

特 殊 高 무 (Ⅲ)

白 南 哲

에틸렌-아크릴엘라스토머

工業材料로서의 材料는 自動車産業을 爲始하여 電氣電子, 航空宇宙, 機械등의 各産業의 發展에 발맞추어 機械의 高性能化, 使用條件의 苛酷化, 메인테넌스프리로서의 耐久性의 向上, 同時에 安全性 向上을 爲하여 高品質指向等에 의하여 使用되는 고무 材料도 달라지고 있다. 이 들中 特히 自動車産業의 進歩發展에 따라 本質的으로도 그게 變化하고 있는 것은 明白한 事實이다.

近年 自動車産業은 先例가 없는 急速한 轉換期를 맞고 있다. 自動車自體의 高性能化의 方向 뿐만 아니라 環境公害 安全등에 關한 法的規制 對策, 省에너지化를 위한 燃費對策, 輕量化等の 課題가 指摘되고 있다. 이들의 課題中에서 自動 고무部品에 直接 關係되는 것으로는 排氣가스對策, SHED對策, 사와게술린對策, 가스홀(Gashol)對策, 騒音對策 등이 山積되어 있다. 고무 材料는 一台當 全車重量의 約 5% 사용되고 있으며, 또한 機能部品으로서도 極히 重要한 位置를 차지하고 있다. 이들에 對應하기 위하여 고무 部品の 耐熱, 耐油, 耐溶劑를 主로 耐오존, 耐候, 耐寒性 등의 諸特性의 複合의 性能改良이 必要로

된다. 고무部品の 物性改良은 配合技術로부터의 아프로치나 폴리머블렌드 技術의 向上에 努力을 기울이는 한편 既存 폴리머의 改良, 改質도 셀리콘 고무, 에틸렌프로필렌고무, 아크릴고무, 에피클로로히드린고무나 니트릴고무 등에서 銳意檢討되고 있으나 本質的으로 適合한 새로운 폴리머가 있으면 理想的이라 하겠다. 上記한 要求諸特性은 主로 안다프우드, 즉, 엔진關聯部 燃料系, 潤滑系, 動力傳達系, 油壓系등에 있어서 特히 重要하게 된다. 이들의 用途에 對應할 수 있도록 Du Pont社로부터 근래(1974에 發表)에 開發된 폴리머가 에틸렌-아크릴엘라스토머 (VAMAC)이다.

自動車部品用 고무材料의 分類인 ASTM D-2000中에서 明白한 바와 같이 CSM(하이팔론)과 셀리콘고무의 中間에 位置할 폴리머 즉, 뛰어난 耐熱성을 지니고 있고 또한 良好한 耐油性을 兼備한 고무는 從來에 불수가 없었다. 그런데 이 VAMAC은 ASTM D-2000(SAE J-200)에 規格化된 耐熱性으로서의 尺度에서 타이프 E(使用 溫度 175°C)에 屬하여 耐油性으로서의 尺度로 클라스 E~G(ASTM No. 3油 膨潤度 40~80%)에 適合하는 엘라스토머에 位置하고 있다.

이 VAMAC의 내열성과 내유성에 대하여 다른 고무와의 관계를 나타낸 것이 그림 3-1이다.

폴리머 골격은 에틸렌과 아크릴산메틸을 주성분으로 第三成分 즉, 架橋側모노머로서 不飽和 有機酸에스테르가 結合한 三元共重合體이다.

옛부터 폴리(아크릴산에스테르(아크릴고무))는 특히 高荷重高速條件下에서 기어의 燒付防止用 潤滑油로 使用되고 있는 EP기어油에 對하여 뛰어난 耐油性을 갖는 材料로 알려져 있듯이 極性基를 갖고 있는 까닭으로 이 特性을 活用할 수 있도록 여러가지 모노머와의 共重合이 檢討되고 있고 에틸렌과 아크릴산에스테르와의 共重合도 이미 여러가지 알려져 있다. 다만 이들의 共重合體의 組成은 아크릴산에스테르의 含有가 40重量% 以下이기 때문에 耐油性에 있어서 滿足스

러운 것이 못된다.

또 아크릴산에스테르의 反應性도 에틸렌의 反應性보다도 約 30배나 크며 共重合體 組成은 모노머의 變化率에 依存한다고 하며 重合프로세스도 數種생각 키워지고 있다. 따라서 現實적으로 兩모노머의 適切한 組成比率에 따라 耐熱性도 耐油性의 발란스가 잘 取하여진 폴리머가 重要하며 지금까지 이들을 充足시키는 폴리머는 市販되지 않고 있다. VAMAC은 이와 같은 特性을 具備한 엘라스토머이다. VAMAC의 製造法에 對하여는 發表되어 있지 않고 있으나 實際로는 高溫高壓下에서(推定 150°C/200氣壓) 라디칼重合으로 製造되며 非品質의 實質적으로 線狀인 에이렉트럼共重合體이다.

이 構造로부터 알 수 있듯이 아크릴산메틸에스테르로부터의 폴리머는 極性基를 가지며 主鎖가 化學적으로 飽和되어 있기 때문에 耐油, 耐候性이 뛰어난 反面 유리轉移點이 약간 높고 低溫時의 柔軟性이 떨어지는 面도 있다. 그러나 이 아크릴산의 側鎖알킬基中の 炭素數를 크게 함으로써 分子間力이 低下하고 同時에 内部可塑化되어 低溫時 特性이 改良되는 反面 凝集力의 低下가 일어나 引張強度의 低下가 일어나고 同時에 芳香族系油에 對한 抵抗性도 낮아지며 粘性이 增大되고 加工上 高溫時의 作業性이 떨어지게 된다. 따라서 아크릴산에스테르의 側鎖알킬基를 크게 하는 데는 限度가 있다.

그러나 에틸렌鎖를 導入함으로써 主鎖가 飽和構造이기 때문에 耐熱, 耐候性이 뛰어난 뿐더러 유리轉移點도 매우 낮음으로(예를 들면 PE의 Tg는 타입에 따라 다르지만 -230°C~53°C이다) 低溫特性이 賦與됨이 期待된다. PE의 比較的良好한 物理的 特性도 反映됨과 同時에 값의 低減化가 이루어질 것도 豫想된다.

以上으로 에틸렌과 아크릴산알킬에스테르의 重合反應에 의하여 主鎖가 飽和構造가 되어 耐熱, 耐候性이 뛰어난뿐 아니라 아크릴산에스테르의 에틸렌鎖의 中斷 즉, 結晶性 폴리머에 이온의인 作用이 있는 作用基를 導入함으로써 結

表 3-1. VAMAC의 構造

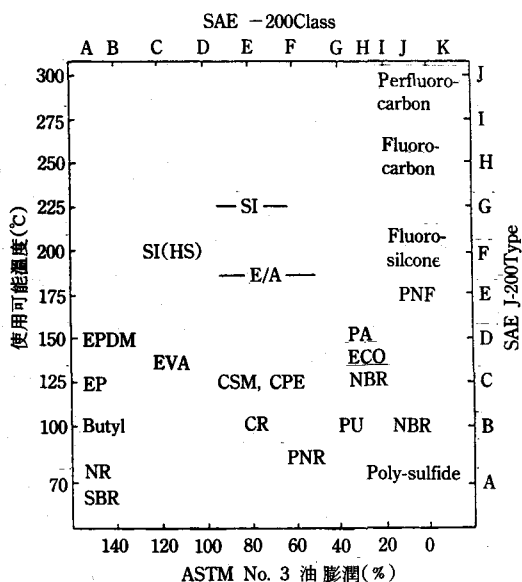
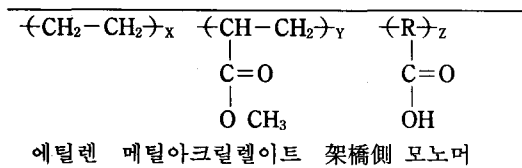


그림 3-1. 各種 엘라스토머의 相對的 耐熱性과 耐油性(ASTM D-2000, SAE J-200)

晶性を 低下시켜 低溫時의 可燒性이 賦與됨과 同時에 彈性모듈러스나, 引張強度도 耐油性이나 耐溶劑性에 이어 適切한 балан스가 取해진 特性이 얻어진다.

VAMAC도 아크릴고무와 마찬가지로 第三成分의 種類와 含有量은 加工性을 爲始하여 耐油性, 耐熱性 등의 物理的 特性 더욱, 低溫特性에 큰 影響을 미친다. 즉 共重合體의 第三成分이 되는 카르복시기가 占有하는 比를 調整하는 것이 중요한 因子가 된다.

架橋側의 모노머로서 여러가지가 提起되어 있다. ① 할로겐화비닐誘導體, ② 말레酸, ฟู말酸 誘導體 ③ 아크릴酸에스테르誘導體 ④ 할로겐화 아크릴酸에스테르誘導體 ⑤ 아크릴에스테르와 鹵化物과의 縮合體 등이 있다.

實際로는 明白하게 되어 있지 않으나 ②類의 不飽和 有機酸의 誘導體가 使用되고 있다.

以上과 같이 VAMAC은 三元共重合體이며 폴리머 組成은 公表되어 있지 않으나 아크릴酸에 틸이 적어도 40重量% 以上을 占有하여 에틸렌도 約 1對1의 共重合體이다. 架橋側모노머는 類重量%程度含有한다고 생각된다.

VAMAC은 表 3-2에 나타낸 바와 같이 上記 構造體를 基本으로 한 마스타벳치型式으로 供給 받고 있다. 이것은 共重合體의 무우니粘度가 낮기 때문에 加工性 向上의 目的으로 미리 充填劑를 少量 添加함으로써 普通 一般 고무에 쓰이는 混

練機, 벤버리, 오픈롤러로 再次 目的으로 하는 物性を 얻기 爲하여 補強劑, 充填劑나 可塑劑를 添加하여 다른 고무와 마찬가지로의 加工이 可能 해진다. VAMAC의 마스타벳치는 黑色配合(低粘度, 高粘度) 및 白色配合의 세가지 타입이 있다.

B-124는 폴리머粘度가 낮고 그린強度(未加 黃막내림 生地強度)가 낮으며 粘着이 있는 傾向이 있다.

이들 難點의 改良型이 VMR-5160이다.

이 마스타벳치는 化學的으로 變性하기 때문에 그린強度와 무우니粘度를 增大시킴과 同時에 粘着性을 低減化시킬 수가 있으며 冷延性도 改良

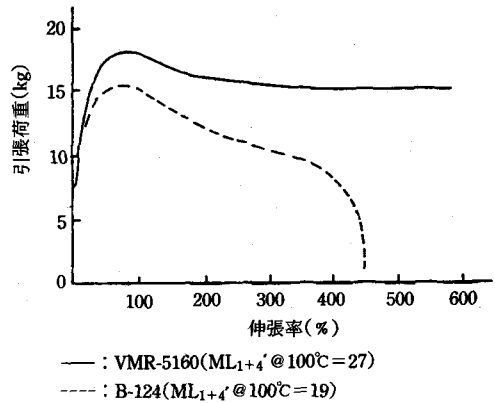


그림 3-2. VAMAC의 그린強度

表 3-2. VAMAC의 타입과 特徵

	B-124	VMR-5160	N-123
用途	黑色마스터벳치	黑色마스터벳치	非黑色마스터벳치
폴리머	100部	100部	100部
添加劑(安定劑, 加工助劑, 充填劑)	24部	24部	23部
充填劑	SRF(N-774)블랙	SRF(N-774)블랙	콜로이드상셀리카
폴리머含有量(at %)	81	81	81
比重	1.12	1.12	1.08
무우니粘度			
ML _{1+4'} @100°C	21	26	26
外觀	塊狀	塊狀	塊狀

되어 더욱 加工性이나 부서짐 抵抗力이 있는 押出性이 좋은 타입이다. 그림 3-2에 VAMAC의 未加黃時의 그린強度를 나타낸다. 明白하게도 표준타입의 B-124보다 VMR-5160쪽이 未加黃狀態에서의 應力-strain曲線으로 그려지는 面積이 보다 큰 것으로 그린強度가 增加하고 있음을 認定할 수 있다. VMR-5160의 加工性에 대하여는 後述한다.

加黃의 여러 特性

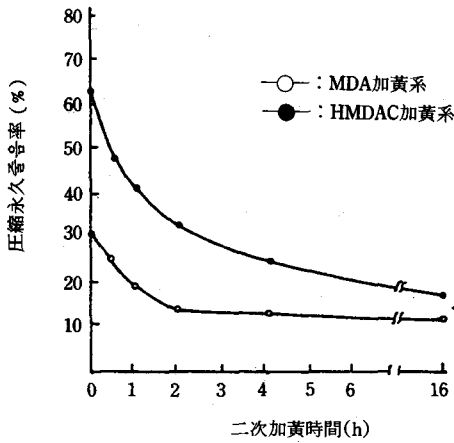
基本配合 加黃物性を 보면 다음과 같다. VAMAC은 主鎖가 飽和되어 있기 때문에 聚合物中の 架橋側모노머의 導入에 따라 디아민加黃이 可能하다. 3種의 VAMAC에 對하여 메틸렌디아닐린(MDA)과 디페닐구아니딘(DPG)을 使用하였을 때의 基礎配合 加黃特性을 表 3-3에 나타낸다. 一般의으로 一次加黃으로 滿足 할만한 加黃物性

을 얻을 수 있고 特히 二次加黃은 不必要하다. 그러나 디아민加黃에 있어서 最高의 對壓縮永久 줄음률이 要求되는 경우에는 오분에서 短時間 二次加黃을 하는 것이 效果的이다. 그림 3-3에 二次加黃에 의하여 壓縮永久 줄음률의 영향을 나타내고 表 3-4에 二次加黃에 의한 加黃物性에 對한 영향을 나타내었다. 이것으로부터 177°C에서의 二次加黃에 의하여 壓縮永久 줄음률이 大幅 改善됨을 볼 수가 있다. MDA加黃에서 2~4時間 程度로 變化率이 一定하여지나 硬度가 약간 上昇함과 함께 모듈러스도 增大한다.

VAMAC의 특징이 되는 加黃物性は 뛰어난 耐熱性和 同時에 良好한 耐油性, 耐오존 抵抗性을 들 수가 있다. 弗素고무나, 矽리콘고무는 200°C 以上의 高溫使用에 견디는 뛰어난 耐熱性을 考慮하면 VAMAC은 一般弗素고무보다도 低溫特

表 3-3. 基礎配合 加黃特性

配 合	B-124	VMR-5160	N-123
B-124마스터 배치	124	-	-
VMR-5160마스터 배치	-	124	-
N-123마스터 배치	-	-	123
MDA	1.25	1.25	1.25
DPT	4	4	4
加黃特性 加黃 @ 177°C × 20min			
常態物性			
200% 모듈러스(kgf/cm ²)	14	15	11
引張強度(kgf/cm ²)	123	125	77
伸張率(%)	540	530	640
硬 度(JIS)	50	51	45
壓縮永久 줄음률(%) 177°C × 30min			
150°C × 70hrs後			
一次加黃	27	28	72
二次加黃(177°C × 4hrs)	13	15	40
引裂強度(kgf/cm ²) 177°C × 20min			
KS-B法	27	26	16
低溫特性 177°C × 20min			
剛性			
(T-68.9MPa) (°C)	-29	-29	-31
脆化溫度 (°C)			
(ASTM D-476)	-60	-60	-58



(配合) : B-124, FEF : 30, 可塑劑 : 5
 MDA系 : MDA 1.25, DPG 4,
 HMDAC系 : HMDAC 1.25, DPG 4
 (加黃) : 一次加黃@177°C×30min
 二次加黃@177°C

그림 3-3. 壓縮永久줄음률성에 미치는 二次 加黃 時間의 影響

性は良好하고, 실리콘고무보다는 뛰어난 耐油性을 나타내며 또한 良好한 機械的 性質을 갖는 엘라스토머이다. 다음에 VAMAC의 溫度와 物性的 關係는 보통의 폴리머와 마찬가지로 低溫 쪽에서 分子間的 凝集에 의한 強度의 增大가 認定된다. 한편 高溫에 갈수록 軟化現像이 일어난다. 그림 3-4에 20°C~200°C間的 引張強度에 있어서의 溫度依存性을 나타낸다. 引張強度와

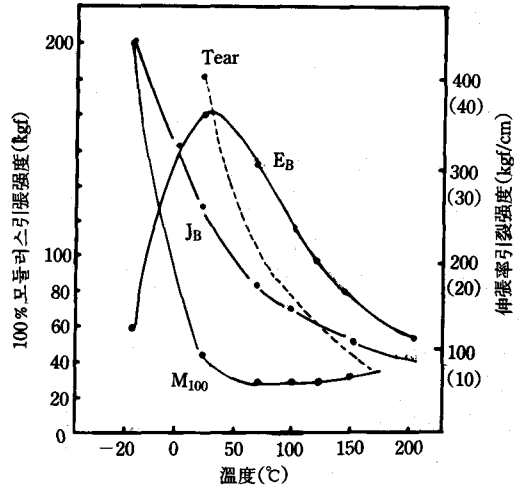


그림 3-4. 引張強度의 溫度依存性

引張強度는 室溫과 70°C間에서 큰 低下가 일어나고 高溫쪽에서는 완만하게 된다. 伸張率은 溫度上昇으로 直線的으로 低下하나 모듈러스는 室溫에서 150°C에 걸쳐서 거의 一定하고 높은 값을 보인다. 이들로부터 150°C의 高溫에 있어서도 아직 充分한 物理特性을 갖고 있다는 것을 理解할 수가 있다.

고무의 緩和速度는 부틸고무와 아크릴고무와 같은 舉動을 나타낸다. 예를들면 高硬度 測定時에 있어서 硬度의 針의 插入壓이나 速度, 負荷時間에 따라 硬度의 읽기에 誤差를 나타내는

表 3-4. 二次加黃時間에 따른 物性的 影響

〈配合〉 B-124 : 124, SRF : 45, 可塑劑 : 20,
 MDA : 1.25, DPG : 4

〈加黃〉 一次加黃 188°C×10min

二次加黃時間(177°C)

常態物性

	10min	30min	60min	120min	240min
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	11	17	15	16	15
200% 모듈러스(kgf/cm ²)	46	63	60	60	63
引張強度(kgf/cm ²)	112	118	123	130	139
伸張率(%)	400	350	340	380	380
硬 度(KS)	56	58	61	63	68
壓縮永久줄음률-B法					
100°C×70hrs後	57	31	9	10	12

일이 있기 때문에 注意할 必要가 있다. 즉, VAMAC의 物性は 測定時의 速度, 溫度, 時間에 크게 依存한다고 말할수 있다.

VAMAC의 基本的인 特性은 뛰어난 耐熱性 耐오존性和 함께 良好한 耐油性, 耐溶劑性, 耐가스透過性和 耐低溫性和 함께 뛰어난 機械的 性質-터어빙特性을 함께 지니고 있다.

耐熱性

이미 記述한 바와 같이 VAMAC은 主鎖가 飽和構造임으로 耐熱 老化性은 뛰어나다. 高溫 霧圍氣下에서 使用한 경우, VAMAC은 一般的으로 連續使用 150℃~175℃, 斷續的으로는 200℃程度까지 견딜수 있다. 表 3-5에 VAMAC 하이팔론, NBR間의 空氣오븐中에서의 耐熱性的 比較를 各溫度下에서의 實用可能時間을 나타낸다.

表 3-5. VAMAC, 하이팔론, 니트릴고무의 高溫 耐久性

溫度(℃)*	實用可能時間**		
	VAMAC	하이팔론	니트릴
120	1.5年	2個月	13日
150	6個月	2週	3日
170	1.5個月 (1,000時間)	-	-
177	4週	3日	不可
190	10日	-	-
200	7日	不可	不可

* 連續空氣循環 오픈使用

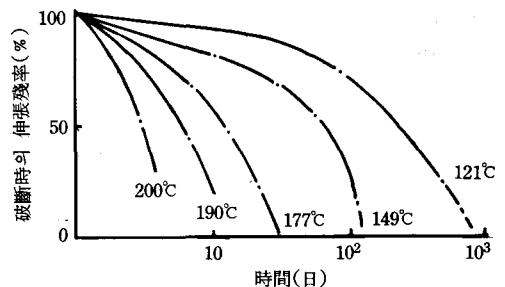
** 破斷時의 伸張率의 絕對值가 50%에 달하는 時間

偶然히도 最近 Walter에 의한 自動車 産業의 立場에서 耐熱性的 評價가 이루어져서 各種고무의 使用可能時間과의 關係에서 VAMAC은 弗素고무 설리콘고무보다는 떨어지나 아클릴고무보다는 뛰어난을 알 수가 있다.

高溫空氣中에서의 老化學動은 主로 熱硬化型和 熱軟化型에 나누어지며 主鎖에 二重結合을 가지고 있는 NBR등은 架橋가 增大됨으로써 硬化가 主가 된다. VAMAC은 熱老化現象이 약간 複雜하다고 말할 수 있다. 部分的으로 에스테르基를 側鎖에 가지고 있음으로 라디칼 分解를 受

有한 酸化老화가 進行한다. 現象的으로는 熱老化가 이루어짐에 따라 硬度가 低下하고 引張強도와 伸張率도 低下한다. 어떠한 種類의 軟化型 學動을 나타낸다. 實際로는 酸化架橋機構로 老化하고 終局的으로는 硬化한다고 생각된다. 熱老化에 의한 VAMAC의 硬斷時, 伸張과 破斷時의 強度變化를 그림 3-5, 그림 3-6에 나타낸다. 아뭏든 特性值도 經時的으로 低下하고 있음을 認定할 수가 있다.

實際로는 熱酸素, 오존, 油 등의 複合老化條件下에서의 耐性이 되기 때문에 고무材料의 耐熱性을 單純한 기어오븐에서의 熱老化試驗으로 評價하는 것은 危險하지만 고무製品을 一定條件下에서 熱老化시킨 後 고무性能을 갖는 것을 前提로 한 경우 一定한 目標로써 硬化老化型고



〈配合〉 B-124 : 125, 달티크스180 M : 3,
SRF블랙 : 35, MDA : 1.25, DPG : 4
〈加黃〉 177℃×20min

그림 3-5. 熱老化時의 破斷時伸張의 殘率

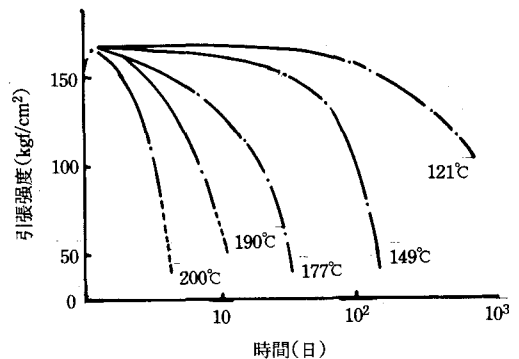


그림 3-6. 熱老化時의 引張強度 經時變化

무에서 破斷時의 伸張이 100% 또는 50%에 이르기까지의 시간을, 한편, 軟化型 고무에 對하여는 引張強度 80~50kgf/cm² 低下 할 때까지의 시간을 壽命으로 하는 方法도 있다. 또한 이들의 兩特性的 引張積을 에너지量으로 생각하여 老化後의 引張積의 殘率을 引張破壞 에너지로 보정하면 그의 殘率이 10%에 도달할때까지의 材料의 壽命으로 볼 수도 있다. 그림 3-7에 WAMAC의 熱老化時의 引張積의 殘率을 나타낸다. 前述한 熱硬化型고무로서의 尺度로서 破斷時의 伸張率이 50%에 達하는 時間, 熱軟化型고무로서의 尺度로부터 引張強度가 50kgf/cm²에 達하는 時間의 어느것이라도 또 引張積의 殘率로부터 얻을수 있는 時間으로도 거의 마찬가지로의 壽命을 推定할 수 있음을 認定할 수 있다.

다시 그림 3-8에 破斷時의 伸張變化에 對한 各 溫度에서의 VAMAC의 老化壽命을 네오프레 하이팔론과 對比하면 모두 直線關係가 되고 加黃系의 차이에 의한 耐熱性으로의 若干의 영향이 나타나서 메틸렌디아닐린(MDA)쪽이 헥사에틸렌디아민카바메이트(HMDAC)보다 多少 良好한 傾向을 나타낸다. 또 耐熱配合上 注意하여야 할 點은 金屬氧化物-특히 알칼리 土類族(二價重荷)의 混入防止이다. 이 理由는 이들 金屬氧化物이 카르복실 架橋側과 이온架橋를 形成하기 때문에 디아민加黃을 늦추어 適正한 架橋가 形成되지 않고 熱老化特性을 그릇치기 때문이다.

耐候性, 耐오존性

VAMAC의 耐熱性은 主鎖에 二重結合을 가지

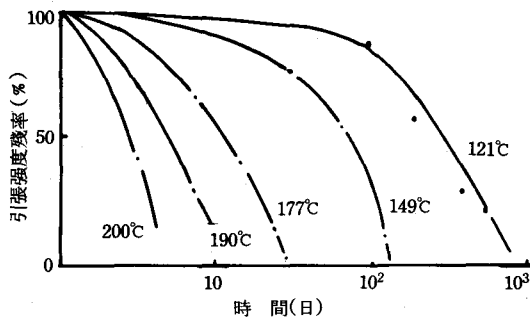


그림 3-7. 熱老化時의 引張強度의 殘率

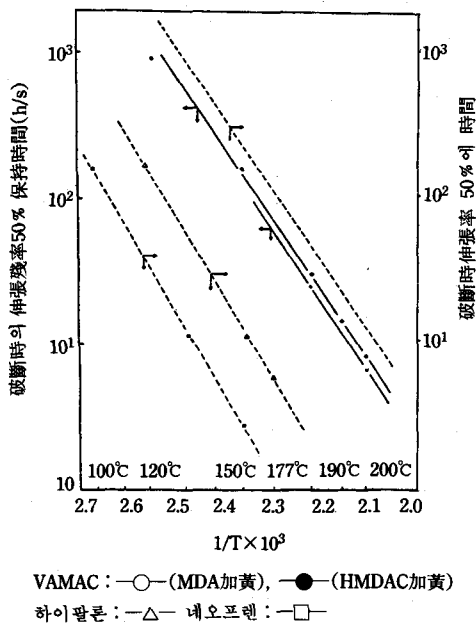


그림 3-8. VAMAC의 溫度와 壽命과의 關係

지 않기 때문에 耐候性, 耐오존性은 다른 올레핀系 고무와 마찬가지로 極히 뛰어나다. 表 3-6에 美國 플로리다에서의 3年間에 걸친 長期屋外 曝露 試驗結果를 나타낸다. 配合 以外의 外觀 및 物性上 거의 影響을 미치지 않음이 認定된다. 또한 100ppm의 高濃도의 正적 오존시험(20% 伸張時)에서 7日 經過後에도 오존龜裂을 볼 수 없을 정도로 우수하였다.

VAMAC은 아크릴酸메틸에스테르를 主鎖에 導入하고 있기 때문에 炭素-炭素主鎖의 올레핀系 고무보다 比較的 凝集力이 높고, 高溫에 있어서 여러가지 기름溶劑나 液體에 對하여 뛰어난 耐久性을 나타낸다. 예를들면 高溫時의 油類, 炭化水素系 또는 그리스를베이스로 한 潤滑油, 作動油, 엔진冷却劑 등에 對한 것이다. 이 點을 膨潤度面에서 보면 셀리콘고무와 비슷하며 하이팔론 보다 약간 우수하다.

一般的으로 고무材料의 팽윤은 溶解度파라미터(SP값) 즉, 폴리머가 갖는 凝集에너지의 平方根에 關係된다고 일컬어지고 있다. VAMAC의 SP값은 若干폭이 있으나 8.9~9.7이며 SP값이

表 3-6. VAMAC의 耐候性-屋外暴露試驗

〈配合〉 MDA : 1.25, DPG : 4

〈加黃〉 177°C + 20min

	카아본配合	鑛物質配合
常態物性		
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	23	24
引張強度(kgf/cm ²)	137	93
伸張率(%)	450	600
硬 度(쇼아-A)	64	66
屋外暴露1年後		
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	33(143)*	70(292)
引張強度(kgf/cm ²)	163(119)	126(135)
伸張率(%)	390(87)	340(57)
硬 度(쇼아-A)	66(+2)	78(+12)
屋外暴露 3年後		
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	33(143)	83(346)
引張強度(kgf/cm ²)	157(115)	121(130)
伸張率(%)	395(88)	220(57)
硬 度(쇼아-A)	71(+7)	78(+12)

*保持率(%)

낮은 것에 대해서는 NBR와 同一한 膨潤性を 나타내지만 高芳香族系油이거나 어떠한 種類의 에스테르類의 에스테르系 케톤系 溶劑에 浸漬시키는 用途에는 膨潤성이 보다 커져서 좋지 않다.

특히 VAMAC은 自動車の 안더푸우드에서의 特定の 液體에 對하여 뛰어난 엘라스토머이라는 것은 이미 記述하였지만 엔진이나 액슬潤滑油, 自動트란스밋슨, 파워스티어링오일, 기어오일 등에 뛰어난 耐性を 나타냄과 同時に 글리콜系 그란트에도 良好하다.

그러나 芳香族성이 높은 가솔린, 브레이크油, 인酸에스테르系作動油, 디에스테르系 合成潤滑油, 濃酸, 塩素系炭化水素類에 對해서는 使用을 피하여야 한다.

各種 自動車用 오일에 對한 物性變化를 表 3-7 에 또한 各種 自動車 關連의 耐液體抵抗性を 表 3-8에 나타낸다. VAMAC은 이들 液體中에서 良好한 強度를 維持한다는 것을 알 수가 있다.

또한 고무材料의 耐油性은 膨潤 또는 收縮에 의한 物理的인 現象과 油 및 油(液體) 自體의

安定性등의 性能向上을 爲하여 添加되는 항酸化劑나 其他 添加劑의 化學的反應에 의한 化學的인 現象에 크게 影響을 받는다고 알려져 있다. 고무製品의 高性能, 高品質에 따라 耐油, 耐液體性도 從來의 單純한 單一油에 對한 抵抗力의 指標인 膨潤度뿐만 아니고 耐熱性이나 耐低溫性도 包含해서 複合特性으로서 判斷할 必要가 있다.

예를들면 액슬潤滑油中에 包含되어 있는 디티오카바메이트鹽과 같은 黃添加劑가 不飽和 構造에 對하여 심히 侵蝕되거나 엔진오일등에 包含되어 있는 여러가지 아민系 항酸化劑의 影響이나 가솔린의 高溫時의 酸化過程에서 發生하여 酸敗가솔린(사와가솔린)이 되는 것으로 부터 고무材料에 對하여 매우 苛酷한 耐性を 要求하고 있는 것은 잘 알려져 있다. 또한 昨今の 燃料不足 問題로부터 가솔린에 알코올을 添加한 「가스홀」은 次期の 燃料로서 注目을 받고 있는 問題의 하나라고 말할 수 있겠다.

한편 VAMAC의 用途로서 初期부터 注目을

表 3-7. 各種 自動車用 오일에 對한 物性

〈配合〉 B-124 : 124, SRF : 35, MDA : 1.25, DPG : 4					
〈加黃〉 177°C×20min					
〈常態物性〉 200% 모듈러스(kgf/cm ²) 56					
引張強度(kgf/cm ²) 137					
伸張率(%) 450					
硬 度(쇼아-A) 61'					
오 일 類	M ₂₀₀	T _B	E _B	H _S	ΔV(%)
ASTM No.1油 149°C×70hrs後	83	137	320	62	3
ASTM No.3油 149°C×70hrs後	67	93	280	40	48
Fuel B 24°C×48hrs後	46	65	260	28	68
Texaco 파워스티어링油 163°C×70hrs後	67	130	370	49	21
DOWTHERM 209(46% aq) 98°C×14日後	77	130	340	55	14
오토메틱트랜스미션油 149°C×70hrs後	58	139	460	52	17

表 3-8. 各種 自動車関連液体의 膨潤性

液 体	浸漬條件		
	溫度(°C)	時間(日)	V(%)
ASTM油 및 燃料油			
ASTM No.1油	177	3	3.5
ASTM No.2油	177	3	23
ASTM No.3油	177	3	53
ASTM No.3油	149	3	48
ASTM No.3油	149	7	49
ASTM No.3油	100	3	36
燃料油 B	24	7	73
燃料油 C	24	7	153
作動油 및 潤滑油			
Elco EP Axle Lube.M2C-1-05A	149	7	16
기어油 SAE 90	149	3	4.4
그리스(칼슘 添加)	121	1	29
(리튬添加)	121	1	11
SKYDROL 500A	121	7	24
Dextron II ATF	149	7	16
Sunamatic 141 AFT(添加劑入)	177	3	21
Texaco 오토메틱트랜스미션油	149	7	16
Texaco 파워스티어링油	163	3	21
Wagner 브레이크油(703)	121	7	166
Delco Supreme No. 11 브레이크油	135	3	180

特 殊 코 무 (III)

液 体	浸 漬 條 件		
	溫 度(℃)	時 間(日)	V (%)
水 및 冷却液			
水	100	3	2.7
水	100	7	4.0
水	100	14	3.3
DOWTHERM 209(46%)	98	14	14
에틸렌글리콜	100	7	3.5
에틸렌글리콜/물/油, 49/49/2	100	7	4.0
酸 및 塩基			
NaOH(20%)	24	7	4.5
黄酸(20%)	24	7	0.3
黄酸(Conc.)	24	7	>300
溶劑			
n-부틸알코올	24	7	71
酸化세루솔브	24	7	235
디부틸프탈레이트	24	7	189
메틸이소부틸케톤	24	7	244
프레온12(refrigerant)	24	7	30
프레온113(propellant)	24	7	70

表 3-9. VAMAC의 트란스밋손립셀 物性

〈基本配合〉 B-124 : 124, 옥타데실아민 : 0.8, 스테아르酸 : 2, FEF블랙 : 95,
 폴리에스테르 可塑劑 : 15, HMDAC : 1.25, DOTG : 4

	二次加黄 @190℃×5min	二次加黄 @190℃×5min	二次加黄 @190℃×5min	規 格
常態物性				
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	98	114	112	122
引張强度(kgf/cm ²)	127	138	130	122
伸 張 率(%)	170	145	120	100
硬 度(쇼아-A)	89	92	92	90±5
熟 老 化				
@149℃×70hrs後				
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	—	111		
引張强度(kgf/cm ²)	—	135(-2)*		-5% max
伸 張 率(%)	—	120(-17)		-5% max
硬 度(쇼아-A)	—	92(±0)		0~+5
@177℃×70hrs後				
100% 모듈러스(kgf/cm ²)		101		
引張强度(kgf/cm ²)		119(-14)		
伸 張 率(%)		110(-24)		
硬 度(쇼아-A)		92(±0)		
ASTM No. 1油				
@149℃×70hrs後				
100% 모듈러스(kgf/cm ²)		117		
引張强度(kgf/cm ²)		147(+7)		-10% max

	二次加黃 @ 190°C × 5min	二次加黃 @ 190°C × 5min	二次加黃 @ 190°C × 5min	規 格
伸 張 率(%)		130(-10)		-10% max
硬 度(쇼아-A)		91(-1)		0~+5
体積膨潤(%)		3.5		0~+8%
ASTM No. 3油				
@ 149°C × 70hrs後				
100% 모듈리스(kgf/cm ²)		116		-15% max
引張強度(kgf/cm ²)		155(+12)		-10% max
伸 張 率(%)		130(-10)		-10% max
硬 度(쇼아-A)		67(-25)		0~-30
体積膨潤(%)		41		0~+50%
EXXON ATF油				
@ 149°C × 500hrs後				
100% 모듈리스(kgf/cm ²)		-		
引張強度(kgf/cm ²)		142(+3)		-40% max
伸 張 率(%)		90(-38)		-50% max
硬 度(쇼아-A)		83(-9)		0~-15
体積膨潤(%)		15		0~+20%
屈曲만드렐벤트		龜裂		龜裂
壓縮永久줄음率-B法				
@ 149°C × 70hrs後				
一次加黃		81		45% max
二次加黃(177°C × 4hrs)		44		
低溫特性				
@ -40°C × 70hrs後				
脆化点		-30°C		<-24°C
만드렐벤트		龜裂		龜裂
8字벤트		龜裂		龜裂

*變化率을 나타냄

받아 檢討되어 온 分野에 密封劑 關係가 있어, 美國의 大自動車메이커는 VAMAC을 自動트라스밋손의 密封劑에 適用하고 있다. 이것은 프론트크랏치립설, 프론트크랏치피스톤설이다.

모두 150°C 雰圍氣下에서도 良好한 耐熱性 뿐만 아니라 長期間의 AFT(自動트라스밋손필드)油中에 浸漬하여도 充分히 機能을 발휘하고 低溫特性(-40°C의 맨드렐벤트)을 滿足시키는 것이다. 前者의 트라스밋손립설의 基本配合과 그의 物性에 對하여 特히 後者の 경우 리아셀에 比較하여 30~35배만큼 作動性能을 要하며 또한 3倍以上의 壓力24kgf/cm²에 견딜 必要가 있다. 後面크랏치는 아크릴고무가 쓰여지고 있으나 프론트설의 規格上 物性的 強韌性을 追求하면 低溫(-40°C)

의 柔軟性을 상실하고 만다. 여기에 適合한 폴리머는 VAMAC 以外에는 弗素고무가 되는데, 弗素고무는 高溫이며 VAMAC은 아크릴고무의 수십%의 값을 높임으로서 性能을 充分히 滿足시킬수가 있다. 이것을 評價하는데 있어서 特히 低溫性은 엄격하며 試驗으로서 -40°C에서 3日間 經過後, 8의 字型으로 구부리더라도 龜裂이 생기지 않아야 하며 其他 高溫長期間의 耐熱性, 耐摩耗性도 規格을 充足시켜야 하며 實際에도 一年間の 走車走行에서도 弗素고무의 性能을 넘을만한 뛰어난 複合的 特性을 가지고 있어야 한다. 過去 10년에 트라스밋손溫度는 顯著하게 上昇하고 있고 以前에는 82~110°C였던것이 特定한 個所에서는 121~187°C의 高溫에 履歷되는 環境

特 殊 고 무 (III)

이 되어 가장 심한 低溫에서 高溫性能이 要求되고 있다. 마찬가지로 사프트셀에 대하여도 高溫時의 AFT油 浸漬抵抗性이 뛰어나고 아크릴고무나 셀리콘고무보다 顯著한 耐久性을 보인다. 그러나 高水蒸氣下에 長時間 連續暴露되는 用途에는 劣化가 甚하여 適合하지 않다.

表 3-10에 VAMAC의 耐水蒸氣에 對하여 나

타낸다. 이 原因은 디아민架橋를 하는 폴리머의 欠點이기도 하지만 고무形成上 쓰이는 藥品類 및 폴리머의 安定劑등의 高溫水蒸氣에 의하여 加受 分解가 일어나기 때문이다.

더욱 興味있는 것으로서 VAMAC의 뛰어난 耐熱, 耐油性뿐만아니라 複合的 條件下에서의 特性을 살린 反應例로서 油田發掘分野에서의 例

表 3-10. VAMAC의 耐水蒸氣性

〈配合〉 VAMAC B-124 : 124, 스테아르酸 : 2, 옥타데실아민 : 0.5, FEF블랙 : 50, 산티사이자-409 : 5, DOS : 5, MDA : 1.25 DPG : 4

加黃物性	加黃 177°C×20min		
	常 態	水蒸氣 (30kgf/cm ²) 187°C×1日後	187°C×2日後
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	40	148(+270)*	-
引張強度(kgf/cm ²)	110	163(+33)	194(+76)
伸 張 率(%)	380	120(-68)	80(-79)
硬 度(쇼아-A)	73	87(+14)	90(+17)

*變化率을 나타냄

表 3-11. 사와가스暴露에 의한 影響

〈配合〉 B-124 : 124, 스테아르酸 : 2.0, 도데실아민 : 0.5, 반프리-UN : 1.0, HAF : 80, 그래파이트 : 10, HMDAC : 1.25, DOTG : 4

	VAMAC	弗素고무	
常 態			
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	112	69	81
引張強度(kgf/cm ²)	156	151	213
伸 張 率(%)	165	210	320
硬 度(쇼아-A)	88	80	89
乾燥사와가스性(H ₂ S : 35wt%, CO ₂ : 15wt%, CH ₄ : 50wt%)			
200°C×10日後 壓力 : 148kgf/cm ²			
引張強度(kgf/cm ²)	196(126)	74(49)	破壞
伸 張 率(%)	40(25)	190(90)	
硬 度(쇼아-A)	65	58	
体積膨潤(%)	4.6	Severe	
濕潤사와가스性(H ₂ S : 11.5wt%, CO ₂ : 11.5wt%, H ₂ O : 38.5wt%, SAE No. 10油 : 38.5wt%)			
205°C×10日後 壓力 : 31kgf/cm ² 氣相中			
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	-	35(50)	破壞
引張強度(kgf/cm ²)	234(145)	76(50)	
伸 張 率(%)	40(25)	210(100)	
体積膨潤(%)	-2.6	4.5	

* Viton B-910, ** Hycar 1001

를 紹介한다. 이 分野에서의 고무材料는 普通短期, 長期間에 걸쳐 多様な 化學成分의 存在下에서 熱의 影響을 견딜 必要가 있다. 이들의 化學成分에는 脂肪族系, 芳香族系 炭化水素나 原油中에 存在하는 黃化水素, 酸類水蒸氣등이 있고 이들의 複合的 條件下에서 要求되는 溫度範圍도 -40°C 에서 200°C 以上에 미치는 苛酷한 條件이다. 原油에 對한 抵抗性을 評價하기 爲하여 實際로 遭遇하는 環境을 再現하는 일은 困難하지만 特定條件下에서 NBR, 弗素고무, VAMAC의 三者를 比較하면 VAMAC은 不飽和結合이 없음으로 黃化水素의 攻惠를 받기 힘들고 比較의 良好한 Sour Crude性을 나타낸다.

前述한 바와 같이 VAMAC의 뛰어난 耐油性과 耐개스透過性을 갖고 있기 때문에 膨潤도가 적고 200°C 의 高溫에서도 良好한 物性을 維持시킬 수가 있다. 表 3-11에 原油개스에 對한 影響을 나타낸다.

耐가스 透過性

VAMAC은 耐가스透過性이 뛰어나다. 代表的인 가스透過性을 가진 부틸고무나 高니트릴고무와 類似하다. 가스의 透過度를 決定하는 因子는

기름이나 왁스의 불리드와 마찬가지로 고무材質의 相溶性(compatibility)과 고무材質中에서의 擴散速度(diffusionability)에 基因한다. 폴리머의 化學構造上 IIR이나 NBR과에 比較하여 擴散速度가 작아진다. 各種고무의 耐가스透過性과 比較하여 VAMAC의 뛰어난 가스透過抵抗性을 表 3-12에 나타낸다.

또한 最近의 評價結果로부터 폴리모노에스테르系 可塑劑와 같은 폴리에테르에스테르系 可塑劑, 例를 들면 TP-759(Thiokol Chem. 製劑) 등이 良好한 可塑劑의 하나라는 것이 表 3-15로부터 明白하게 알 수가 있다. 모노에스테르系보다 低揮發性이며 또한 폴리에스테르系보다 低溫特性이 良好하다.

耐低溫性 VAMAC은 弗素고무, 하이팔론, 아크릴고무나 에피클로로히드린고무에 比較하여 뛰어난 耐低溫性을 나타낸다. 前述한 바와 같이 아크릴酸에스테르를 骨幹으로 하는 폴리머는 유리轉移點이 높고 低溫時의 柔軟性이 좋지 않은 것이 問題가 된다. 아크릴酸에스테르의 側鎖의 알킬基의 크기에 따라 分子間의 凝集에너지가 低下하고 同時에 内部 可塑化되어 유리轉移點이

表 3-12. 各種고무의 耐가스 透過性

$(\times 10^{-8}\text{cm}^3 \text{ cm/sec} \cdot \text{cm}^2, \text{atom})$

氣體	VAMAC**	NR	BR	SBR	S B R		CR	IIR
					AN : 32	AN : 39		
空氣	0.39	9.7	—	12	—	—	5.5	4.8
酸素	0.87	17.7	14.5	17	2.4	0.73	3.0	0.99
水素	2.66	37.4	32	40	12	5.42	10	5.50
窒素	0.36	6.12	4.9	6.4	0.61	0.18	1.2	0.25
二酸化炭素	7.34	99.6	105	124	19	5.67	19	3.94
一酸化炭素	0.43	—	—	—	—	—	—	—
헬리움	2.69	23.7	—	23	9.9	5.2	10	6.4
메탄	0.69	22	—	16	—	—	2.5	0.6
프레온12	0.86	—	—	—	—	—	22	—
프레온22	4.80	—	—	—	—	—	—	—

* ASTM D-1434 Method M(平均두께 0.28m/m)
溫度 25°C

** B-124 : 124, HMDAC : 1.25, DPG : 4
加黃 @ $177^{\circ}\text{C} \times 20\text{min}$

表 3-13 에틸렌-아크릴산에스테르交互共重合체⁹⁾

알킬에스테르	올레핀	T _g (°C)	T _b ** (°C)	V*(%)
메틸	-	-	+3~5	-
메틸	에틸렌	-18	-	36
메틸	에틸렌	-38(交互) -25(란탐)	-14 -	30 -
에틸	-	-22	-16	11
부틸	에틸렌	-57	-	-

* ASTM No. 3油 @100°C×3日浸漬後

** ASTM D-476

表 3-14. 低溫加塑劑에 의한 加黃物性의 影響

〈配合〉 B-124 : 124, 옥타데실아민 : 0.5, 스테아르산 : 2,
HMDAC : 1.25, DPG : 4

FEF블랙	-	20	50	50	50	50	50
폴리에스테르可塑劑*	-	-	-	5	10	15	25
DOS	-	-	-	5	10	5	5

*산티사이자-409

加黃 177°C×20min

低溫特性

脆化點(ASTM, D-476)

(°C) -60 -58 -40 -44 -47 -44 -42

크라슈바-그剛性(T-10,000PSI)

오리지날(°C) -28 -28 -27 -36 -39 -32 -38

200°C×70hrs後

-24 -26 -29

계단비틀림

T₂(°C) -13 +1 +2 -4

T₁₀(°C) -26 -23 -21 -29

T₁₀₀(°C) -31 -30 -29 -38

만드렐렌트(6.35mm만드렐)

-46°C×24hrs後 버스 버스 버스 버스

-51°C×24hrs後 버스 버스 크랙 크랙

로스屈曲(穿孔, 100屈曲/分)

切斷屈曲類(KC)

-18°C 11 >24 >24

-40°C 1.5 1.5 1.5

引張特性

常態

M₁₀₀(kgf/cm²) 33 30 23

T_B(kgf/cm²) 123 120 112

E_B(%) 440 480 520

H_S(쇼아-A) 66 60 53

200°C×70hrs後