 보다 2배 이상 高價格이며 生産面에서도 環境公害를 誘發하기 때문에 制限된 量으로 供給되고 있다. 美國內의 카아본 블랙 工業은 原料인 原油와 오일의 缺乏, 施設의 老朽, 政府의 嚴格한 公害規制 등으로 因하여 現在 變換段階에 處하여 있다. 그러므로 特殊效果를 發揮하는 特殊고무를 위한 여러 種類의 카아본 블랙의 購入은 가까운 將來에 不可能할 것이다.

이런 觀點에서 鑛物性 充填劑가 더욱 絶실히 必要로 하는데 이 중에서도 Organosilane의 커플링劑를 利用

하면 카아본 블랙이 發揮하는 效果와 同一한 效果를 나타낼 수 있다. Bound antioxidant NBR과 鑛物性 充填劑를 配合하여 얻은 物理的 特性의 資料는 從來의 NBR과 함께 여러 文獻에 紹介되고 있는데 bound antioxidant NBR은 다른 NBR보다 耐熱效果가 두드러지게 向上됨을 알 수 있다. 실리카중에서도 非結晶性 실리카를 充填劑로 使用하면 一般의 物理的 特性 뿐만 아니라 耐熱性을 더욱 增加시킨다.

다음 表 5는 bound antioxidant NBR과 各種 配合劑를 混合하고 이들의 耐熱性에 關하여 比較한 資料인 바, 配合 A와 配合 B는 同一한 少量의 加黃劑 黃과 카아본 블랙下에서 AN含量이 32%인 bound antioxidant Chemigum HR-665와 AN含量이 34%인 Krynac 34.60SP을 比較한 것이며, 配合 C와 D 및 E는 各各 bound antioxidant NBR에 有機過酸化物, 少量의 黃과 酸化亞鉛 및 酸化카드늄으로 加黃된 配合物의

物性を 나타내었고, 配合 F와 配合 G는 bound antioxidant NBR과 Krynac 34. 60SP 各各을 酸化카드늄 加黃劑存在下에 加黃시킨 配合物을 比較한 것이다. 故로 配合 H와 配合 I는 各其 다른 老化防止劑와 可塑劑를 添加한 後의 物理的 特性을 나타낸 것이다.

上記 表에 의하면 bound antioxidant NBR은 몇몇 固有한 特性을 보여 주는데, 이것은 一般 NBR이 發揮하는 여러 分野에 卓越한 效果를 나타냄을 알 수 있다. 그럼에도 不拘하고 이 特殊 NBR은 一般 NBR이 使用하는 여러 配合劑들, 特히 加黃劑와 함께 加黃할 수 있음을 알 수 있으며 連續老化試驗, 다시 말하면 처음에는 기름 또는 燃料油에 浸漬시키고 다음에는 空氣老化試驗後의 耐熱試驗에 bound antioxidant NBR이 얼마나 安定한가를 나타내었다. 또 시일 分野에 重要視되는 壓縮줄음率에서도 向上된 耐熱效果를 알 수 있다. Bound antioxidant NBR에 다른 老化防止劑를 配合途中에 添加하여도 無妨하지만, 不適當한 老化防止劑를 選擇하면 豫想하였던 結果와는 다른 結果를 招來할 念慮가 있다. 現在까지의 試驗結果에 의하면 bound antioxidant NBR에 別途로 老化防止劑를 添加하여도 뚜렷한 耐熱向上을 發見하지 못하였는바, 만약 老化防止劑를 반드시 添加하고 싶으면 事前에 充分한 實驗을 거쳐 結果를 判斷한 後에 添加하는 것이 바람직하다.

다음 表 6은 活性인 鎳物性 充填劑를 使用할 때의 各種 老化防止劑, 例컨대 有機過酸化物, 低含有 黃과 酸化亞鉛에 關한 것인데, 製品生産을 中斷하고 있는 Agerite White와 NBC는 bound antioxidant NBR의 耐熱效果를 低下시키는 作用이 있으므로 使用하지 않는 것이 바람직하다.

한편 酸化카드늄 加黃系는 bound antioxidant NBR의 耐熱效果를 向上시켜 주지만 이 化合物의 有毒性 때문에 勸獎할 수 없다. 다만 酸化카드늄이 使用되고 있는 경우가 있는데 이것은 粉末狀이 아니고 마스터벳 취하여 利用되고 있을 뿐이다.

Bound antioxidant NBR은 1973年 Dunn 및 諸氏<sup>11)</sup>가 提唱하던 耐熱範圍와 一致한 값을 나타내는데 이 提案은 保持率이 15°C에서 168時間 老化시킨 後의 伸張率이 50%, 硬度增加가 最大 12도, 最大 모듈러스增加를 200%로 限定한 것이다. 이 외에도 150°C와 ASTM No. 3 오일에서 70時間 浸漬老化시킨 後, 이어서 同一 溫度와 同一 時間에서 空氣老化시키는 連續試驗에서 最少 50%의 伸張率의 保持率을 要求하고 있는데, 表 5의 配合 E와 配合 F가 이들 規定範圍와 一致한 값을 보이고 있다.

## IV. 自動車用 고무部品에의 應用

Bound antioxidant NBR 고무는 고무工業에서 이들의 眞價를 評價받기 위하여 4~5年前부터 自動車用 고무部品으로 利用하고자 實驗室 또는 現場에서 多角度的 實驗을 行하였다. 그 結果, 이 고무는 에피클로로히드린고무 또는 폴리아크릴레이트고무와 競爭의 對象이 되지 않던 一般 NBR와 代替使用할 수 있음을 알았다. 以下는 自動車用 고무部品에 利用되는 bound antioxidant NBR의 用途에 關한 것이다.

### 1. 시일類

Bound antioxidant NBR는 鎳物性 充填劑單獨으로 配合하지 않는다. 實際, 數年동안 카아본 블랙으로 配合된 베어링용 립 시일이 製品化되고 있는데 이들 시일의 한 豫備試驗에서 一般 NBR보다 耐摩耗性이 2倍以上 向上된 結果를 얻었다(試驗溫度 14°C). 一般의으로 시일의 具備條件으로는 고무의 表面이 딱딱하여야 하는데 이같은 理由는 接觸하는 샤프트와의 磨擦을 最少한 줄이기 위함이다. 그러나 溶液의 漏泄防止와 샤프트를 감싸기 위하여 彈性特性을 維持하여야 한다. 샤프트와 接觸을 하는 립은 高速下에 表面溫度가 205°C에 達하게 되며, 샤프트의 回轉速度에 關係되는 구불구불한 幅으로 破損(sinusoidal distortion) 되는 部分에 接하게 된다. 그렇기 때문에 시일에 要하는 物性은 모듈러스, 壓縮줄음율, 耐摩耗性, 腐蝕性 및 彈力回復性 등이 重要 項目이다. 다음 그림 3은 AN含量이 中間인 Chemigum HR-665와 一般 NBR에 있어서 카

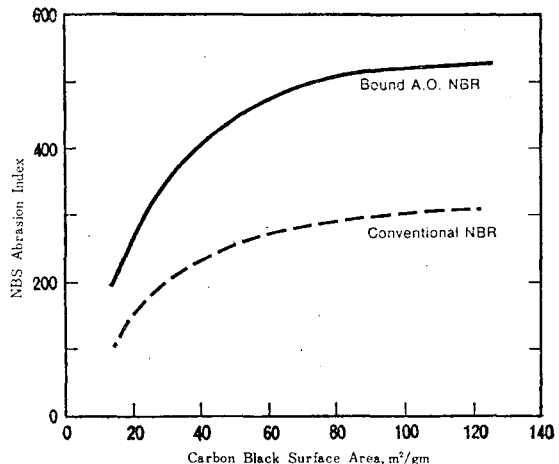


그림 3. NBS abrasion comparison of conventional and bound antioxidant NBR 50 part black loaded compounds.

表 7. 물펌프 시일용 配合(138°C의 耐熱性)

Chemigum HR-662	100.0
Hi-Sil 233	40.0
酸化亞鉛	3.0
스테아르酸	1.0
Silane A-189	0.4
TE-80	1.0
Hercoflex 600	7.0
Plastolein 9055	8.0
黃	0.3
Methyl Tuads	2.0
Morfax	1.0
	163.7
比重	1.152
<u>프레스加黃(163°C, 10分)</u>	
硬度(쇼아A)(도)	59
300% 모듈러스(MPa)	3.1
引張強度(MPa)	15.5
伸張率(%)	740
<u>Compression Set B, 121°C, 70時間</u>	
老化試驗(135°C, 70時間)	29.2
硬度(쇼아A)(도)	72
引張強度(MPa)	18.1
伸張率(%)	680
<u>耐油·耐水試驗 ASTM No. 3오일(121°C, 70時間)</u>	
硬度(쇼아A)(도)	60
體積變化(%)	3.4
引張強度(MPa)	15.2
伸張率(%)	680
<u>에틸렌글리콜(121°C, 70時間)</u>	
硬度(쇼아A)(도)	59
體積變化(%)	-3.8
引張強度(MPa)	17.4
伸張率	690
<u>蒸溜水(100°C, 500時間)</u>	
硬度(쇼아A)(도)	60
體積變化(%)	-3.3
引張強度(MPa)	18.4
伸張率(%)	690
<u>에틸렌글리콜과 물(50:50)(138°C, 500時間)</u>	
硬度(쇼아A)(도)	60
體積變化(%)	4.2
引張強度(MPa)	15.5
伸張率(%)	810

아본 블레이크 50phr 配合된 配合物을 NBS 摩耗試驗機로 測定比較한 것이다. 이에 의하면 bound antioxidant NBR의 表面積이 越等히 優秀한 것으로 나타났다.

한편 使用溫度가 150°C인 power steering 시일을 5年동안 生産하고 이를 現場에서 評價하고 있는바, 自動車關聯 技術者들은 기름의 溫度가 150°C 以上 超過되지 않으며 이 溫度에서는 고무가 急激히 分解되어 시일에 惡影響을 주는 것을 알았다. 따라서 耐摩耗性과 使用壽命이 긴 bound antioxidant NBR을 이들 시일에 應用하면 바람직하겠다.

ASTM 5DH 708-A26, B16, E36, Z1, Z2, Z3 및 Z4에 一致하는 側面으로 切斷된 폴리아크릴레이트 트란스밋션 가스켓이 生産, 販賣되고 있으나, 반드시 아크릴레이트고무가 上記 條件에 全部 一致하지는 않는다. 그러므로 適當한 等級에 이 bound antioxidant NBR을 代替함이 妥當할 것이다.

트란스밋션 시일과 트란스밋션 OD 펌프시일 및 디젤엔진의 crevice시일 등에 이 特殊 NBR을 基材로 하여 生産되고 있다.

Bound antioxidant NBR의 期待되는 新 應用分野는 기름濾過桶의 anti-drain back valve인데 이것은 두께 0.020인치, 直徑 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>인치의 平圓板으로서 機能은 自動車가 멈추었을 때 크랭크케이스에 기름이 排出되는 것을 막아준다. 現在, 이 分野에 에피클로르히드린고무가 成形品으로 使用되고 있으나 이 特殊 NBR을 押出하고 平板狀으로 切斷하여 使用하면 이 보다 좋은 고무는 없을 것이다.

自動車가 점차 輕量化, 小型化됨에 따라 冷却시스템도 比例的으로 小型化되어 가고 있는데, 그 結果 라디에이터의 무게減少 뿐만 아니라 冷媒의 使用量도 줄일 수 있는 契機가 주어졌다. 그러나 加壓狀態의 冷却시스템의 稼動溫度는 121°C에서 138°C로 上昇되었다.

이럼에도 不拘하고 고무配合技術者들은 Hi-Sil로 充填된 시일 配合를 回避하는 경향인데, 이같은 理由는 이것이 물에 매우 예민하기 때문이다. 그러나 bound antioxidant NBR을 基材로 한 한 試驗의 結果에 의하면 期待以上の 效果를 나타내었다고 한다. 다시 말하면 試料를 에틸렌글리콜과 물로 混合된 冷媒에 浸漬시키고 加壓式 老化試驗機에서 138°C의 溫度를 유지시키고 500時間동안 연속 老化시킨 結果 體積變化가 겨우 4%에 지나지 않았고 其他 다른 物性은 거의 變化가 없었다. 다음 表 7은 이와 關聯된 試驗資料이다.

## 2. 燃料系

燃料系에 있어서는 카브레이터보다 燃料霧射시스템

表 8. Intank electric fuel pump isolator

Chemigum HR-665	100.0
Mistron vapor talc	60.0
Hi-Sil EP	30.0
Hi-Sil 233	15.0
Ucarsil DSC-18	0.9
폴리에틸렌 AC-617	1.0
프탈산디옥틸	45.0
Hercoflex 600	35.0
카아본블랙(GPF)	10.0
스테아르산	1.0
Scorchgard O	10.0
Protox 169 Zinc oxide	5.0
Pennac TM	2.0
Durax	1.2
黃	0.3
Sulfasan R	1.2
Santogard PVI	0.4
	318.0
比重	1.295
프레스加黃(166°C, 20分)	
硬度(쇼아A)(도)	40
300% 모듈러스 (MPa)	2.3
引張強度(MPa)	7.1
伸張率(%)	720
耐油試驗(ASTM標準 燃料油 C, 室溫 70時間)	
硬度(쇼아A)(도)	40
體積變化(%)	3.7
引張強度(MPa)	4.3
伸張率(%)	570

의 使用如何에 따라 큰 關心을 가지고 있는데, 미국 디트로이트 技術者들은 燃料供給시스템의 改善에 관한 연구를 하고 있다. 燃料펌프는 燃料탱크內에 있는데 이들은 이미 制限된 使用目的外에는 使用하지 않는다. 그러나 펌프에서 發生된 케비테이션소음은 低減시킬 수 있다. 燃料펌프의 아이소레이터(isolate)는 現在 現場試驗을 行하고 있는데 主要 項目은 充分한 騒音減少와 使用壽命에 관한 것이다.

燃料펌프 아이소레이터는 길이가 6인치 너비가 3인치 인 고무컵 모양으로 燃料펌프에 있다. 이에 관한 配合는 表 8에서와 같이 AN含量이 中級인 Chemigum HR-665에 鑛物性 充填劑와 多量의 可塑劑를 添加하였는데 이렇게 하므로써 使用時에 柔軟性을 維持할 수 있기 때문이다.

### 3. 燃料호오스

現在 自動車工業에서 가장 깊은 關心을 가지고 있는 分野가 바로 燃料供給用 호오스의 品質向上에 있다.

앞으로는 大氣중에 揮發性 燃料損失을 排除하기 위하여 多量의 金屬 튜우브가 고무호오스를 代身하여 使用될 것이 豫想된다. 그러나 振動狀態에서는 고무材料 만큼 理想的인 것이 없다. 이에 利用되는 고무로는 數年前 부터 一般用 NBR이 클로로프렌과 함께 使用되었으나 最近 오존龜裂에 의한 劣化 때문에 問題가 惹起되었다. 이와 같은 劣化發生原因은 30% 芳香族 非芳香族 有燃料로부터 50% 芳香族 非芳香族 有燃料로 轉換되었기 때문이다. 지난 79年 基準 美國에서 生産되는 揮發油중 約 40%가 납을 含有하지 않는 것으로 밝혀졌으며, 80년에는 이의 比重이 50%로 增加生産할 計劃이다. 龜裂發生의 原因은 클로로프렌자켓에서 耐오존防

表 9. 自動車用 燃料호오스의 基本條件

	GM-6107M(一般用)	GM-6147M	GM-6165M(耐熱用)
	NBR	ECO	NBR
引張強度(MPa)	8.3	8.3	8.3
伸張率(%)	200	200	225
低溫韌性(-40°C)			
大氣중	통과	통과	통과
ASTM No. 3 오일(70時間)	통과(100°C)	통과(150°C)	통과(125°C)
燃料 C油(48時間)	—	—	통과
메탄올의 不溶分	7.75g/m <sup>2</sup> (Fuel B)	—	5g/m <sup>2</sup> (Fuel C)
耐熱試驗	100°C, 70hr	150°C, 70hr	125°C, 70hr
耐燃料油試驗	48hr	70hr	48hr
	Fuel B	Fuel C	Fuel C
	—	—	6週
Sour 가솔린 試驗	不要	不要	要



止劑와 왁스가 抽出損失되기 때문이다. 그러나 1979년부터 하이팔론자켓을 이分野의 호오스에 使用하였더니 耐오존性を 보였다.

에피클로로히드린 (ECO) 고무가 耐熱性, 耐오존性, 耐燃料油에 優秀하기 때문에 NBR의 代替고무로 豫想하였으나 燃料霧射裝着 自動車에서 豫想外の 短點을 發見하게 되었는데, 이는 Sour揮發油의 發生 때문이다. 이 Sour揮發油는 揮發油 중에 있는 反應性 芳香族化合物이 自然酸化에 의해 生成되며 이의 主成分으로는 hydroperoxide가 檢出되었다. 最近에 이르러 Sour揮發油의 發生이 增加되고 있는데 이는 最近 揮發油 生産時에 芳香族 生成含量을 增加시키기 때문이다.

한 例로서 79年度 美國이 生産한 揮發油중 납이 含有되어 있지 않은 것, 다시 말하면 安티녹킹劑로 메틸시클로펜타디에닐 망간에스 트리카르보닐(MMT)을 添加치 않은 揮發油의 生産이 不可避하게 되었다. 이 揮發油에는 4%의 芳香族化合物이 包含되어 있으나 在來의 납含有 揮發油와 同一한 옥탄價를 나타낸다. 그러나 燃料霧射시스템에서 空氣와 接觸하거나 구리와 부딪칠 때에는 過酸化物的 生成을 促進시킨다.

1980年 제네럴 모터社에서는 自社規格으로 GM-6165M이란 NBR 호오스規格을 積極 活用코자 하는 바, 이의 內容은 하이팔론자켓과 함께 耐熱性 NBR호오스에 關한 性能許用範圍의 基準值이다. 이 特殊 耐熱性 NBR 호오스와 一般 NBR 호오스 및 ECO호오스에 對한 標準規格値는 表 9와 같다. 이 規格과 一致되는 NBR 호오스를 開發하였는데 使用고무는 AN含量 28%인 Chemigum HR-765이다.<sup>12)</sup> 上記 規格에 의한 試驗方法은 125°C에서 720時間의 條件 外에도 1,000時間 空氣老化시키는 것으로 이에 關한 配合 및 試驗結果는 表 10과 같으며 보다 具體的인 資料는 參考文獻을 参照하기 바란다.

表 10. GM-6165M 耐熱性 NBR 호오스의 配合

Chemigum HR-765	100.0
Mistron Vapor Talc	40.0
Harwick Silica A	35.0
Hi-Sil 233	15.0
Hi-Sil EP	40.0
Ucrasil DSC-18	1.0
폴리에틸렌 AC-617	1.0
Naugard 445	4.0
Hercoflex 600	20.0
United SL-90 Black	5.0
스테아르산	0.5
Protox 169 ZnO	5.0
Scorchgard O	10.0
Pennac TM	1.2
Durax	1.2
Sulfasan R	1.6
Santogard PVI	0.4
	280.9
<u>프레스加黃(163°C, 20分)</u>	
硬度(쇼아A)(도)	66
引張強度(MPa)	9.7
伸張率(%)	380
<u>老化試驗(125°C, 720時間)</u>	
硬度(쇼아A)(도)	89
引張強度(MPa)	9.3
伸張率(%)	70
<u>低溫 韌性(-40°C, 5時間)</u>	
ASTM No. 3오일(125°C, 70時間)	통과
ASTM標準燃料油 C(室溫, 48時間)	통과
125°C, 504 時間老化	통과
Fuel C 抽出後, 메탄을不溶分	3.0g/m <sup>2</sup>

表 11. Sour 가솔린試驗

	CR	CO	ECO	ETER	CSM	28% AN, NBR	CFM
硬度(쇼아A)(도)	70	73	69	65	67	67	72
引張強度(MPa)	11.4	9.5	9.0	9.1	10.9	9.8	11.4
伸張率(%)	200	310	360	430	440	380	150
<u>1 週 後</u>							
硬度(쇼아A)(도)	40	50	40	38	40	53	68
引張強度(MPa)	1.2	5.7	2.9	1.2	3.1	7.6	11.9
伸張率(%)	130	160	190	180	180	240	120
<u>2 週 後</u>							
硬度(쇼아A)(도)	—	40	15	10	32	55	70

引張強度(MPa)	—	2.2	2.2	0.3	2.1	4.3	11.9
伸張率(%)	—	250	100	80	170	190	180
3 週 後							
硬度(쇼아A)(도)	—	26	—	—	35	56	68
引張強度(MPa)	—	0.2	—	—	1.9	3.3	11.6
伸張率(%)	—	270	—	—	160	130	100
4 週 後							
硬度(쇼아A)(도)	—	18	—	—	30	61	70
引張強度(MPa)	—	—	—	—	1.2	3.3	11.1
伸張率(%)	—	—	—	—	25	110	100
5 週 後							
硬度(쇼아A)(도)	—	9	—	—	26	64	68
引張強度(MPa)	—	—	—	—	0.2	3.3	10.9
伸張率(%)	—	—	—	—	80	90	120
6 週 後							
硬度(쇼아A)(도)	—	—	—	—	—	68	69
引張強度(MPa)	—	—	—	—	—	3.3	11.2
伸張率(%)	—	—	—	—	—	70	110

試驗條件: Indolene HO-111, 3급 부틸하이드로퍼옥사이드로 peroxide No를 50으로 調節하여 溫度 40°C에서 每週 使用燃料을 交換하였음.

#### 4. Sour揮發油의 試驗

實驗室的 試驗目的을 위한 Sour揮發油의 製造過程은 GM-6165 M에 紹介되고 있는데, 이에 의하면 American Oil社에서 製造된 Indolene HO-111을 芳香族 29%含有의 標準試驗燃料油로 定하였다.

이 燃料油의 特徵은 過酸化物 No가 50인 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드이다.

試驗操作은 40°C로 維持된 Sour揮發油에 試料를 6 週間 露出하는데 每週日마다 새로운 Sour揮發油를 交換하여 주어야 한다.

여러 고무를 使用한 試驗結果는 表 11과 같은데 CR은 一週後, 屈折이 일어났다. 에피클로로히드린의 homopolymer(CO), copolymer(ECO) 및 terpolymer(ETER)는 同試驗에서 겨우 2~3週內에 反應을 나타내었다. 即 이들 3가지 모두가 고무表面에 크레이징을 發生시켰고 카아본 블랙이 손에 묻어 나왔다.

또 이 以上の 時間이 經過되면 完全히 溶解되었다. 하이팔론(CSM)은 5週 동안 견디었다. 다만 플루오르 고무만이 實際적으로 耐 Sour揮發油에 優秀하였다. 그러나 bound antioxidant NBR는 플루오르고무를 除外한 어떤 다른 고무보다 耐 Sour揮發油에 강한 性質을 나타내었다.

即, 6週 동안 견디었는데 外部形態가 試驗前 보다 固化되었으나 使用 가능한 彈力性을 보였다.

Sour揮發油에 구리鹽을 添加하면 劣化效果<sup>13)</sup>를 더욱 促進시킨다. 구리鹽을 添加시킨 이 溶液을 利用한 上記고무의 試驗結果는 아직 公表된 것이 없으나 活潑히 研究중인 것으로 알고 있다.

Sour揮發油의 集中的 試驗外에도 앞으로는 호오스의 壁을 통하여 漏泄되는 揮發油의 損失防止와 各種 고무의 耐 gashol性에 關하여 研究가 進行될 것이다. 한편 制限의이긴 하나 이미 商業적으로 利用이 活潑한 알코올과 芳香族系 混合燃料油는 在來의 老化防止劑를 代身하여 生産되고 있다. 만약 gashol이 廣範圍하게 活用되면 이에 理想的인 bound antioxidant NBR이 더욱 活潑히 利用될 것으로 믿는다.

#### V. 結 論

Bound antioxidant NBR 合成고무는 現在까지 어떠한 NBR를 使用하여도 用途에 적합치 않는 NBR部品에 뛰어난 性能을 發揮한다. 이같은 性能은 實驗室의 評價보다 實際에는 더욱 眞價를 나타낼 것이며 이의 眞價는 石油源의 枯渇로 다른 特殊고무의 製造가 困難하게 되고 生産價가 上昇되면 이의 使用如否를 再 確認하게 될 것이다.

自動車業界에서는 自動車의 輕量化, 熱源의 保持, 空氣순환 및 冷媒시스템의 向上 등에 關하여 不斷한 努力을 기울임과 同時에 NBR의 新 用途開發에 關心을

가지고 있다. Bound antioxidant NBR은 一般 NBR을 使用하였을 때 發生된 各種 缺點을 代身한 有用한 것으로 將次 耐油·耐燃料油用의 競爭고무로 登場한 것이다.

### 參 考 文 獻

1. W. Hofmann, A rubber review for 1963, Nitrile Rubber, Rubber Chem. Technol., 37 Part 2 (1964)
2. D.A. Paulin, French Patent 70-18043 (March, 19, 1972)
3. T.C.P. Lee & S.H. Morrell, Network changes in Nitrile rubber at elevated temperatures, RAPRA Research report 201, May 15, 1972
4. D.C. Coulthard & W.D. Gunter, New compounding approaches to heat resistant NBR, Presented at a meeting of the rubber division, American Chemical Society, Oct., 7~10, 1975
5. R.H. Kline & J.P. Miller, Preparation and activity of polymerizable antioxidants for emulsion Rubbers, Rubber Chem. Technol. 46, 96 (1973)
6. R.H. Kline, Polymerizable antioxidants in elastomers, presented at a meeting of the rubber division, American Chemical Society,

Toronto, Canada, May 7~10, 1974

7. G.E. Meyer, R.W. Kavchok & F.J. Naples, Emulsion rubbers copolymerized with monomeric antioxidants, Rubber Chem Technol 46, 106 (1973)
8. J.W. Horvath, J.R. Purdon, Jr. G.E. Meger & F.J. Naples, polymerization stabilized NBR: A significant advance in age resistance via nonextractable antioxidants, Applied polymer symposium No 25, 187 (1974)
9. SAE Handbook, (1976)
10. J.W. Harvath & J.L. Bush, Exploring the potential of bound antioxidant nitrile rubber in automotive applications, SAE paper No 770863, (1978)
11. J.R. Dunn, P.S. Byrne & D.C. Coulthard; Heat resistant nitrile rubber, IISRP annual meeting, San Francisco, Cal., May 17, (1973)
12. J.W. Horvath; High performance nitrile rubber automotive fuel hose. Presented at a meeting of the rubber division, American Chemical Society, Atlanta, Georgia, March, 27~30, (1979)
13. A. Nersasian; Effect of Sour gasoline on rubber hose, Rubber and Plastics News, June, 26 (1978)

### = 토막소식 =

#### 말레이시아, 79年度 好況

말레이시아는 79年度 經濟가 好況을 누렸는데 1~5월까지 5個月동안 主要 5個 產品 即 天然고무, 석유, 파암오일, 木材 및 朱錫 등은 好景氣를 보였음. 이 5個 商品의 收出은 同期間동안 10억 弗 以上을 上廻하는 것으로 나타났으며, 輸出收入金은 前年 同期의 28억 弗에 比하여 40억 弗로 나타났음.

Elastomerics, 111(12), 56('79)

#### 유럽의 80年度 폴리우레탄 需要豫測

유럽, 中東 및 아프리카 3地域에서의 79年度 폴리우레탄(PUR)의 需要는 1.3백 만톤으로 推定되며 80年度에는 1.4백 만톤으로 豫想하고 있음. 그러나 80年度의 rigid foam의 需要增加는 前年比 9% 以上을 豫想하

고 있는 바, 이는 에너지 節約化를 통한 絶緣材의 需要增加가 豫想되기 때문임.

flexible foam은 857천톤, PUR彈性體는 13천톤으로 豫想되는데 주로 신발류와 自動車에 使用됨.

PUR의 大量需要處는 輸送分野인데, 自動車臺當 平均 PUR의 消費 即 쿠션, 시이팅등에 15kg의 flexible 또는 semiflexible foam이 消費되고 있음.

침구류에는 79年度 需要가 376천톤이었으나, 80年度에는 386천톤으로 豫想하며, 家具類에는 195천톤 (79年)에서 201천톤 ('80年度)으로 推定하고 있다.

한편 reinforced RIM의 開發로 유리 纖維와 混合하여 補强性 RIM펜더, 본넷 또는 후드 등에 이의 需要가 急增하리라 豫想하고 있음.

Modern Plastics Inti., Dec (79)