

# 高性能 原料고무의 디자인과 特性(I)

淺田泰司外 5人 著  
李 源 善 譯\*

「本資料는 1991. 3. 28. 日本의 (株)고무 타임스 및 (株)Posty Corporation 後援 日本고무協會에서 開催한 第4回 고무技術 Forum에서 發表한 “特殊 Elastomer의 未來를 展望한다.”는 内容中에서 「高性能 原料 고무의 디자인과 特性」을 번역한 것으로서 앞으로 3회에 걸쳐 掲載하고자 한다.」……………〈譯者註〉

## 1. 序 論

### 1.1 高性能 elastomer의 市場動向

高性能 elastomer의 定義 및 位置에 대해서는 定說은 없지만 그림 1의 ASTM D 2000에서 分類한 것을 一般적으로 많이 使用하고 있다. 이것을 基準으로 하여 分類한다면 耐熱性이 常溫에서 C等級(125°C)인 것을 高性能 elastomer로 分類할 수 있지만 最近에는 耐熱性 以外에도 耐油性, 耐寒性, 耐候性도 갖고 있어야 되므로 汎用 diene系 고무를 除外한 elastomer를 高性能 elastomer라고 말하고 있다. 또한 요즘에는 elastomer는 各種 耐久性 以外에도 生産性, 生産原價, recycling 等도 重要視하고 있어 從來의 熱硬化性 elastomer 以外에도 熱可塑性 elastomer도 市販되고 있기 때문에 이 熱可塑性 elastomer 및 從來의 diene系 고무分子 構造를 變性시켜 性能을 向上시킨 것도 高性能 elastomer에 包含시켰다.

타이어用으로 많이 使用하고 있는 汎用고무(NR,

SR, BR, IIR) 및 準汎用고무(CR, NBR, EPDM 等)에 대해서는 IISRP(國際合成고무生産者協會)에서 每年 需給動向을 討議하고, 生産 및 需給統計도 作成하고 있지만 尤감스럽게도 特殊 elastomer에 대해서는 每年 定期的으로 作成하는 需給統計가 없다. 따라서 아무리 調査를 해보아도 特殊 elastomer에 대한 參考資料는 없는데, 高性能 elastomer를 包含한 特殊고무의 앞으로의 展望을 예측하기 위한 참고자료라고 할 수 있는 合成고무의 需要展望에 관한 資料를 表 1<sup>1)</sup> 및 表 2에 나타냈다. 또한 高性能 elastomer를 가장 많이 使用하는 곳은 自動車부문인데 이 自動車부문에 使用하는 各種 elastomer의 使用比率 및 앞으로의 使用動向에 대해서는 그림 2 및 그림 3에 나타냈다<sup>2)</sup>.

이와같은 資料를 토대로 판단하면 특수고무, 즉 高性能 elastomer는 종래의 汎用·準汎用 고무시장을 잠식하여 伸張하고 있는 것이 확실시된다. 특히 고무産業에서 가장 중요한 위치를 차지하고 있는 自動車産業分野에서는 自動車の 性能向上을 추구하는 데 대응하여 高性能 elastomer市場의 요구가 매년 높아

\*大韓타이어工業協會 理事

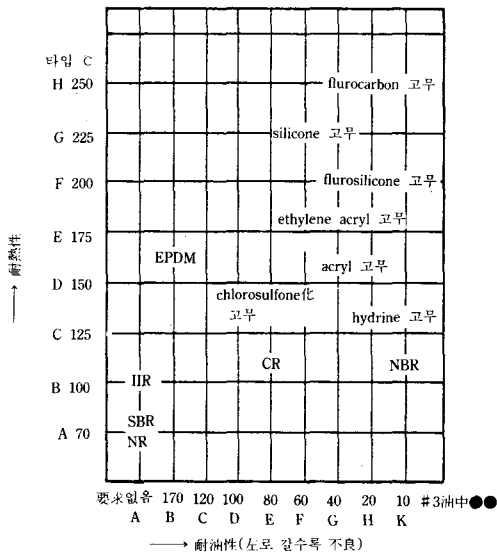


그림 1. Elastomer의 特性分類(ASTM D2000 基準)

지고 있어 앞으로 고무産業에서 중요한 地位를 차지하게 될 것으로 예상된다. 더우기 個個의 高性能 elastomer에 대해서도 보다 性能이 優秀한 grade의 開發, 加工性 向上, 原價節減 等 많은 課題가 있으며 이와

같은 課題에 대한 研究開發의 重要性도 점점 增大되고 있다.

이와같이 됨에 따라 高性能 elastomer를 生産하고 있는 會社들끼리도 研究競爭이 심해지고 있으며, 이와같은 研究競爭에 따라 耐熱性, 耐油性, 耐寒性, 耐候性이 더욱 改善된 새로운 種類의 高性能 elastomer 또는 새로운 grade의 出現을 期待하고 있다. 한편 最近의 地球環境對策이 고무産業에 어떠한 영향을 미치고 있는지는 現時點에서는 推測하기 어려운 面이 많기 때문에 이에 관한 것은 考慮하지 않고 說明하기로 한다. 여기에서는 各種 elastomer의 現況 및 位置, 研究動向, 文獻을 中心으로 整理한 것을 紹介하고자 한다.

### 1.2 市場에서 要求하고 있는 原料고무의 高性能化의 項目

世界的으로 보아서 新고무(天然고무+合成고무) 消費量의 約 70%以上이 自動車工業分野에서 消費되고 있다고 말할 수 있으며, 原料고무의 高性能化를 市場에서 要求하고 있다. 自動車分野에서 要求하는

表 1. 世界 各地域別 合成고무(TPES包含)의 需要豫測(共產圈 諸國家 除外)<sup>1)</sup>

	1990~1994 IISRP FORECAST					
	1988 (1,000T)	1989	1990	89/90(%)	1994	年平均成長率 ('90~'94)
SBR solid	2,380	2,432	2,462	1.2	2,653	1.9
SBR latex	253	277	283	2.2	303	1.7
carboxyl SBR latex	1,069	1,105	1,135	2.7	1,252	2.5
BR	1,131	1,123	1,140	1.5	1,253	2.4
EPDM	553	582	593	1.9	684	3.6
CR	252	252	251	△0.4	257	0.6
NBR	239	247	252	2.0	278	2.5
其他 合成고무*	954	973	997	2.5	1,141	3.4
合成고무 合計	6,831	6,991	7,113	1.7	7,821	2.3
NR	4,040	4,114	4,219	2.6	4,658	2.5
新고무量總計	10,871	11,105	11,332	2.0	12,479	2.4
合成고무比率(%)	62.8	63.0	62.8		62.7	
熱可塑性고무	585	640	683	6.7	858	5.8

\* IIR, IR, 기타 合成고무를 包含

表 2. 合成고무 種類別 出荷量의 推移

通産省化學製品課									
	SBR	BR	CR	NBR	IIR	IR	EPDM	其他	合計
80年	584,461	204,248	73,385	33,023	75,463	80,374	45,170	14,166	1,110,290
81	535,211	194,625	77,945	32,300	80,262	64,506	52,125	12,386	1,049,360
82	481,323	174,535	72,932	32,954	75,384	44,557	55,174	13,182	950,041
83	499,162	192,591	83,091	35,168	83,953	50,346	64,572	14,706	1,023,588
84	548,386	207,678	82,673	51,737	88,553	59,464	71,800	17,285	1,127,576
85	581,727	231,467	88,412	56,453	86,107	54,654	82,637	22,493	1,203,956
86	572,315	234,770	83,709	52,054	85,664	46,537	87,744	20,823	1,183,616
87	598,329	251,580	87,433	55,129	82,632	47,806	96,738	23,726	1,243,373
89	623,188	265,436	93,482	62,825	86,683	59,498	107,719	25,936	1,324,767
90	652,132	280,355	95,108	56,840	90,881	60,394	121,892	29,071	1,386,673
前年比	104.6	105.6	101.7	90.5	104.8	101.5	113.2	112.1	104.7
構成比	47.0	20.3	6.8	4.1	6.5	4.4	8.8	2.1	100.0

註 1. SBR, BR, CR, NBR, 其他, 合計에는 各各 latex가 包含되었음.  
 2. 其他에는 ACM, Q, PU, CSM, CPE, FKM 등이 包含되었음.

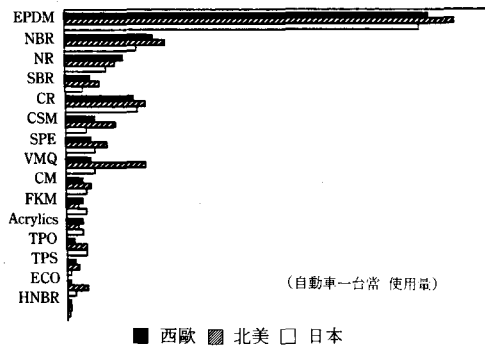


그림 2. 自動車用 elastomer의 相對需要比率 比較 (1988)<sup>2)</sup>

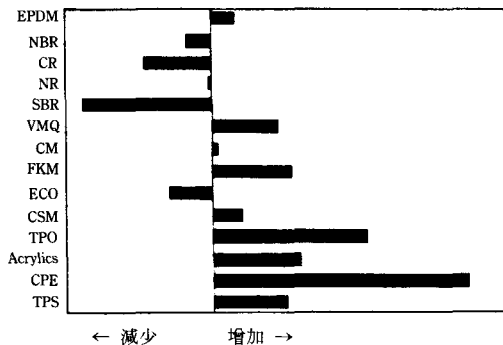


그림 3. 自動車用 elastomer의 相對伸張率 比較 (1988~1995年의 增減)<sup>2)</sup>

特殊原料고무의 性能에 對한 市場에서의 要求事項들 을 項目別로 要約하면 아래와 같이 分類할 수 있지만 주로 耐久性向上 및 環境關聯事項들이다.

- ① 고무製品의 使用溫度範圍 擴大(耐熱性, 耐寒性 向上)
- ② 고무製品의 壽命延長, 耐久性 向上(耐候性 및 耐油性 向上)
- ③ 特殊添加劑(耐潤滑油 等) 및 gasohol 耐久性 向上

\* gasohol : gasoline에 alcohol을 20% 混合한 自動車 用 燃料

- ④ 地球環境保全對策(耐freon性, 耐gasoline透過性 等)
- ⑤ 生産工程의 簡素化, recycle化(熱可塑性 고무의 活用)

### 1.3 原料고무를 高性能化하기 위한 分子構造와 基本特性과의 關係

原料고무를 高性能化하는 基本的인 方法으로서는 分子構造의 制御 및 改質이며, 고무의 構造와 特性에 對해서는 많은 解説書가 出版되어 있기 때문에 여기

에서는 要點에 대해서만 說明하고자 한다.

고무가 다른 高分子化合物과 區分되는 特性으로서 는 粘彈性學動이 있으며 이 學動은 分子構造 때문이다. 이 學動을 나타내기 위해서는 아래와 같은 特性을 갖고 있어야 한다.

- ① 分子 segment의 回轉이 自由로울 것
- ② 架橋點에 의한 網目構造(또는 이와같은 機能을 완수하는 結晶, 凍結 또는 水素結合部分)를 갖고 있거나 또는 復元성을 갖고 있을 것.

먼저 ①의 特性을 支配하는 가장 重要한 因子는 分子의 立體回轉障害性和 分子間의 힘이지만, 이와 같은 特性이 고무의 基本的인 諸特性에 어떠한 影響을 미치는가에 대해서는 表 3에 나타냈다<sup>3)</sup>. 또한 이와 같은 立體障害性和 分子間力에 影響을 미치는 고무의 基本的인 polymer 分子構造로서는 아래와 같은 因子가 있다.

表 3. 고무分子的 回轉立體障害와 分子間의 힘이 一般物性에 미치는 影響<sup>3)</sup>

小		分子回轉立體障害		大	
(例, cis BR)				(例, IIR)	
高	←	反發彈性	→	低	
小	←	미끄럼抵抗	→	大	
高	←	耐摩擦性	→	低	
低	←	發熱性	→	高	
高	←	gas透過性	→	低	
小		分子間力		大	
(例, cis BR)				(例, 高nitril NBR)	
劣	←	耐油性	→	良	
良	←	耐alcohol性	→	劣	
高	←	反發彈性	→	低	
低	←	glass轉移溫度	→	高	
高	←	gas透過性	→	低	
低	←	發熱性	→	高	

表 4. 고무分子構造와 諸物性<sup>4)</sup>

(△: 最適構造임 ○: 거의 變化없음 □: 分子構造에 따라 다름)

物性 分子構造	未加黃고무의 物性							加黃 高 的 物性												
	加工性			物性				基本物性					實用物性							
	(a) 高粘度	(b) rol 加工性良	(c) 混練性良	(d) 押出性良	(e) 高green度	(f) 高充填性	(g) black分散性良	(h) 高加黃速度	(i) 高引張強度	(j) 高引張應力	(k) 伸率大	(l) 硬度高	(m) 高反發彈性	(n) 低殘留歪	(o) 耐屈曲性良	(p) 耐磨耗性良	(q) 低發熱性	(r) 耐熱老化性良	(s) 耐候耐ozon性良	(t) 耐寒性良
(1) 平均分子量→大	+	-	△	△	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
(2) 分子量分布→廣	-	+	+	+	+	○	△	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	○	○	-
(3) <sup>A)</sup> 規則性→高 [ 結晶性 <sup>B)</sup> 無定形 <sup>C)</sup>	+	△	-	+	+	+	+	○	+	+	+	+	-	-	+	+	-	○	○	-
	-	+	+	-	-	-	-	○	-	-	-	-	+	+	-	-	+	○	○	+
(4) 共重合成分比→~1 <sup>D)</sup>	-	+	+	-	-	-	+	○	-	-	+	-	+	+	-	-	+	□	□	+
(5) Block性→大	+	+	+	+	+	+	-	○	+	+	△	+	-	-	+	+	-	□	□	+
(6) 分歧度→大	+	+	△	+	+	-	△	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	□	□	+
(7) 架橋side濃度→高	○	○	○	○	○	○	○	+	△	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+

註 A) Homopolymer에 限定. B) 例를 들면 high trans CR.

C) 例를 들면 cis-isoprene 고무.

D) 共重合合成比가 1에 가까운 것. 단, 兩子 monomer의 homopolymer는 結晶性일 것.

- ① 分子量
- ② 分子量分布
- ③ 分子配列의 模樣과 規則性
- ④ 分岐度
- ⑤ 共重成分과 組成比
- ⑥ 架橋構造의 形狀과 密度
- ⑦ 其他(block性, 末端基構造)

위의 個個의 因子에 對한 詳細한 說明은 省略하겠지만, 이 因子들이 高性能의 物性에 어떠한 影響을 미치는가에 對해서는 表 4에 나타냈다<sup>4)</sup>.

이와같은 分子構造要因들을 控制하여 特殊고무의 高性能化를 할 수 있지만 이와같은 主鎖 polymer의 分子構造制御 以外에도 polymer의 變性 및 架橋技術, 他種 polymer의 性能利用 等의 技術도 高性能化의 技術로서 活用되고 있으며, 이것을 分類하면 아래와 같다.

- ① 主鎖 polymer의 分子構造制御(分子量, 分子量分布, 分子配列, 共重合 등)
- ② polymer 變性(halogen化, 水素化, epoxy化, graft化)
- ③ 架橋 side와 新規架橋劑의 開發 및 組合
- ④ 他種 polymer의 性能利用(blend, graft)
- ⑤ 製品形狀의 改良-粉末化, 液狀化(分散性·加工性의 改良)

이와같은 高性能化 技術에 對해서는 別途로 個個의 elastomer別로 最近의 技術動向과 展望에 對해서 紹介하고자 한다.

## 2. Diene系 elastomer의 改質

Diene系 elastomer의 歷史는 1839年 Goodyear가 天然고무의 加黃方法을 發見함에 따라 産業分野에서 고무를 利用하게 된 시기를 第一段階로 볼 수 있지만, 實際로는 世界第一次 大戰을 계기로 各國에서 合成고무의 研究開發을 活潑히 하여 1930年代에 들어와서 CR, SBR, NBR 같은 代表的인 diene系 合成고무가

市場에 出現하였다. 또한 自動車의 普及이 急速하게 增加하여 各種 合成고무를 많이 使用하게 됨에 따라 合成고무産業이 比약적인 發展을 하게 되었다. 여기에서는 diene系 elastomer의 改質에 의한 高性能化에 對하여 說明하고자 한다.

### 2.1 Epoxy化 天然고무(ENR)

#### a. 序 論

Epoxy化 天然고무의 研究는 Pummerer 및 Burkhard<sup>5)</sup>가 처음으로 시작하였으며, 그 후에도 研究室에서 많은 試驗을 한 후 1980年代에 와서야 工業的인 生産을 하기 시작하였다. diene系 elastomer의 epoxy化 研究에 關한 歷史的 調査는 Brandbury<sup>6)</sup> 등이 했지만 最近의 研究報告에는 合成方法에 對한 것은 없으나 製造技術이 完成段階에 到達한 ENR-10, ENR-25, ENR-50 3 grade 및 ENR-50을 基本으로 하여 變性 및 他種 polymer와의 反應 또는 blend 等으로 特性改質 方向에 對하여 說明하고자 한다.

表 5. Epoxy化 天然고무의 文獻 分類

區 分	分 類	文獻 件數	備 考
總 論	全般的인 紹介	20	
製造 및 反應改質	製造法(合成法)	13	
	改質反應	7	
物 性	製造解析(分析)	13	
	物性測定(固體)	16	
	接着物性	1	
	劣化特性(熱)	3	
加工技術	加工法	2	
	配合法	1	
	接着法	1	
polymer blend	고무와의 blend	9	NR, X-NBR, SBR
	樹脂 blend	18	PVC, olefine, epoxy等
應用技術	防振材料	1	
	타이어	5	
	塗料	1	
合 計		111	

表 5에는 最近 10年間の ENR에 대한 文獻을 分類한 것을 나타냈지만 他種 elastomer 및 樹脂와의 blend와 이와같이 blend한 製品의 새로운 用途開發도 이루어질 것으로 생각하고 있다. 天然고무와 같이 polybutadiene의 epoxy化 研究도 많이 하고 있으며 多數의 發表文獻<sup>6)</sup>도 볼 수가 있지만, 여기에서는 說明은 하지 않겠다.

한편 最近 5年間の epoxy化 天然고무에 關한 日本公開發許를 보면 이중에서 고무製品의 應用特許(16件中 15件, 나머지 1件은 polybutadiene의 epoxy化 技術)가 大部分이며 原料 polymer에 대해서는 調査하지 않았기 때문에 說明을 省略하고자 한다.

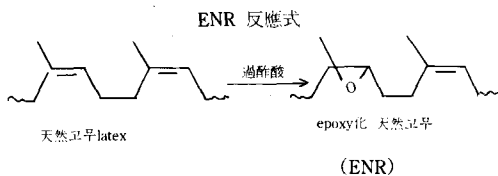
b. ENR 構造와 基本的인 特性

i. 構造解析

天然고무의 epoxy化는 一般的으로 天然고무 latex를 過酢酸으로 處理하여 合成할 수 있지만, epoxy 構造는 NMR 및 IR分析으로 알 수 있으며, random 고무에는 epoxy基가 많이 分布되어 있다고 많은 研究者들이 말하고 있다<sup>7,8)</sup>. IR 및 元素分析으로 epoxy基 含有量을 測定할 수가 있다<sup>9)</sup>.

ii. ENR의 特性變化

天然고무를 epoxy化하면 特性이 改善되며 이와같은 內容은 文獻에 많이 紹介되어 있다<sup>10,11)</sup>. epoxy化에 의한 代表的인 特性變化에 대하여는 表 6에 나타냈다. epoxy化도가 커질수록 ENR의 極性は 增大하며 또한 耐油性 및 gas 透過性도 改善된다. 그러나 epoxy化는 polymer의 自由分子運動을 妨害하기 때문에 glass 轉移點이 上昇한다. 이와같은 特性變化를 表 7 및 表 8에 나타냈다.



한편 polymer의 極性增大는 다른 polymer와의 接着性を 改善하는 效果를 가져오며, 그 例를 그림 4에

나타냈다. 이와같이 ENR의 特性을 改善함으로써 從來에는 없던 새로운 用途開發을 期待할 수가 있게 되었다.

c. ENR의 化學變性

ENR의 epoxy基의 反應性を 效果的으로 活用하여

表 6. Epoxy化에 의한 NR의 特性變化<sup>10)</sup>

小 epoxy化度 大			ENR-50에서의 改善level
高	反發彈性	低	IIR와 같은 정도임 中, 高 NBR와 같은 정도임
低	耐磨耗性	高	
低	hysteresis	高	
低	(wet grip性)	高	
高	gas透過性	低	
低	耐油性	高	
低	接着性	高	

表 7. ENR의 耐油性<sup>10)</sup>

油의 種類	고무 NR	ENR-25	ENR-50	NBR
ASTM oil No. 1	15	12	0.1	0.2
ASTM oil No. 2	28	3	0.6	0.3
ASTM oil No. 3	78	40	11	0.7

23°C×4日 浸漬시킨 후의 體積增加率(%)

表 8. ENR의 空氣透過性(測定溫度 20°C)<sup>10)</sup>

polymer/blend	空氣透過率 (m <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> ×10 <sup>18</sup> )
NR	27.6
ENR-10	14.5
ENR-25	6.0
ENR-50	1.9
IIR	1.4
臭素化 butyl	1.4
ENR 50/NR(70/30)	3.5
ENR 50/NR (60/40)	4.4
塩素化 butyl/NR (70/30)	4.1
臭素化 butyl/NR (70/30)	4.3

( )内는 blend比

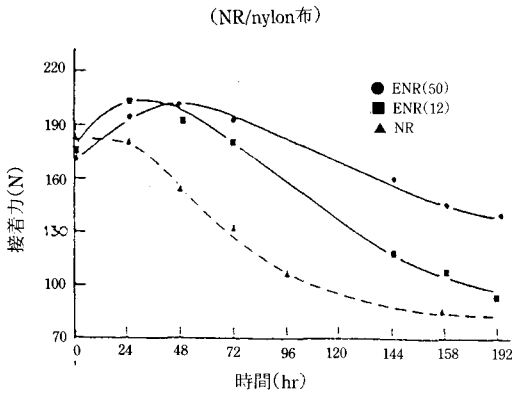


그림 4. ENR의 epoxy化도와 接着力<sup>12)</sup>

付加特性을 갖는 새로운 polymer 開發을 많은 會社에서 하고 있으며, 그 중에서 代表的인 몇가지 研究例를 說明하고자 한다.

i. Amine系 老化防止劑와의 反應

이 研究의 目的은 ENR의 耐老化性改善 및 老化防止劑가 抽出되지 않도록 하기 위한 것이며 老化防止劑로서는 數種의 芳香族 amine系 老化防止劑가 檢討되고 있다<sup>13,14)</sup>. 代表的인 反應例를 그림 5에 나타냈다.

ii. ENR과 다른 polymer와의 架橋反應 研究

ENR의 epoxy基를 利用하여 다른 polymer와 共架橋를 시켜 polymer를 改質시키는 研究를 많이 하고 있다. 이 중에서 代表的인 例가 carboxy變性 NBR과 ENR<sup>15)</sup>, CSM 및 ENR의 共架橋反應研究 등이 있으며, 그 일례로서 X-NBR과 ENR의 架橋反應機構를 그림 6에 나타냈다.

iii. ENR의 水架橋體의 合成

Alkoxysilil基를 갖고 있는 silane coupling劑를 graft시킨 polymer는 H<sub>2</sub>O 存在下에서 架橋시킬 수 있다는 것이 알려져 있으며, 또한 3-aminopropyltriethoxysilane(APS)과의 反應에 의한 水架橋體의 合成도 山下 등이 研究하고 있다<sup>17,18)</sup>.

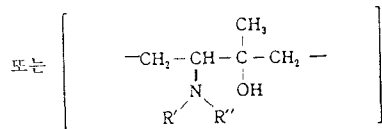
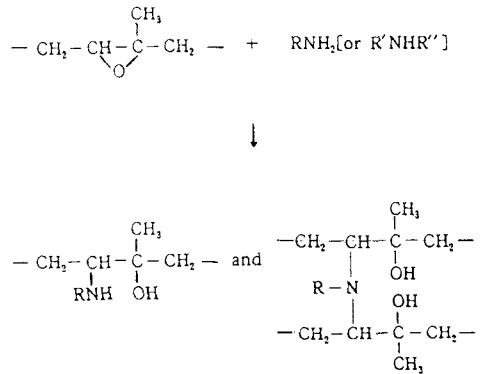


그림 5. ENR과 amine系 老化防止劑와의 反應<sup>3)</sup>

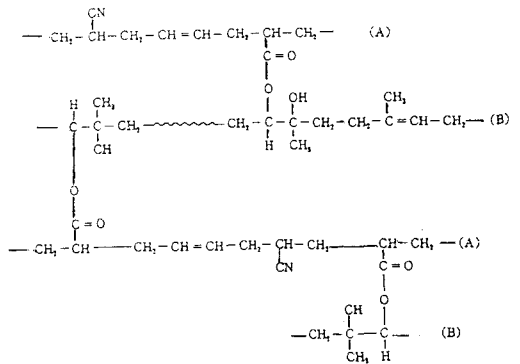
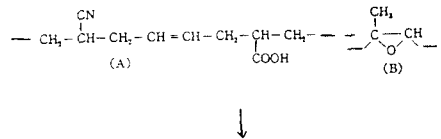


그림 6. ENR과 X-NBR과의 架橋反應機構<sup>16)</sup>

2.2 Nitril系 고무

a. 序 論

Nitril 고무에는 가장 一般的인 nitril고무(NBR)와

表 9. Nitril系 고무(NBR)의 關聯文獻 分類(1981~1990)

分 類	文獻 件數	備 考
總論(全般, 紹介)	31	HNBR 16, NBR 5, 全般 10
分子構造制御 共重合組成 AN變量 第三成分導入 Carboxyl基 Amino基 Epoxy基 水酸基 老防共重合 其他	1 10 5 1 2 2 4	多官能性 monomer 導入等
Polymer 一變成 水素化 界面活性劑	13 1	
新規架橋 system	16	HNBR 2, NBR 一般 14
他種polymer와의 blend 고무 blend TPE/NBR R/NBR 全般 樹脂blend Epoxy樹脂/NBR全般 PVC/NBR, X-NBR Polyimide, polyamide/NBR 其他 P/NBR 纖維blend Nylon/NBR Glass纖維/NBR	2 11 40 13 8 6 2 1	R : AR, CR, EPDM, GECO, NR, SBR等  P : PP, PPTA, PPTA/PVC等
其他 加工 配合·配合材 加工助劑 測定法 理論·解析 用途 Packing, gasket Roll Hose 接着劑 其他	18 4 4 20 3 1 1 1 5	
合 計	226	

水素化 nitril고무(HNBR)가 있다. NBR은 獨逸에서 最初로 工業化를 하였다. NBR은 耐油性, 耐熱性, 耐寒性, 耐gas透過性, 電氣 및 機械의 性質이 優秀하며, acrylonitril 含量에 따라 耐油性, 耐寒성이 달라지므로 acrylonitril 含量이 다른 여러 種類의 고무가 生産되어 廣範圍하게 使用되고 있다. 主要用途로서는 oil seal, gasket, O-ring, 燃料hose, 工業用 hose, diaphragm, roll, 신발, 樹脂改質, 接着劑 등이 있다.

NBR의 基本的인 生産技術은 오래전부터 確立된 것으로서 最近까지 變함없이 내려오고 있으며 成熟度는 더욱 높아졌다. 이와 關聯된 技術에 대해서는 Hofmann<sup>19)</sup> 및 Dunn<sup>20)</sup>이 總括的으로 記述한 것이 있으므로 이것을 參考로 하기 바란다. 最近에는 自動車用 고무部품이 점점 高性能化되고 있기 때문에 NBR의 耐久性能을 向上시키기 위하여 研究開發을 계속하고 있다.

參考로 nitril系 고무(NBR)에 關한 最近 10年間의 文獻調査內容을 表 9에 나타냈다. 다음에는 最近의 NBR의 開發例에 대하여 紹介하고자 한다.

**b. NBR의 高性能化 技術**

NBR을 高性能化하기 위한 基本的인 技術을 아래와 같이 分類하고 있다.

- ① 分子構造制御  
(共重合組成, 第三成分導入 等)
- ② polymer變性  
(水素化 等)

③ 新架橋 system

③ 各種 polymer와의 blend

여기에서는 이와같은 高性能化 技術중

- ① 分子構造制御를 주로 한 第三成分의 導入技術
- ② polymer變性を 주로 한 水素化 技術에 대하여 紹介하고자 한다.

**i. NBR의 化學構造와 特徵**

NBR은 butadiene과 acrylonitril과의 共重合體로서 butadiene은 고무彈性, 耐寒性의 發現에 寄與한다.



한편, acrylonitril에서 nitril基는 耐油性, 耐燃料油性, 耐藥品性, 機械의 強度 등을 좋게 하는 役割을 한다. 그림 7에는 polymer의 構造를 나타냈으며 NBR의 共重合 組成(結合 AN量)은 物性에 큰 影響을 미친다.

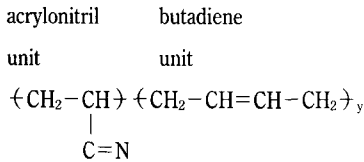


表 10에는 結合 AN量이 NBR의 物性에 어떠한 影響을 미치는가에 대한 것을 나타냈다.

NBR에는 結合 AN量이 다른 많은 grade가 있어 廣範圍하게 使用되고 있다. 그러나 主鎖에 二重結合이 있기 때문에 耐ozone性, 耐熱性에는 限界가 있으며, 耐熱水準은 100°C~120°C 程度이다.

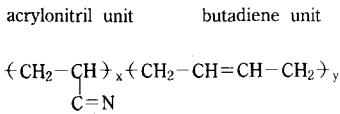


그림 7. Nitril고무의 polymer 構造<sup>21)</sup>

表 10. 結合 AN量이 NBR의 物性에 미치는 影響<sup>19)</sup>

結合AN最低	結合AN最高
密度	大
加工性(고무흐름)	良好
加黃速度	빠름
引張應力, 引張強度	大
硬度	大
耐磨耗性	良好
永久歪	大
耐油性	良好
耐熱性	良好
極性polymer와의 相溶性	大
大 ← resilience	
良好 ← 耐寒性	
大 ← gas透過性	
大 ← 可塑劑 · process oil 과의 相溶性	

### ii. 第三成分 導入技術

結合 AN이 NBR의 物性에 미치는 影響에 대해서는 앞에서 說明한 것과 같이 結合 AN量이 增加할수록 耐油性은 向上되지만 耐寒性은 不良해지며, 또한 主鎖에 二重結合이 있기 때문에 耐熱性도 좋지 않다.

NBR에는 第三 monomer를 比較的 容易하게 導入시킬 수 있기 때문에 各種 變性타입을 開發할 수가 있다. 老化防止劑를 共重合시켜 NBR에 導入시키면 老化防止劑가 揮發하지 않고 溶劑에 의해서도 抽出되지 않으므로 耐熱性이 向上된다. 이와같은 NBR은 alcohol 및 黃成分이 있는 gasoline에도 優秀한 性能을 나타낸다. 共重合시킬 수 있는 老化防止劑로서는 N-(anilinophenyl)methacrylamide<sup>22)</sup>, diphenylamide誘導體<sup>23)</sup> 등이 있다. 또한 butadiene의 含有量은 耐熱性과 關係가 있기 때문에 butadiene의 一部를 acrylate로 置換하여 加工性 및 一般物性を 나쁘게 하지 않으면서 耐熱性을 向上시킨 acrylonitril-butadiene-acrylate 共重合體가 開發되었다<sup>24, 25, 26)</sup>. 弗素를 含有한 acrylate를 共重合시킨 NBR이 耐gasoline性이 向上되었다는 研究報告가 있다<sup>25)</sup>.

다른 고무와의 加黃接着性を 向上시키기 위하여 官能基를 導入하는 方法이 採擇되고 있다. epoxy基, carboxyl基, hydroxyl基, diethylamino基를 갖고 있는 methacrylate를 共重合시킨 NBR이 있다. diethylamino基를 갖고 있는 diethylaminoethylmethacrylate를 共重合시킨 NBR과 弗素고무를 加黃接着시킨 것은 接着성이 아주 良好하다는 研究結果가 있다<sup>27)</sup>. NBR은 耐油性 고무중에서도 機械의 特性이 優秀한 고무중의 하나이며, carboxyl基를 導入시키면 引張強度 및 耐磨耗性이 向上된다<sup>22, 28, 29, 30)</sup>.

또한 roll 用途로서는 isoprene을 共重合시켜 強度를 높인 NBIR이 使用되고 있다<sup>31)</sup>.

### iii. Polymer의 變性技術

NBR은 主鎖中에 二重結合을 갖고 있기 때문에 耐熱性, 耐候性, 化學的 安定性 등에 본질적으로 한계가 있는데, 高飽和 nitril고무를 만듦으로써 이와

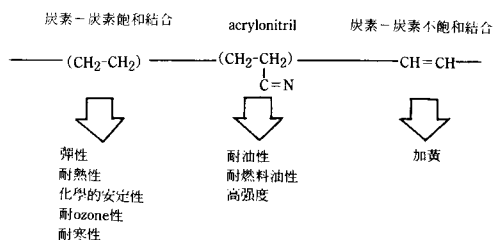


그림 8. HNBR의 polymer構造와 機能<sup>31)</sup>

같이 좋지 않은 物性を 改善할 수가 있다. 高飽和 nitril 고무를 만드는 方法으로서 acrylonitril과 ethylene과의 共重合法<sup>32)</sup>과 NBR의 水素化法 2가지를 생각할 수 있지만 貴金屬觸媒에 의한 NBR의 炭素·炭素二重結合을 選擇의로 水素化하는 技術이 開發되어 이 方法으로 高飽和 nitril고무(水素化 nitril고무: HNBR)를 만들고 있다<sup>33~36)</sup>.

이 HNBR의 基本特性은 水素化率, 共重合組成, Mooney粘度 등에 의해서 決定되지만, HNBR의 構造(그림 8 參照)에서 알 수 있는 바와 같이 耐油性, 耐寒性的 밸런스는 良好하며 耐熱性, 耐ozone性, 耐steam性, 耐藥品性, 機械的 特性은 아주 優秀하다.

水素化率(沃素價)과 物性과의 關係를 그림 9에 나타냈다.

耐熱性 觀點에서만 본다면 水素化率이 높을수록 좋지만, 二重結合이 어느 程度 남아 있어야 黃加黃을 할 수 있기 때문에 水素化率이 높으면서 黃加黃을 할 수 있는 많은 種類의 HNBR이 있다. 그림 10에는 HNBR과 다른 고무와의 物性を 比較한 것을 나타냈다. 또한 HNBR과 polymethacrylic 酸亞鉛과 反應시켜 高強度의 HNBR을 開發하였다. 이 HNBR의 引張強度는 50MPa 以上이나 된다.

### 2.3 Chloroprene고무

#### a. 序 論

Chloroprene 고무(CR)는 1930年代에 開發된 고무로서 合成고무중에서는 가장 오래된 歷史를 갖고 있는 고무중의 하나이다. CR은 機械的 強度, 耐熱性, 耐

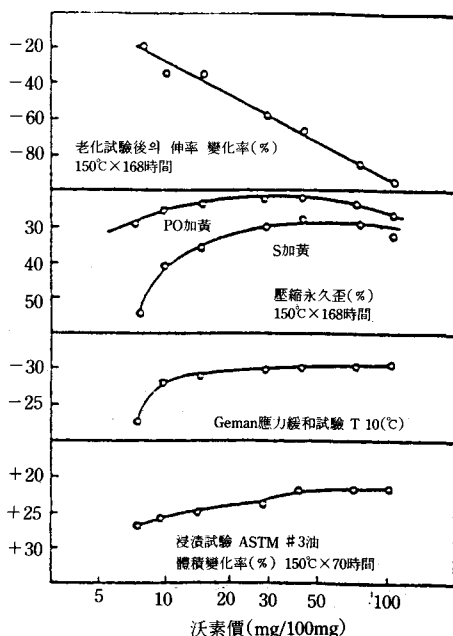


그림 9. 沃素價와 加黃物性과의 關係<sup>31)</sup>

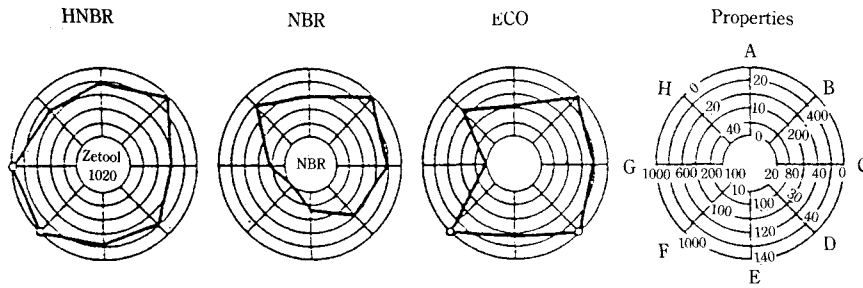
候性, 耐ozone性, 接着性, 加工성이 좋은 고무로서 주로 各種 自動車用 高部品를 비롯하여 많은 用途에 使用되고 있어 特殊고무중에서는 ethylene propylene 고무 다음으로 많이 使用되고 있는 고무이다. CR을 크게 分類해 보면 一般타입, 耐結晶性타입, 押出타입, 高結晶性타입, 黃變性타입, 特殊타입이 있다.

여기에서는 chemical abstract에서 1980~1990년까지의 CR의 高性能化에 關聯된 文獻 74件을 발췌하여 調査하였으며, 이 文獻을 中心으로 最近 10年間의 CR 高性能化에 대하여 說明하고자 한다. 表 11에는 이와같은 文獻을 內容別로 綜合한 것을 나타냈다.

#### b. CR의 高性能化

最近의 CR의 高性能化 技術을 아래와 같이 分類하고 있다.

- ① 다른 monomer의 共重合에 의한 高性能化
  - ② 分子量調節劑(變性劑)에 의한 高性能化
  - ③ 形態變更에 의한 高性能化
- 위와같은 CR 高性能化 技術에 대한 最近動向을



A: 引張強度(MPa) B: 伸率(%) C: 壓縮永久歪(%) (70hrs×120℃)  
 D: 脆化溫度(℃) E: 耐熱性(耐熱溫度)(1,000時間後, 伸率100%을 維持하는 溫度)  
 F: 耐ozone性(龜裂發生時間), (ozone濃度 50pphm, 20%伸張) G: 耐劣化gasoline性(時間), (60℃ 1% LPO 添加燃料油 B에 浸漬시킨 後, 引張強度가 5MPa가 되는 時間) H: 耐燃料油性(體積變化率 %), (燃料油C, 48時間×40℃)

그림 10. HNBR과 다른 고무와의 物性比較<sup>33)</sup>

다음에 紹介하고자 한다.

i. 共重合

表 12<sup>38,39)</sup>에는 chloroprene과 各種 monomer와의

表 11. CR 文獻調查結果

內 容	件 數
總說	13
重合	
一般	9
共重合	8
光重合	4
Ion重合	2
物性	8
低溫時性	5
耐劣化	
熱	10
Ozone	5
油	4
光	1
加黃·加工	3
Latex	3
Carboxyl化	5
粉末 CR	8
液狀 CR	5
變性·polymer-反應	
Halogen化	3
Graft	3
其他	2

共重合 反應性을 나타냈다. chloroprene은 現在 實用化되고 있는 2.3 dichlorobutadiene(2.3 DCB)과 黃을 除外하고는 다른 monomer와의 共重合性이 아주 좋지 않은 monomer이다.

그러나 chloroprene에 2.3 DCB를 共重合시킨 共重合體는 結晶性은 改善되지만 Tg가 上昇되는 問題點이 있다. 이와같은 問題點을 解決하는 方法으로서 2.3 DCB의 一部를 分割重合하든가 또는 連續으로 添加하면서 重合하는 方法을 紹介하고 있다<sup>40,41)</sup>.

이와같은 重合方法은 通常의 方法과 比較하여 Tg의 上昇을 制御할 뿐만 아니라 耐結晶性도 向上시킨다. methacrylic acid를 共重合시킨 carboxyl化 CR은 耐熱性이 優秀한 接着劑로서 이미 實用化되고 있다. 또한 結晶性을 높게 하여 室溫에서 接着性이 좋은 carboxyl化 CR도 市販되고 있다<sup>42)</sup>.

其他 共重合例로서는 polypropyleneoxide의 methacrylate를 共重合시키면 耐熱, 耐寒, 耐熱性이 改善되고<sup>43)</sup>, methacrylic acid methyl과 共重合시키면 耐熱性이 改善되며<sup>44)</sup>, 不飽和基를 包含한 polysiloxane을 共重合시키면 耐寒性, 耐熱性이 改善된다<sup>45)</sup>.

ii. 變性劑

現在 市販되고 있는 CR에는 變性劑의 種類에 따라 黃變性타입과 mercaptane타입이 있다. 黃變性타입은 黃과의 共重合體를 thiuram和合物로 分子切斷을 하여

만든 것으로서 polymer中에 polysulfide 結合이 있기 때문에 機械의 強度, 耐龜裂成長性 纖維와의 接着性, 配合고무와 配合고무와의 接着성이 좋은 타입이다. 또한 分子鎖末端이 thiuram 構造이기 때문에 反應性이 良好하여 促進劑를 使用하지 않아도 加黃이 可能하며 또한 加黃고무중에 自由스러운 末端量이 적기 때문에 加黃고무의 物性이 生고무의 分子量에 依存하지 않는 特徵도 갖고 있다<sup>36)</sup>. 그러나 polysulfide 結合을 갖고 있기 때문에 貯藏時에 粘度安定性, 耐熱性, set性이 좋지 않은 欠點을 갖고 있다. 이것을 改善하기 위하여 黃의 配合量을 줄이는 등 配合에서 調整하는 研究를 하고 있으며, 기타 dialkylxanthozenesulfide를 비롯하여 여러 種類의 polysulfide 和合物을 變性劑로 使用할 것인지의 與否를 檢討하고 있다<sup>47-49)</sup>.

表 12. Chloroprene과 comonomer와의 共重合反應性比<sup>(a)</sup>

comonomer	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
Acrylonitril	5.439	0.046
Methacrylic acid methyl	6.331	0.078
Acrylic acid methyl	10.410	0.063
Styrene	7.843	0.046
	6.015	0.026
2,3-Dichlorobutadiene	0.355	2.150
butadiene	2.860	0.000
	3.410	0.059
2-Fluorobutadiene	3.700	0.220
1,1-Diphenylethylene	3.170	0.000
Fuanaric acid diethyl	6.650	0.027
Isoprene	2.820	0.063
	3.650	0.013
Methacrylic acid	2.700	0.150
Methylenemalononitril	0.000	0.200
	0.010	0.0017
	0.016	0.0048
黃 <sup>(b)</sup>	2.500	0.2000

(a) 引用文獻<sup>38)</sup>(黃을 除外) (b) 引用文獻<sup>39)</sup>

表 13. Denka DCR-50의 耐油性<sup>50)</sup>

grade	DCR-50	M-40
未加黃物		
ML <sub>1+4</sub> (100°C)	75	58
Scorch time t <sub>5</sub> (min) (MS, 121°C)	10.5	11.2
加黃物(150°C×30分)		
T <sub>B</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	230	246
E <sub>B</sub> (%)	490	500
H <sub>s</sub> (JIS)	63	56
T <sub>b</sub> (°C)	-33	-40
耐油性(ASTM No. 3 oil, 100°C×72h)		
ΔT <sub>B</sub> (%)	-48	-71
ΔE <sub>B</sub> (%)	-26	-44
ΔH <sub>s</sub> (pt)	-16	-18
ΔV(%)	55	98
ΔW(%)	38	65

配合: 生고무 100, MgO 4, SRF카본 30, ZnO 5, 促22 0.35

表 14. Skyprene T-480-18 耐屈曲龜裂性<sup>42)</sup>

	T-480-18	TSR-51 (從來品)
未加黃物		
Mooney scorch ML <sub>1+4</sub> (125°C)		
t <sub>5</sub>	13.1	11.5
V <sub>m</sub>	32	32
加黃物		
H <sub>s</sub> (JIS A)	70	71
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	186	183
E <sub>B</sub> (%)	300	270
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	51	56
Demattia龜裂發生試驗 (JIS K 6301)		
n=5, 室溫×300rpm		
100,000回破斷個數	0/5	1/5
2,300,000回破斷個數	0/5	1/5
3,100,000回破斷個數	0/5	1/5

配合: 生고무 100, MgO 4, 스테아린酸 1, wax 2, 老防octamine 3, 老防 TP 1, 老防 3C 1, MAF카본 70, rape seed油 15, DOS 15, ZnO 5, 促進劑 #22 1, 促進劑 TT 1

加黃: 170°C×15分

iii. 其他 高性能化의 例

最近의 文獻에 紹介된 새로운 CR中에는 nitril NBR 程度의 耐油性을 갖고 있는 Denka DCR-50<sup>50)</sup>, 分子의 直鎖性을 높게 하여 耐疲勞性을 向上시킨 sky-prene T-490-18<sup>42,51)</sup>, 耐屈曲龜裂性을 向上시킨 黃變性타입인 skyprene TX-131<sup>42,52)</sup> 등이 있다. DCR 50의 耐油性 및 T-490-18의 耐屈曲龜裂性의 評價結果例를 表 13 및 表 14에 나타냈다.

iv. 새로운 形態의 CR

CR에 methacryl酸 methyl(MMA)을 graft시킨 接着劑는 신발 接着劑로 使用되고 있다. graft polymer의 graft鎖의 길이 및 數가 接着性에 어떠한 影響을 미치는가에 (대해서는 polymethacryl酸 methyl macromonomer를 使用하여 調査한 例가 있다<sup>53)</sup>. 現在 graft重合은 接着劑會社에서 하고 있지만 重合에는 高度의 技術이 要求될 뿐만 아니라 製造 및 經濟의 面에서 불매 溶劑를 限定시켜야 되기 때문에 各種 被着體에 대하여 細部의 對應을 하기가 困難하다. 이와같은 問題點을 解決하는 方法으로서는 塩素系 溶劑를 使用하여 CR에 MMA를 graft 重合시켜 drum dryer에서 乾燥한 후 固形狀의 MMA graft化 CR (graft CR)을 만드는 方法을 檢討하고 있다<sup>42,54)</sup>. 其

他例로서는 粉末 CR 및 液狀 CR이 있다. 粉末 CR은 microcapsule化法을 使用한 소위 化學粉碎法으로 만 들고 있다. 粉末 CR의 特徵은 加工性이 良好하다. 즉 從來의 chip狀의 CR과 比較하여 混合 에너지가 節減될 뿐만 아니라 充填劑의 分散이 優秀하며 또한 連續混合이 可能하다<sup>58,59)</sup>. 粉末 CR 加黃物의 物性은 chip狀 CR, 加黃物의 物性和 큰 差가 없는 것으로 確認되었다<sup>59)</sup>. 液狀 CR은 末端에 水酸基, epoxy基, xantheto基 등의 反應基를 갖고 있어 amine 및 chelate化合物, epoxy樹脂에 의해서 硬化된다. 液狀으로서는 液狀 그대로 無溶劑型의 sealing劑 또는 接着劑, 反應性의 軟化劑, 樹脂改質劑로서의 應用도 檢討되고 있다<sup>60,61)</sup>.

< 筆 著 >

- 淺田 泰 司 電氣化學工業(株)
- 内 蘭 雄 一 日本 Jeon(株)
- 龜 沢 光 博 TOSHO(株)
- 東 條 哲 夫 三井石油化學工業(株)
- 仲二見泰伸 旭化成工業(株)
- 村 上 謙 吉 帝京大學

(다음호에 계속)

알리는 말씀

會員社 또는 會員 여러분의 職場移動, 住所 및 電話番號變更이 있을 때에는 즉시 本 學會로 알려주시기 바랍니다.