

時代的 品質要求에 適中시킨 새로운 NBR

編 輯 部

(註) 本稿는 日本의 大成社 刊『POLYFILE』1986年 8月號의 特集인 「高性能 ELastomer 를 찾아서」(大石哲*, 田村光宏*) 中의 「새로운 NBR」을 全訳한것으로서 새로운 性能의 Polymer와 함께, 性能改良을 위한 過程도 돋보이는 바 있다고 생각되어 資料로 提供하는 바이다.
-編輯部-

1. 머리에

고무産業은 70%가 自動車産業에 依存하는바 合成고무材料技術은 自動車を 中心으로 成長하고 進歩한다고 말해도 過言이아니다. 高機能, 高性能과 함께 感性의 時代에 突入했다고 할 수 있는 自動車の 市場需要에 呼應하는 自動車製作에 있어서 合成고무材料는 自動車の 設計·開發

의 Key technology의 存在로 한층 그 重要性이 높아지고있는 것이다. 特히 耐油性 特殊고무는 自動車の 新技術動向을 제쳐놓고는 論議하기 어렵다고 할 수 있다.

耐油性 特殊고무에 對하여 自動車を 中心으로 한 要求品質은 表1에서 보는바와 같이 還境問題, 에너지問題, 安全性·居住性向上의 세가지로 大別되는 自動車の 技術動向에 따라 變化

表 1. 自動車を 中心으로한 要求品質의 耐油性特殊고무

自動車의 技術變化		新装着또는擴大고무部品	고무材料特性의 要求品質	開發製品(일본제온)	
還境問題	排氣가스規制	가소린의 無鉛化	-	耐芳香族炭化水素膨潤性 耐溶劑龜裂成長性	DN Series
		排出가스機器의 採用	Emission Control hose 二次空氣導入 호오스	耐熱性, 耐候性兼備	Gechron 1000 Series
에너지問題	SHED法에 따른 蒸發 規制	燃料蒸發損失對策	Canister hose, Evapo hose	耐가소린透過性, 低抽出性	DN Series
	엔진燃料効率	電子制御式燃料噴射 裝置 Turbo化, DOHC化	電子噴射用燃料 호오스 Turbo air duct hose, oil cooler hose	耐 Sour 가소린性 耐輻射熱性 耐熱性	Zetpol, Technoflon AR40, 50 Series
에너지問題	輕量, 小形化	車輛의 輕量化 構造變更(FE化等)	- 等速Joint boots cover類	耐寒性, 耐熱性, 耐屈曲疲勞性	Zetpol, Elastar
	走行抵抗抵減	高性能潤滑油化	-	耐低粘度合成潤滑油性	Zetpol
	代替燃料	알콜 添加가소린		耐 Gasohol 膨潤性, 透 過性, 耐Gasohol sour 性	Zetpol, Technoflon

*日本제온(株) 技術開發센터

安全 性 · 居 住 性	Maintenance Free 規制	部品の信頼性向上 長壽命化	-	耐오존性, 耐Sour 가 소린性 (燃料호오스, 排氣弁用다이아프램)	Gechron 3000 Series PB 5000 Series
	操縱安全性	Autotransmission化 Power steering 化	Torque Converter hose Power steering hose	高熱, ATF Dexilon 油性, 耐熱性	AR40, 50 Series DN Series
	乘車感向上	車高調整裝置採用 Air Condition 化 Timing belt 化	車高調整用스프링 Car cooler hose Timing belt	耐가스透過性, 耐屈曲 疲勞性 耐Freon透過性, 耐透 濕性 耐熱性, 耐久性	Zetpol

(註) DN Series : NBR, Gechron Series : Epichlorohydrine 고무,
Zetpol : 高飽和NBR

Technoflon : 弗素고무, AR Series : Acryl 고무, Elaster : NBR-PVC系熱可塑性고무,
PB Series : NBR/PVC Blend 고무,

되어왔다. 이들自動車技術의 進歩는 新規로裝
着되는 고무部品도 생기고 從來부터 使用되어
온 고무부品の 使用量 增大를 가져오게했다. 그
리하여 이들 技術이나 部品の 變化가 고무材料
特性에의 要求品質이 되므로서 從來에는 없었던
새로운 特性의 賦與 或은 從來特性의 加一層 向
上이 要求되어온 것이다. 表 1 에는 여러가지 要
求品質에 對應하여 開發하여온 耐油性 特殊合
成고무(日本제온)의 概要를 보였다.

自動車を 中心으로한 이들의 變化에 대하여
急激한 換率變動에 對應한 Cost down이 한편
으로는 重要한 課題로 台頭되었다. 그 結果 高
무부品の 製造業體는 生産性向上을 위한 研究·
開發을 早速하게 밀고나갈 必要性도 緊迫하게되
어있다.

고무部品製造에 있어서의 生産性向上은 素材
面에서 粉末고무, 液狀고무 或은 熱可塑性 Ela-
stomer 등이 있지만 現實으로는 特性上 限界
가 있어 機能性 고무部品에는 使用될 수 없으며
더욱이 加工, 成形Process, 機械의 開發이 必
要하게되므로 即時 適應할수있는 狀況에는 있지
못하다고 할수 있다.

現在 쓰이고있는 素材와 加工·成形 Process
에서 加工·成形時間의 短縮이 큰 課題이고 日
本제온(주)은 耐油性 特殊合成 고무의 基本이되
는 NBR로 高温短時間加黃을 비롯한 6個의 重
要한 特性을 높은 水準으로 均衡을 이룬新製品
DN 200, DN 300을 開發하여 最近 市販하기에
이르렀다.

또한 近年 潤滑油系의 耐熱세일, 호오스等으
로 需要가 顯著히 늘고있는 Acryl 고무는 加黃
速度가 늦어 後工程으로 二次加黃이 必要 했으
나 二次加黃을 거의 必要로 하지 않는 高速加黃
性의 새로운 Acryl고무의 開發도 進行中에있다.

여기서는 特히 NBR의 新製品인 DN 200, DN
300에 關하여 說明하고저한다.

2. 새로운 NBR의 設計

DN 200, DN 300의 開發動機中の 하나는 自動
車を 中心으로한 要求品質의 變化이고, 고무부
品 製造業體의 生産性向上의 要請을 考慮하여
이 欲求에 Match 시키면서 可能한限 汎用的으로
使用할수있는 Polymer를 設計하여 誕生시키게
된것이라 할수있다.

NBR은 耐油性고무가운데서 가장 機械的性質
이 優秀한 高彈性 材料로서 天然고무, SBR 등
의 汎用고무와 같은 方法으로 加工, 成形, 및
黃加黃을 할 수 있다는 汎用性을 가지고 있다.

IISRP의 1986年版 The Synthetic Rubber
Manual에 記載되어있는 世界各社의 NBR 品種
數는 350種 以上에 이르고있고 이들 NBR은 各
己 特徵을 가지고 있어서 用途加工 成形條件에
맞추어 選定하여 使用하고있는 現狀이다. 그러
나 市場의 要求는 加工上의 生産性向上이 適應
하면서 同時에 많은 高性能의 特性을 兼備하고
汎用的으로 使用 할수있는 NBR의 開發이었고
이러한 要求條件을 實現하기위하여 다음과같은

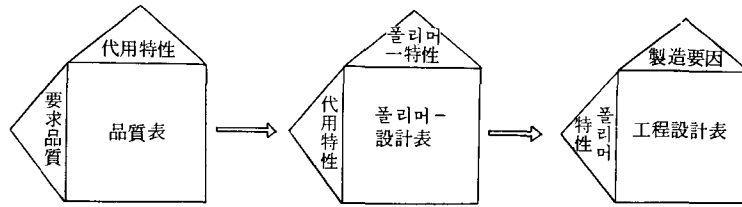


圖 1. 品質의 構成過程

手法를 活用하여 開發한 NBR이 바로 DN200, DN300인 것이다.

DN200, DN300의 開發에 부딪쳐서 品質의 構成過程은 圖 1과 같이 段階別로 展開하여나갔다.

먼저 品質表로 市場의 要求品質과 引張強度, 膨潤度等の 代用特性과의 關聯性을 맺은다음 그 代用特性和 共重合體組成, 分子量等の Polymer 特性和의 關聯을 Polymer 設計表로 만들고, 다시 Polymer 特性和 重合溫度, 分子量調節劑量等の 製造技術과의 關係에 對하여는 工程設計表로 整理하여 活用하였다.

NBR은 乳化重合法으로 製造되는데 製造條件의 設定과 分子設計에 있어서 配慮해야할 因子가 많다.

NBR을 製造하기위한 主原料는 Monomer, 水, 乳化劑, 触媒 其他 Mooney 粘度調整을 위한 分子量調節劑와, 重合反應이 進行되어 所定の 轉化率이 되었을때 反應을 停止시키기위한 重合停止劑가 必要하게된다. 다시 未反應 Monomer를 回收한후 나온 Latex에 凝固劑를 加하여 凝固시킨후 洗淨, 乾燥하여 製品으로 하게 된다. NBR의 製造 Flow-sheet를 보면 圖2와같다.

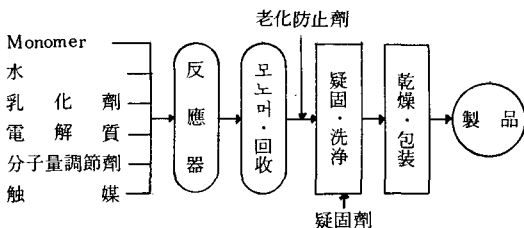


圖 2. NBR의 製造 Flow sheet

代表的인 特徵을 實現시켰은 基本的 思考를

要略하여보면 다음과같다.

〈高速加黃·高彈性化〉

Mooney 粘度가 同一하여도 重合溫度, 轉化率等の 重合條件에 따라서 分子量分布가 달라진다. 一般的으로 分子量分布가 넓어서 低分子量部分이나 分岐·Gel量이 增加하면 機械的性質이 低下한다. 또한 製造時에 使用하는 乳化劑, 凝固劑, 老化防止劑等 非 고무部分은 加黃反應에 큰 影響을 미치는데 大概 加黃速度, 架橋密度를 減少시키고 彈性을 低下시키는 傾向이 있다.

이런點으로보아 分子量分布를 可能한限 좁게 하도록 條件을 設定하므로써 加工上의 生産性向上을 圖謀하며 高彈性을 賦與할수 있었다.

〈耐油性·耐寒性바란스〉

一般的으로 NBR中の 結合 Acrylonitrile 量이 增大하면 耐油性이 向上되고, 耐寒性은 逆으로 低下한다. 이러한 性質과 使用되는 用途 環境과의 關係等を 보아서 NBR의 種類를 選定하게된다. 그러나 同一한 結合 Acrylonitrile 含量의 NBR 일지라도 重合工程中에 生成되는 NBR 分子中の 結合 Acrylonitrile 量은 重合轉化率에 따라 變化하며, 그 結果 結合 Acrylonitrile 量이 서로 다른 分子가 混合된 組成分布가 存在하기마련이다. 實際로 組成分布幅이 넓어짐에 따라서 耐油性이 低下하기때문에 平均値의 結合 Acrylonitrile 量만보아 NBR의 種類를 選定하면 苛酷한 耐油性, 耐寒性의 規格에 適合하지 않은境遇가 많이 있게된다. 그러므로 組成分布幅을 좁게하는 重合條件을 取하여 耐油性·耐寒性의 均衡을 잡게되었다.

〈金型汚染·金型腐蝕對策〉

近年에 고무製品 製造時的 生産性向上과 省力

化를 목적으로 高温短時間加黃, 連續加黃等 加黃工程的 改善이 進行되는가운데 金型汚染의 對策이 急先務로 되어왔다. 金型汚染은 金型洗滌頻度の 增大에 따른 生産能率의 低下뿐 아니라 汚染物이 製品不良에 큰 영향을 미치고 있는 것이다. 한편 고무製品이 金屬製品과 接觸되어 사용되는 경우 金屬을 腐蝕시키는 경우가 많아서 그 對策도 重要한 課題로 되어있다. 一般的으로 汚染과 腐蝕을 일으키는 要因은 Polymer, 配合, 加工條件等 여러가지 因子의 影響이 考慮되나 Polymer 側에서만 본다면 製造時에 使用한 乳化劑, 凝固劑, 老化防止劑等의 影響이 큰 것으로 알려져있다. 따라서 製造時에 使用하는 原料의 種類를 嚴選하고 製造된 NBR 中에 殘留하지 않도록 研究하므로써 金型汚染이나 金屬腐蝕이 極히 적도록 NBR을 設計하게 되었다.

〈DN200, DN300의 特長〉

• 以上과 같은 NBR製造面의 改良研究로 말미암아 다음과같은 特長을 갖는 새로운 타입의 NBR을 開發하게 되었다.

DN 200, DN 300을 通常의 NBR과 比較하기 위하여 表 2 와같은 配合處方으로 混練하여 160°C

表 2. 配合處方

폴리머	100.0
酸化亞鉛 1號	5.0
스테아르 酸	1.0
黃 (325 메쉬)	0.5
카본블랙 (SRF)	60.0
DOP	5.0
促進劑 TT	1.5
促進劑 CZ	1.5

表 3. DN200, DN300의 代表的 性質 比較

試料番號	(1) (2)		(3) (4)	
	Nipol DN200	Nipol DN300	Nipol N31A	Nipol DN302
結合 Acrylonitrile (%)	34	28	34	28
Mooney 粘度, ML ₁₊₄ , 100°C	45	45	46	63
O. D. R. Data (160°C)				
T ₅ (分)	4	3	4	4
T ₉₅ (分)	10	8	12	9
Max. torque (Kgf/cm)	46	42	37	38
引張試驗				
引張強度 (Kgf/cm)	162	172	170	163
伸張率 (%)	350	370	420	420
100% 引張應力 (Kgf/cm)	37	32	29	27
硬度	70	65	68	63
反撥彈性試驗				
反撥彈性 (%)	46	66	45	65
壓縮永久 줄음試驗 (100°C, 70 [#] , 25%)				
줄음율 (%)	9	10	11	11
浸漬試驗 (JIS No.3, 120°C, 70 [#])				
體積變化率 (%)	+15	+24	+17	+28
耐水試驗 (70°C, 70 [#])				
體積變化率 (%)	+1.7	+1.0	+1.9	+1.9
低温 비틀림試驗				
T ₁₀ (°C)	-26	-30	-25	-30
金型汚染試驗 (5段階目 測判定)				
1 (少) → 5 (多)	1	1	1	3
金屬腐蝕試驗 (5段階目 測判定)				
1 (少) → 5 (多)	1	1	3	4

에서 20分間 加黃시킨 加黃고무의 物理的 性質을 試料(1)은 (3)과, (2)는 (4)와 比較하여 表 3 과 圖 3, 4 에 보였다. 圖 5 에서는 DN200, DN300 이 耐油성과 耐寒성의 바란스가 通常의 NBR 보 다도 優秀하다는 것을 알수 있다.

이런 結果로 보아서 DN 200, DN300은 機械的

代表的 特長	代表的 性質	
	DN 200	DN300
(1) 最適加黃時間이 짧다.		
(2) 架橋密度가 높고 高引張應力 및 마모성이 우수한 製品이 可能하다.		
(3) 耐油성과 耐寒성의 均衡이 良好하다.		
(4) 金型的 汚染이 적다.		
(5) 耐金屬腐蝕性, 耐水性이 良好하다.		
(6) 食品規格 FDA, BGA에 適合하다.		
	結合 Acrylonitrile (%)	33 (中心值) 28 (中心值)
	比重	0.98 0.97
	Mooney 粘度, ML ₁₊₄ , 100°C	45 (中心值) 45 (中心值)
	老化防止劑	非汚染性 非汚染性

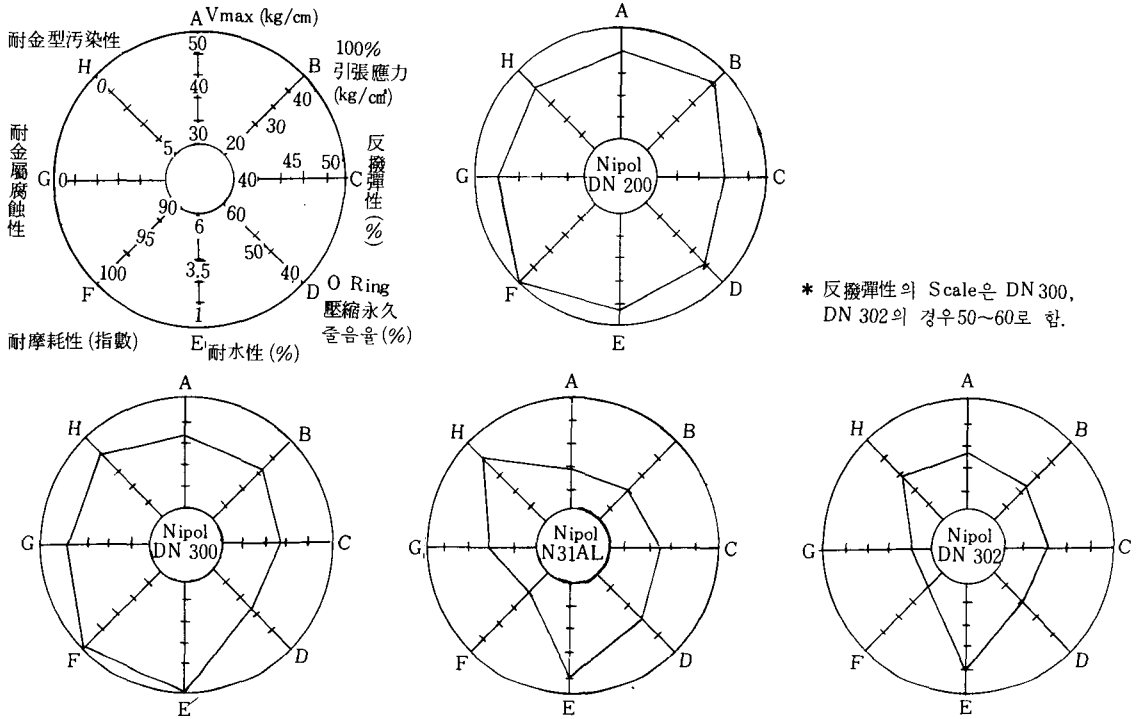


圖 3. DN 200, DN 300의 加黃曲線

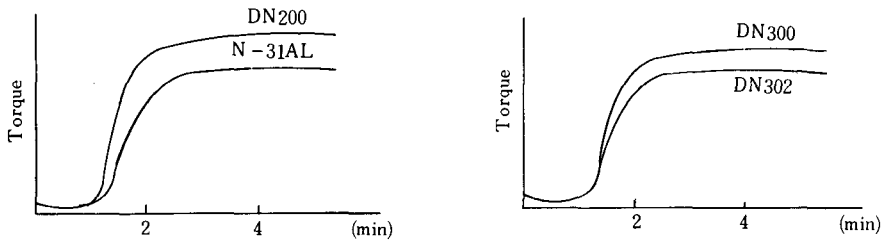


圖 4. DN 200, DN 300의 特徵

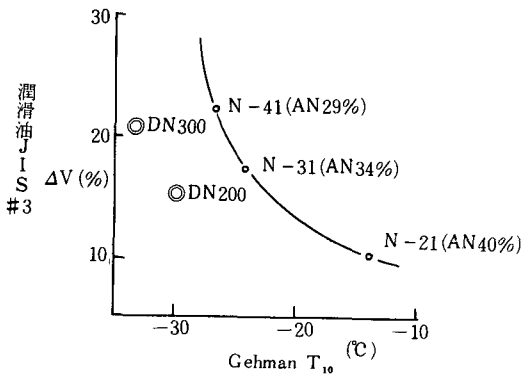


圖 5. DN 200, DN 300의 耐油性과 耐寒性의 平衡

性質, 耐油性和 耐寒性의 平衡, 耐金型汚染, 耐金屬腐蝕性等 重要特性의 水準이 높아졌음을 如實하게 나타내고있다.

DN 200, DN 300은 오일씨일, 팩킹, O-링, 燃料호오스, 工業用 호오스, 다이어프램, 롤等 넓은 範圍의 自動車部品과 工業用 部品에 適用할 수 있다.

3. 맺는 말

最近 市販된 NBR 에 關하여 說明하였으나 品

種에 關係 없이 耐油性 特殊고무에 대하여 自動車를 中心으로 한 要求品質의 變化는 今後 더욱 加速될 것으로 볼수있다. 表 1에 나타낸 고무材料에 대한 要求品質의 高度化 더욱이 例를 들자면 防振特性을 갖는 耐油性 特殊고무의 경우는 새로운 機能의 同時賦與라는 要求가 強하여질것으로 보여진다.

한편 고무製品業體로부터 더 한층의 Cost down을 위한 加工, 成形Process나 機械의 開發等の 도움을 얻어 이에 適合한 새로운 素材開發의 必要性이 높아질 것으로 생각된다. 이들에 對應한 今後 技術開發의 進歩가 期待되는바 크다고 할 수있다.

- 學會行事豫告 -

1987年度 第 2次 고무技術基礎講座

가. 期間 : 1987年 9月 25日 ~ 26日 (金, 土)

나. 場所 : 釜 山

※ 詳細한 것은 追後에 個別通知함.