

〈고무技術紙上講座 14〉

白
奉
基

〈本會技術課長〉

Nitrile 및 Polyacrylate 고무

1. 序 論

2. Nitrile 고무

- a. 歷 史
- b. Nitrile 고무란?
- c. Nitrile 고무의 製法
- d. 種類 및 用途
- e. Nitrile 고무의 耐油性
- f. 原料고무의 固有因子
- g. 配 合
- h. 最近의 開發

3. Polyacrylate

고무

- a. 序 論
- b. 歷 史
- c. 種類 및 製法
- d. 原料고무의 性質
- e. 加黃體의 性質
- f. 用 途
- g. 配 合 劑
- h. 加 黃
- i. Tempering
- j. 加 工
- k. 特殊用途에 대한 配合

4. 將來展望

e. Nitrile 고무의 耐油性

① 고무分子 構造의 影響

Nitrile 고무加黃體의 耐油性은 다음 두가지 主要한 性質이 있다. 즉,

첫째 共重合物에 含有되어 있는 Acrylonitrile의 含量比와,

둘째 問題의 使用기름이나 燃料의 化學的인 性質에

의해서 決定된다.

加黃體의 耐油性에 미치는 因子는 配合劑로서의 軟化劑, 充填劑, 加黃狀態, 架橋度, 重合溫度 및 重合體의 同質性등 이다.

試驗用 기름이나 燃料에 浸漬하였을 때 일어나는 容積變化를 耐油性 測定値로 使用하는데 그 理由는 이와 같은 測定實驗은 試驗室에서 正確히 行할 수 있고 經驗에 의해서 製品의 耐久力을 豫見하는데 大端히 有用하다는 것이 判明되어 왔기 때문이다.

考慮에 넣어야 할 고무의 化學的 性分 및 特殊한 流體의 效果는 더욱 커진다. 例를들면 天然고무 및 SBR은 兩者가 모두 炭化水素系 고무인데 이들은 揮發油나 Kerosene 과 같은 純 炭化水素系 流體에 의해서 크게 膨潤되어 終局에 이르러서는 分解된다.

極性重合體는 純 炭化水素系 溶媒에 의해서는 實質的으로 影響을 받지 아니한다. 反對로 非極性重合體인 天然고무 및 SBR은 Acetone 및 Methyl, Ethyl, Ketone 과 같은 強한 極性溶媒에 의해서 어떤 作用도 받지 아니하지만 極性고무는 이들 溶媒에서는 크게 膨潤된다.

따라서 고무製品製造技術者가 特殊用途에 使用하려고 하는 流體(여기서는 기름 및 燃料類)를 檔案해서 이 流體에 의해서 가장 적게 作用을 받는 고무를 定해두는 것이 大端히 重要한 일이다. 一般的으로 Nitrile系는 어떤 다른 고무보다 相當히 強한 耐油性을 가지고 있다. 極性 芳香族系 液狀物質인 Aniline은 Thiokol을 除外한 어떤 다른 고무보다 Nitrile고무를 훨씬 더 膨潤시키는데 이것은 Aniline이 Nitrile고무와 化學的으로 反應하기 때문인 것 같다.

이것은 Aniline에 있어서의 기름의 溶解度의 測定值인 기름의 Aniline點이 Nitrile고무에 미치는 기름의 膨潤效果和 相關關係가 있는 理由를 說明해 주고 있다.

기름의 Aniline點이 減少함에 따라 고무에 미치는 膨潤效果는 더욱 顯著해진다.

一般的으로 使用되는 試驗用油類 및 燃料油와 이의 該當 Aniline點은 다음과 같다.

	A.S.T.M. 油			燃料油	
	No. 1	No. 2	No. 3	SR-10	SR-6
Aniline 點	124	93	70	45	0
(C)					

위에서 낮은 Aniline點을 가지고 있는 ASTM油 NO. 3는 낮은 Aniline點을 가진 ASTM油 No. 1보다 Nitrile고무에 미치는 膨潤效果가 더욱 크다. 기름에 있어서는 100°C에서 70時間, 그리고 燃料油에 있어서는 室溫에서 70時間씩 浸漬하는 ASTM方法 D471-57T에 따라 浸漬試驗을 行한다.

② 配 合

耐油性이 Nitrile 고무의 獨特한 性質인 以上 耐油性에 미치는 基本因子를 試驗하는 것이 重要하다. 이들 因子를 여기서 아주 簡略히 論述하고 耐油性 配合法에 관한 項目에서 보다 자세히 說明키로 한다.

카아본 블랙은 加黃體의 膨潤에 미치는 效果는 거의 없다.

軟化劑 및 可塑劑는 大端히 顯著한 效果를 나타낸다. 몇몇 軟化劑는 浸漬媒介體에 의해서 抽出되고 이것이 抽出되면 收縮이 일어나게 된다.

可塑劑의 種類에 따라 抽出되는 量이 아주 적은 것도 있다.

Nitrile 고무는 天然고무와는 兩立性이 좋지 않지만 SBR 과는 아주 잘 混合된다.

이와같이 다른 高무를 混入시키면 高무製品의 全體의인 耐油性은 줄어 들지만 높은 Aniline 點을 가지고 있는 기름에 대하여 단단하게 密閉된 狀態가 必要할 때 收縮을 防止(緩和)시키는 技術로 가끔 使用된다.

一般的으로 加黃狀態는 Acrylonitrile 含量이 적은 고무의 耐油性에 미치는 效果는 거의 없다. 耐油性이 弱한 고무 (低 Acrylonitrile 고무)는 加黃狀態에 대하여 아주 敏感하고 따라서 顯著하게 未加黃된 高무製品은 正適加黃狀態의 고무보다 膨潤도가 훨씬 더 높아 진다.

f. 原料고무의 固有因子

至今까지 Nitrile 고무의 配合師에 의하여 이와같은 因子를 調整할 수 있다고 생각되어 왔다. 그러나 어떤 因子는 Nitrile 고무의 製造業者에 의해서 調整된다.

Nitrile 고무의 耐油性에 關係가 없는 두가지 性質은 架橋度 또는 "gel 含量" 및 重合溫度이다.

다음 表는 세가지 다른 Nitrile 고무를 使用하여 軟化劑를 混入하지 않고 세가지 ASTM 標準油를 混合했을 때의 容積變化를 나타낸 것인데 이 세가지는 Nitrile 고무가 各各 2:1의 Butadiene 對 Acrylonitrile 을 含有하고 있다.

配 合			
고 무	100		
ZnO	5.0		
FEF	40.0		
TT	3.5		
스테아린酸	1.0		
計	149.0		
容積變化率, % (100°C 에서 70時間)			
고 무	ASTM 1	標準油 2	番 號 3
H	-1	+6	+16
C	-1	+6	+17
S	-2	+6	+16

"H"고무는 原料고무의 鎖에 몇개의 架橋를 가지고 있는 加工容易性고무이다. "C"고무는 低溫에서 重合된 것인데 冷凍施設을 利用하였다.

"S"고무는 고무물 製造時에 便利하도록 最少量의 架橋를 가지도록 設計된 可溶性 고무이다. 이들의 膨潤 特殊性은 거의 同一하다.

燃料油 및 기름에 대한 抵抗性은 고무 成分에 따라 달라진다.

기름에서의 膨潤은 고무中の Acrylonitrile 含量에 反比例한다.

즉 Acrylonitrile 含量이 높을 수록 기름에서의 膨潤은 낮아진다. 低溫可撓性은 이와 正反對이다. Acrylonitrile 含量이 增加함에 따라 低溫屈曲性은 나빠진다. 즉 改善된 耐油性은 一般的으로 低溫屈曲性을 若干 희생하여야만 얻어진다. 이와같은 傾向을 緩和하기 위하여 여러가지 配合技術이 利用되고 있다.

g. 配 合

基本的으로 Nitrile 고무는 天然고무와 거의 비슷한 方法으로 配合된다. 그러나 天然고무에 비해서 몇가지 重要한 差異點이 있으므로 이것을 恒常 명심해야 한다.

① 고 무

어떤 고무를 選擇해야 할 것인가?

萬一 最大 耐油性이 必要하다면 高 Acrylonitrile 고무를 使用해야 할 것이다. 萬一 低溫屈曲性이 高무製品의 必要條件이라면 低 Acrylonitrile 고무를 使用해야 할 것이다.

기름 浸漬에 따른 收縮이 없는 고무가 必要하다면 Nitrile 고무에 少量의 SBR 을 混用해야 할 것이다.

Nitrile 고무는 天然고무보다 可塑性이 적고 同一 條件下에서 混合했을 때 發熱이 더 많아진다.

Nitrile 고무의 豫備素練은 天然고무의 경우보다 더욱 重要하다. 가장 效果의인 方法은 冷密着 로울 위에서 5~10分間 素練하는 것이다.

Banbury 에서 素練할 때는 可能한 限 溫度를 내려야 한다.

② 活 性 化

素練이 끝난 다음에는 通常 5部の 亞鉛華를 添加해서 고무를 適切히 活性化시킨다.

③ 硫 黃

硫黃을 添加함으로써 完全히 活性化된다. 고무중에 Acrylonitrile 含量이 많을수록 正適加黃을 위해서는 一般的으로 低硫黃配合이 좋다.

1~2部 程度면 充分하다. Nitrile 고무에 있어서의 硫黃의 溶解度는 天然고무보다 훨씬 낮다. 硫黃의 分散

은 아주 잘 되어야 하는 것이 Nitrile 고무의 基本要件이며 고무에 分散되는데 最大時間을 要하는 點에서 硫黃을 加한다. 硫黃 Masterbatch 도 가끔 使用된다.

④ 充 填 劑

Nitrile 고무는 最終 伸張點까지 伸張했을 때 結晶化하지 않기 때문에 自體補強性이 아니다. 使用充填劑의 適宜選擇은 Nitrile 고무 配合에서 특히 重要한데 이것은 大部分의 補強性 및 引張強度는 이들 充填劑에 의해서 이룩된다.

適當한 引張強度, 耐磨耗性 및 耐引裂抵抗性を 賦與하기 위해서는 Channel 및 Furnace系 카아본 블랙이 많이 쓰인다.

熱分解 카아본 블랙 및 SRF는 同一 硬度에 대하여 보다 높은 量을 配合할 수 있으므로 配合고무의 容積單價가 切下된다.

加黃고무에 여러가지 補強성을 賦與하는 靑은 色의 補強劑에는 化學處理, 炭酸칼슘, 클레이 및 硅酸鹽 등이 있다. 勿論 이것은 白色 또는 靑은 色이 必要되는 고무製品에 쓰인다. 補強성이 없는 不活性 充填劑에는 白堊粉, 重晶石粉, 滑石粉, 硅藻土 및 슬레이트粉 등이 있다. 이것을 使用하면 加工性이 改良되고 配合고무의 容積單價가 낮아질 뿐 아니라 어떤 特殊性質도 가져올 수 있다.

Channel black 및 클레이類는 加黃을 遲延시키므로 이들 配合劑를 使用할 때는 硫黃—促進劑 加黃系를 잘 調整하여야 한다면 먼저 一部 充填劑를 천천히 加하면 잘 分散된다. 나머지는 보다 더 빨리 加한다.

⑤ 軟 化 劑

Hycar 配合에 있어서 軟化劑 또는 可塑劑의 主要機能은 混合 및 加工性を 改良해서 配合고무의 硬度 및 딱딱한 性質을 줄이는 것이다. 더욱 使用時에 必要한 完製品의 特殊性質은 軟化劑의 選擇에 따라 이에 相當한 影響을 받는다.

Nitrile 고무는 高度의 耐油性 때문에 軟化劑의 選擇에 制限을 받게 되는 것이다.

에스텔系, 芳香族系 및 極性誘導體들이 一般적으로 使用된다. Nitrile 고무에 있어서의 에스텔系 軟化劑의 兩立性에 미치는 두가지 主要한 因子는 軟化劑의 種類 및 고무中の Acrylonitrile 含量이다. Acrylonitrile 含量이 줄어 들며, 따라서 이 兩立性은 減少한다.

低 Acrylonitrile 含量의 고무에 30 PHR 을 使用할 수 있는 軟化劑를 高 Acrylonitrile 고무에 이와같은 量을 添加하면 이 軟化劑는 混入되지 않고 噴出될 것이다. 그러나 이와같은 軟化劑는 第二의 것보다 兩立性이 있는 軟化劑와 併用하면 滿足한 結果가 나올 것이다.

低溫性이 優秀한 고무를 配合코자 할 때는 두가지 乃至 세가지의 에스텔系 軟化劑를 併用하면 一般적으로 좋은 結果를 얻을 수 있다. 低溫性이 必要한 製品에는 고무 100에 대하여 30部의 軟化劑가 實用的인 最大 配合量이 된다. 配合量이 많아도 附加的인 軟化效果는 거의 없고 流出되어 나오는 傾向이 있다.

에스텔系 軟化劑는 어떤 燃料油와 기름에 接觸되었을 때는 一般적으로 抽出된다. 이 抽出現象은 그다지 큰 問題가 안된다. 그러나 고무製品의 收縮이 일어나서는 안될 경우나 浸漬媒介體의 汚染이 不利할 때는 이와같은 軟化劑의 抽出現象은 없어야 한다.

低溫特성과 非抽出性이 均衡을 이루도록 하기 위해서는 에스텔 軟化劑와 함께 Polymeric系 軟化劑나 쿠우마린인덴樹脂와 같은 非抽出性 軟化劑를 混用해야 한다. 抽出 또는 收縮은 SBR 과 같은 기름에 膨潤되는 고무를 添加하므로써 補正된다. 이때 SBR의 配合量은 膨潤이 軟化劑의 抽出에 의해서 일어나는 收縮을 中和할 수 있도록 調整되어야 한다. 勿論 이와같은 混合고무의 全體의인 耐油性은 Nitrile 고무만 配合했을 때보다 떨어진다.

고무製品에 優秀한 耐熱性이 必要할 때 亦是 軟化劑의 選擇問題는 가장 重要한 것이다. 여기에는 쿠우마린인덴樹脂 및 폴리에스텔系 可塑劑가 좋다. 促進劑 및 加黃劑와 같은 다른 配合劑도 注意깊게 選擇해야 한다.

⑥ 促 進 劑

物理的 性質의 研究, 특히 壓縮 Set 는 加黃狀態를 決定하고 促進劑의 種類를 選擇하는데 가장 좋은 方法이 된다.

硫黃과 같이 Tetramethylthiurammonosulfide 를 使用하든지 또는 硫黃없이 Tetramethylthiuramdisulfide 만을 使用하면 壓縮 Set 가 가장 낮은 加黃體를 얻을 수 있다. Tetramethylthiurammonosulfide—硫黃加黃은 가장 좋은 一般的인 加黃系이다. 이 加黃系는 加工性이 完全하고 噴出하지 아니하는 加黃고무를 生成시킨다.

遊離硫黃이 存在하지 않기 때문에 Tetramethylthiuramdisulfide 加黃은 加重되는 熱老化에 견디어야 하는 고무製品에는 理想的이다. 極少量의 遊離硫黃(고무 100部當 0.1~0.2部의 硫黃)을 使用하면 熱老化의 抵抗性を 크게 低下시키지 않고 加黃狀態를 改善시킨다.

低溫屈曲性 및 기름 또는 다른 浸漬媒介體에 대한 抵抗性は 促進劑에 의해서 一般적으로 影響을 받지 아니한다.

이들 必要性質이 決定的인 因子가 된다면 普通 쓰이는 어떤 種類의 促進劑라도 滿足한 結果를 나타낸다. 耐屈曲性이 若干의 未加黃狀態에서 改善되고 過加黃에 의해서 크게 低下되는 限 屈曲性, 抵抗性의 絶對的인 要素가 되는 고무製品에서는 促進劑의 選擇도 重要한 問題로 登場된다. 耐屈曲性이 優秀한 고무製品을 만들려면 遲延性促進劑를 使用해서 加黃中 時間 및 溫度를 注意깊게 調整해야 한다.

大部分의 Nitrile 고무配合은 相當히 平坦加黃性을 나타내므로 硫黃 및 促進劑의 量은 別로 큰 問題가 되지 않는다.

그러나 加黃時間을 短縮시키기 위해서 超促進劑나 過量의 促進劑를 使用할 때는 混合作業, 加工工程 및 貯藏時 스크오치를 피하기 위해서 미리 注意를 해야 한다.

⑦ 潤滑劑

一般的으로 活性劑 및 加工助劑로서 一部の 스테아린酸을 添加한다. 로울에서 混合할 때는 다음 Batch 크기를 利用하는 것이 例로 되어 있다.

로울의 길이 (인치)	48	60	84
Batch 의 크기 (lb)	30~50	45~75	110~160

配合을 設計해서 生成되는 性質을 檢討하는 때는 相當히 많은 時間이 所要된다.

그러나 定해진 一般的 原理만 恒常 마음에 두고 行한다면 別로 큰 問題가 없을 것이다. 一般的으로 SBR에 應用되는 配合原理는 Nitrile 고무에도 應用된다. Nitrile 고무의 供給者들은 容易하게 利用할 수 있는 많은 配合技術을 가지고 있다. 모든 商業用 Nitril 고무에 대한 充塡劑 使用法, 軟化劑, 促進劑등의 使用技術에 대해서 많은 研究가 行하여지고 있다.

h. 最近의 開發

一部 Nitrile 고무製造業者들은 低溫重合고무의 開發에 重點을 두는 것 같다. 定常溫度에서 重合한 고무에 比하여 低溫重合 Nitrile 고무는 物理的 性質이 SBR 고무와 同一한 形態로 改善되고 있다는 것이 判明되고 있다.

耐油性고무 分野의 最近의 開發에 있어서 刮目할만한 것은 高引張強度의 "Carboxylic modified nitrile 고무"이다.

이 고무는 Acrylonitrile 과 Butadiene 以外 共單量體의 一部로서 하나 또는 둘 이상의 Acrylic 酸을 含有하고 있다.

이들 單量體를 重合시키면 每 100 乃至 200개의 炭素原子에 대하여 一次的인 頻度로 鎖에 따라 配列되어 있는 Carboxyl 團을 除外한 定常 Nitrile 고무와 類似한 鎖가 生成된다.

이러한 型의 고무는 定常的인 硫黃型, 加黃과 同一한 型態로 Carboxyl 團의 反應에 대하여 加黃된다는 點이 特異하다.

한가지 加黃方法은 Carboxyl 團을 酸化物 또는 多價金屬鹽으로 中和시키므로써 鎖를 架橋시키는 것이다.

Zn⁺⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ 및 Pb⁺⁺ ion 등이 이와같은 加黃反應에 效果를 미치는 것이다.

重合物의 鎖에 Butadiene-acrylonitrile 고무에서 일어나는 것 같은 二重結合이 包含되어 있는 以上 定常的인 硫黃加黃의 使用이 亦是 可能해진다. 그러나 大部分의 硫黃加黃系도 亦是 亞鉛華를 必要로 하고 있으므로 加黃體는 두가지 加黃系가 結合된 것 같이 나타난다. 金屬酸化物 및 硫黃加黃系는 Carboxyl 系 Nitrile 고무의 Dry 및 라텍스 兩고무에 모두 應用할 수 있다.

同等한 耐油性을 가진 普通 Nitrile 고무에 比해 볼 때 Carboxyl 로 調整한 것은 引張強度, Modulus, 硬도는 높아지고 伸張率은 낮아지며 高溫에서의 引裂強度는 改良된다. 또 低溫特性 및 耐오존性이 向上되고 高溫油 및 大氣老化後 物理的 性質의 保持率은 더욱 改善된다.

Carboxyl-modified nitrile 고무에 Vinyl 樹脂를 添加한 것은 押出時 外觀이 좋아진다.

押出特性을 改良시키는 것 以外 이 混合고무는 普通 Nitrile 고무에 Vinyl 樹脂를 添加한 것보다 引張強度는 높아지고 低溫特性은 더욱 改良된다.

(次號에 繼續)