

白奉基

<本會技術部長>

Nitrile

및

Polyacrylate

고무

1. 序論
2. Nitrile 고무

3. Polyacrylate 고무

4. 將來展望

- 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

- 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

3. Polyacrylate

a. 序論

不飽和고무를 加黃할 때 不飽和二重結合 30 中에 約 1이 硫黃과 結合해서 軟質의 加黃고무를 生成시킨다. 萬一 大部分의 二重結合에 反應되었다면 生成된 고무

는 硬質로 될 것이다. 硫黃과 고무의 反應은 促進劑를 通하여 300 乃至 320°F에서 5 乃至 15 分內에서 일어난다.

現在 走行하고 있는 自動車들은 이 溫度에 接觸하고 있는 實情이므로 不飽和고무를 劣化시키는 두 가지 문제가 일어난다. 即,

1) 이 溫度는 一般的으로 기름의 安定溫度를 넘어서 선 것이기 때문에 기름의 劣化를 防止하기 為해서 기름의 添加劑가 必要하게 된다. 이들 기름은 高溫에서 기름과 接觸하고 있는 고무表面에 加黃作用을 일으켜서 硬質고무를 生成시키게 하는 活性硫黃을 含有하고 있는 수가 많다.

2) 硫黃과 마찬가지로 不飽和고무를 過酸化物로 架橋 또는 加黃시킬 수 있으므로 기름 및 고무와 接觸하고 있는 空氣는 類似한 고무表面의 劣化를 일으켜서 硫化現象이 나타난다. 酸素가 存在하는 限 350°F以上的 溫度에서는 使用中 이들 고무의 劣化는 거의 不可避한 現象이다.

이와 같은 아주 深刻한 難點을 解決하기 為해서 Polyacrylate 고무가 開發된 것이다. 이 고무의 加黃機構는 餘他 모든 고무와 아주 相異하며 明白히 判明되지 않고 있다.

그러나 고무의 殘留不飽和結合이 없는 限 硫黃이나 酸素에 依해서 劣化되지 아니 한다. 一般的으로 Polyacrylate 고무는 Nitrile 고무보다 50 乃至 100°F가 더 높은 溫度에서는 大端히 有用하다. 그러나 Polyacrylate 고무의 가장 獨特한 性質은 350°F以上的 溫度에서 舍有된 硫黃기름에 견디는 能力이다.

b. 歷史

純粹한 Polyacrylate 고무는 1940年 初盤에 美國의 B. F. Goodrich 社에 依해서 最初로 開發되었다.

美國政府의 農務省東部地域研究室 및 Akron 大學校의 政府研究室에서 變性 Polyacrylate 고무의 開發에 着手하였으며 이것이 이른바 "Lactoprene EV" 및 "Lactoprene BN"으로 呼稱되고 있는 것이다. 變性 Polyacrylate 고무 및 純粹 Polyacrylate 고무는 1948年 B. F. Goodrich 社에 依해서 製造販賣되었다. 이 製品의 商品名은 "Hycar PA" 및 "Hycar PA-21"이다.

c. 種類 및 製法

Lactoprene EV型인 Hycar 4021 (舊呼稱 PA-21) 은 純粹 Polyacrylate 고무에 對하여 몇 가지 利點을 賦與하고 있는 것으로 알려져 있으며 高溫油에 對하여 抵抗性을 必要로하는 目的으로 오늘날 產業界에서 使用되고 있는 型이다. Lactoprene BN型의 經驗의 인

Butyle acrylate 고무도 亦是 B. F. Goodrich 社에 依해서 生産되고 있다.

Hycar 4021 은 乳濁重合을 거쳐 라텍스狀으로 만든 것으로 이것을 濑固, 水洗, 乾燥시켜 板狀으로 만든다.

d. 原料고무의 性質

Hycar 4021 은 白色板狀으로서 比重은 約 1.1 이다.相當히 長期間 貯藏해도 劣化를 일으키지 아니 한다.

이 고무는 冷流(Cold flow)를 일으키는 傾向이 있으나 熱에 對해서 아주 安定性이 좋고 300°F에서 두 時間 또는 3個月間 放置해도 變色 또는 硬化現象이 일어나지 아니 한다. 天然고무와는 달리 加熱 및 冷却期間中 Nerve 의 性質이 없어 지지는 아니 한다.

e. 加黃體의 性質

Polyacrylate 고무의 加黃體는 다음과 같은 性質을 가지고 있다.

- 1) -10 乃至 +400°F 的 溫度範圍에서 耐熱性을 갖고 있다.
- 2) 普通溫度 및 若干 높은 溫度에서 酸化에 對하여 強한 抵抗性을 가지고 있다.
- 3) 耐屈曲性이 優秀하다.
- 4) 日光褪色에 對하여 抵抗性이 優秀하다.
- 5) 優秀한 오존抵抗性.
- 6) 기름에서의 膨潤 및 劣化에 對한抵抗性이 優秀한데 特히 高溫에서의 硫黃이 生成되는 기름에서 그 機能이 強하다.
- 7) 여러가지 氣體의 透過性에 對한抵抗性을 가지고 있다.
- 8) 白色 또는 빛이 없고 아름다운 파스텔(Pastel) 風의 빛을 恒久的으로 保存하는 性質을 가지고 있다.
- 9) 物理的 性質은 다음과 같다.

引張強力	500~2400 psi
伸張率	100~400%
硬度(Durometer A)	40~90

Hycar 4021 은 Methanol 또는 Ethylene glycol과 같은 水溶性 物質이나 물, 水蒸氣와 接觸되는 곳에서는 使用하지 못한다.

Polyacrylate 고무는 알카리媒體에서 分解되고 酸溶液에 依하여 膨潤된다.

Polyacrylate 고무의 特性은 高溫에서 潤滑油에 對하여 抵抗力を 가지고 있는 것이다.

Butyle acrylate 고무에서와 같이 Ester 基의 型態를 變形시키므로 耐水性 및 低溫屈曲性이 改良되지만 全般的인 耐熱性 및 耐油性이相當히 희생된다.

f. 用 途

Polyacrylate 고무는 耐熱 및 耐油性이 優秀하기 때문에 기름호오스, 自動車가스ｹ, シエル라이트가스ｹ 및 O-링에 널리 使用되고 있으며 特히 含硫黃油, 高壓潤滑油에 접촉하는 벨트, 템크라이닝, 白色 또는 파스텔色의 製品, 시멘트 및 천(布)의 라텍스被覆 目的에 利用된다.

Polyacrylate 고무는 傳動실(Transimssion)과 같은自動車部分品에 一般的으로 많이 쓰인다.

이와 같은 用途에서는 보다 작고 가벼운 무게와 動率의 傳動을 必要하기 때문에相當히 높은 溫度에 부딪치게 된다. 높은 物理的 性質 및 優秀한 壓縮 Set를 兼備한 Polyacrylate 고무의 優秀한 高溫抵抗性 때문에 이와 같은 目的에 當然히 쓰인다.

g. 配 合 劑

Polyacrylate 고무는 化學的으로 饰和되었기 때문에 架橋 또는 加黃이 化學的으로 不饱和된 普通고무와 같은 方法으로는 行하여 지지 아니 한다.

그러나 이와 같은 热可塑性고무는 热可塑性으로 부터 热硬化性 또는 加黃體로 轉移시키는 어떤 工程에 敏感하다.

이와 같은 饰和性質때문에 普通고무와 一般的으로 잘 使用되는 老化防止劑는 Polyacrylate 고무에는 必要로 하지 않는다.

加黃劑: Polyacrylate 고무는 Amine 系 加黃劑에 依해서 加黃된다. 即,

Trimene 메이스로 된 Triethylenetetramine 및 Tetraethylenepentamine이 가장 널리 쓰인다. 이들 중後者는 가장 活性이 強하다. 硫黃 및 硫黃生成油은 加黃遲延剤로서, 그리고 老化防止剤로서의 作用을 한다. 이와 같은 物質이 存在하면 高溫油 및 热老化에 對하여 引張強度 伸張率 및 硬度를 一定狀態로 維持시키는데 큰 도움을 준다.

必要로 하는 老化性質은 Amine 및 硫黃의 効果를 잘 利用하여 均衡을 取하므로서 얻어 질 수 있다.

硫黃의 効果란 热老化에 對하여 硬度를 낮추는 것이고 Amine의 効果란 硬度를 上昇시키는 것인 以上 그 比는 特殊用途에 맞도록 하기 위해서는 달라질 수 있다.

Benzothiazole disulfide mercaptbenzothiazole 및 Tetramethylthiuram disulfide와 같은 硫黃生成物質은 이와 類似한 作用을 하지만 그 効果는 아주 相異하다.

正常的인 加黃系에서는 2 乃至 4 部의 Trimene 메이스의 促進劑와 0 乃至 1 部의 硫黃이 必要하다. 이와

同一한 狀態의 加黃을 爲해서는 1乃至2部의 TETA나 TEPA가 必要하다. 一般的으로 1乃至2部의 硫黃生成促進劑는 TETA 및 TEPA가 使用된다.

Trimene 메이스 및 TETA兩者中 어느 하나를 擇하는 問題는 問題中 用途의 必要한 壓縮 Set에 따라 決定된다.

必要的 壓縮 Set를 얻기 爲해서는 300°F에서 12乃至24時間 热空氣老化해서 加黃된 것을 調節할 必要가 있다. 이렇게 하면 212°F에서 壓縮 Set를 80%까지 切感할 수 있다. 調整工程을 지금은 널리 利用되고 있다. 後述하는 다른 性質을 회생시키지 않고서는 壓縮 Set의 改善을 期待할 수 없다.

補強劑는 SBR에서와 같이 카아본블랙 및 白色無機充填劑와 같은 補強劑는 適切한 物理的 性質을 賦與하는데 必要하다. 그러나 이들 配合劑의 選定問題보다 훨씬 더 重要한 것이다.

元來의 性質이 酸性을 나타내고 있는 補強劑는 鹽基性을 나타내고 있는 加黃系에 甚한 干涉을 나타내므로 반드시 避해야 한다. 그러므로 中性 또는 鹽基性配合劑를 使用해야 한다. 亞鉛華, 클레이(粘土) 및 Channel black을一般的으로 쓰지 않는 것이 좋다. 萬一 酸性補強劑를 使用하면 過量의 加黃劑를 使用해야 할 것이다.

가장 効果의인 補強性 카아본블랙은 SAF, FEF 및 HAF이다. 이들 補強劑는 가장 優秀한 物理的 및 老化性質을 고무에 賦與한다.

Channel black은 이의 遷延性作用을 利用해야 할特殊目的에 間或 쓰인다. 適正配合量은 고무 100에 對하여 35乃至60部 程度이다. 이와 같은 量을 配合하면 1500乃至2400 psi의 引張強度를 100乃至300%의伸張率, 그리고 40乃至75의 Duro A硬度를 얻을 수 있다.

이와 同量의 白色補強劑를 使用해도 아주 優秀한 物理的 性質을 얻을 수 있다. 使用可能한 여러가지 白色充填劑 가운데 Silene EF 및 Hi-Sil만이 効果가 있는 것이고 다른 것은 단지 不活性充填劑로서 作用하고 이中 몇 가지는 實際의으로 加黃을 遷延시킨다. Hi-Sil은 弱한 遷延劑作用을 하는데 調整工程을 거쳐야만 이의 正確한 性質을 알 수 있다. 標準配合量대로 配合하면 700乃至1900 psi의 引張強度와 200乃至500%의伸張率, 그리고 40乃至80의 Duro A硬度를 얻을 수 있다.

Polyacrylate 고무의 韶은 色의 配合고무는 變色에 對한 抵抗性이 아주 優秀하기 때문에 많은 用途를 가지고 있다. 一般的으로 白色配合고무는 黑色充填劑로 配合된 고무보다 引張強度 및 耐熱性은 낫지만 이 性

質은 普通配合고무의 有用한 性質보다 優秀하다. Polyacrylate 고무의 白色配合고무는 紫外線, 酸素 및 오존에 依해서 作用을 받지 아니한다. 韶은 色의 配合고무는 加黃時 可能한 變色을 防止하기 爲하여 Triethylenetetramine 및 스테아린酸으로 加黃하여야 한다.

有機充填劑를 使用하면 빛이 韶고 아름다운 파스텔風의 빛깔(Pastelshades)의 고무製品을 얻을 수 있다. 即, Benzidine Yellow, Lithol Red, Lima Blue, 및 Maroon Toner는 耐熱性이 優秀하고 加黃에 干涉하는 性質이 없으므로 많이 使用된다. 無機金屬酸化物의 着色劑는 加黃速度 및 熱老化 決定의in 影響을 주기 때문에 使用해서는 안 된다.

粘着劑: 많은 遷延劑도 粘着劑役割을 한다. Polyacrylate 配合고무는 그 固有의 粘着性質이 거의 없으므로 粘着劑를 必要한 量만큼 別途로 添加해야 한다. 쿠우마론인Ten樹脂, Indonex 및 Koresin은 아주 優秀한 粘着劑이다. 可塑劑 TP~90 B亦是 上述한 配合劑를 가지고 있는 性質을 一部 나타내고 있는데 이 性質은 低溫可塑劑보다 더 顯著하다. 15部 程度가 가장 効果의인 것 같다.

加工助劑: 스테아린酸 또는 中性 羊毛脂와 같은 物質은 亂混合 및 一般 加工工程에 大端히 도움을 준다. 스테아린酸이 酸性이라 할지라도 一部 程度를 使用하면 加黃에 하등의 影響을 주지 아니 한다. 보다 苛酷한 條件下에서는 2部의 中性 羊毛脂를 使用하면 좋다. Acrawax C는 몰드에서 加黃된 製品을 引出容易하게 하고 5部 程度 使用해도 加黃性質에 不利한 効果를 주지 않는다.

h. 加 黃

Polyacrylate配合고무는 實質적으로 이른 바 “標準”고무와 같은 方法으로 加黃된다. 加黃코자 하는 고무製品의 두께에 따라 다르겠지만 290~330°F의 加黃溫度에서 10乃至45分間 加黃하면 된다. 몰드에서 引出한後 加熱된 加黃體를 물에서 冷却시켜서는 안 되며 可能한 大氣中에서 冷却시켜야 한다.

i. Tempering

많은 用途에서는 優秀한 壓縮 Set 性質이 必要로 하게 된다. 現在 몰드에서 고무製品이 나오면 이들 配合고무는 最大值의 Set 性質을 갖지 못한다.

이것을 補定할 加黃劑나 結合方法이 아직도 發見되지 못하고 있다. 300°F에서 24時間 Air oven에서 加黃體를 加熱하면 아주 滿足한 水準까지 Set를 내릴 수 있다. 이와 같은 時間과 溫度는 個個工場의 加工條件에 따라 달리 할 수 있고 350°F에서 6乃至10時間을 두

면 아주 좋은結果를 얻을 수 있다. Tempering을 하면 壓縮 Set를 300°F에서 50%까지 내릴 수 있고 이보다 낮은 温度에서는 이 比가 더 커진다.

Tempering을 하면 反撓彈性도改善된다. 自然의으로 이 Tempering은 다른 物理的 性質에도 效果를 준다. 引張強度는一般的으로 그 效果를 받지 아니하지만 伸張率은 낮아지고 硬度는增加한다. 또 Tempering은 屈曲性質에決定的인 要素가 된다. 또 Tempering 때문에 配合고무에混入되어 있는 低溫可塑剤의一部를 撥散시킨다. 그러나 Set自體가 가장重要的項目으로看做되고 있는 以上 Tempering은 標準實行法이라고 할 수 있다.

j. 加工

로울混合 : Polyacrylate配合고무는標準配合고무와 아주相異한混合技術이必要하다. 이와 같은 精巧한技術은 두로울러에붙어서兩쪽로울러가미끄러지는것을防止하는데必要하다.

그러나 配合劑를正確한順序로添加한다면 別로큰問題는없을것이다. 이順序는 다음과 같다.

1. 고무
- 2.補強劑(카아본블랙 또는 炭酸칼슘)
3. 스테아린酸 및 硫黃 또는 이外類似한配合劑(補強劑와 함께添加해도 좋다).
4. 羊毛脂 또는 다른軟化剤 및 粘着剤.
5. Trimene base 또는 Amine系

充填劑混入量에따라 다르지만 다음Batch size가 使用된다.

60" 로울러 45乃至 60 Ibs

84" 로울러 200乃至 120 Ibs

너무적은Batch를使用하면로울러에감기는고무가너무쉽게되어그結果前後로울러에나누어붙는現象이일어난다.

고무가로울러에감기도록充分히열려져있는冷로울러에고무를添加하여야한다. 고무가로울러에감기는即時充填剤를添加하면좋다.

(素練이完全히되지않아도좋고또必要하지않다.)充填剤가混入될때까지Batch를切斷 또는 손될必要가없다. 이性質에있어서Polyacrylate고무는Butyl고무와비슷하다.

乾性補強剤를신속히投入해도좋으나無理하게무더기로添加해서는안된다.

이것은唯一한標準고무에行하여지는方法이다. 硫黃, 스테아린酸, 또는 다른乾性充填剤를主要補強剤와같이添加해도좋다. 로울러에감겨진고무를로울러上에서遊離되어있는配合剤와같이칼(切斷)을使

用해서는안된다.

고무와配合劑덩어리가굴르도록로울러를조금열어두는것이必要하다.配合剤가모두고무속으로混入되면그Batch를칼질해서容易하게操作할수있다.

칼질을몇번되풀이한後軟化剤및樹脂類의配合剤를添加해야하는데이렇게하면이Batch가찢어져떨어져나가는것을防止할수있다.可塑剤가全量混入된 다음도亦是칼질을해서混合作業을繼續한다.

最終段階에가서Amine類를천천히添加한다. 너무갑자기投入하면로울러에감긴고무가떨어져나간다.

Amine을添加할때混合로울러의溫度는若干더워야한다. 너무로울러가加溫되면Batch가더잘찢어질可能性이있으며Amine이얼마간의分離揮發해서配合量의損失이일어난다.

萬一Batch가너무차면混合고무가거칠어져서切斷作業이困難해진다.

萬一Batch가찢어지면로울러간격을조금더넓혀서한쪽로울러로고무를모운다.

Polyacrylate고무를混合할때지켜야할두가지가장important規則은 다음과 같다.

1) 配合剤가混入되기前에는한操作을할려고하지말것.

2) Amine은最終에投入하되천천히添加한다.

로울러上에서의混合時間은25분乃至40분인데特殊Batch에따라다르고또混合作業을하는사람에따라다르다.

Banbury混合 : Hycar 4021을Banbury混合에는아주理想的의이다. 이混合方法을쓰면고무가로울러에달라붙는問題를避할수있고亦是고무를미리素練할必要가없게된다.代表의混合順序는다음과같다.

#9 Banbury

(低速, 冷却水는折半流通)

(1) 고무	0分
(2) $\frac{1}{2}$ 카아본블랙	1 $\frac{1}{2}$ ~2 $\frac{1}{2}$ 分
(3) $\frac{1}{2}$ 카아본블랙, 스테아린酸 硫黃, $\frac{1}{2}$ 樹脂, 또는 기름	3 $\frac{1}{2}$ ~4 $\frac{1}{2}$ 分
(4) 残存기름	6~7 $\frac{1}{2}$ 分
(5) 내림	9~10分
내릴때 温度	250~300°F

Amine은로울러上에서添加한다.

k. 特殊用途에對한配合

押出 : 押出機의丹筒部(Barrel)는100~130°F그리

고 全型(Die)의 溫度는 170°F 가 標準이다. 아주 美麗하고 平滑한 押出表面을 얻기 위해서는 고무의 固有한 Nerve 때문에 成型製品에 必要한 것 보다 더 많은 充填劑와 潤滑劑를 添加해야 한다.

60~120部의 FEF 또는 HAF Silene EF 또는 Hi-Sil에 不活性充填劑를 添加할려고 하는데는 2~3部의 羊毛脂 또는 Acrawax C 와 一部의 스테아린酸을 併用하면 좋다. 35部의 FEF 또는 Silene EF에 多量의 不活性充填劑를 混用하면 Set問題가 그다지 重要치 아니한 製品의 用途에 通合하게 된다. 20部의 Styrene-acrylonitrile樹脂를 添加하면 押出性質이 좋은 配合고무를 얻을 수 있다.

壓延: 一般的으로 押出이 잘 되는 配合고무는 壓延도 잘 된다. Nerve를 죽이기 為해서는 充填劑를 많이 配合하고 또 軟化劑도 多量 配合해야 한다. 約 100~130°F의 溫度가 가장 좋다. 로울러 混合에서와 같이 너무 高溫이면 로울러에 고무가 달라붙어 찢어진다. 로울러의 溫度를 豫熱하는 것이 必要하고 고무의 두께는 15 Mil 이 좋다.

Friction 및 로울러用 配合고무: 이 두가지 配合에는 粘着劑가 大端히 重要하다.

Koresin은 아주 優秀한 配合劑이다. 쿠우마론인엔樹脂도 좋은데 15部를 使用하면 TP-90B와 같은 效果를 갖어올 수 있다.

代表의 Friction 配合

Hycar 4021	100.0
硫黃	1.0
Koresin	15.0
HMF	20.0
EPC	10.0
스테아린酸	1.0
Trimene base	2.5
TETA	2.0
Chlorowax 40	7.5

物理的 性質(45分 × 310°F 加黃)

引張強度	1400 psi
伸張率	650%
Duro "A"	40

溶劑溶液: Hycar 4021은 塗料工業이다. 接着劑의 溶劑溶液으로 使用될 수 있다. 이 Hycar 4021 알코홀, 케톤, 芳香性 炭化水素 및 에스텔에 잘 녹는다. 다음과 같은 特殊한 溶劑가 잘 쓰인다.

아세톤
에칠아세테이트
톨루엔
뷰틸아세테이트
메틸알코홀
벤젠

카아본테트라클로라이드

메틸에칠케론
Perchloroethylene

4. 將來의 展望

現在 여러가지 고무種類와 더불어 配合을 通한 將來의 改良이란 過去의 改良 過程보다 훨씬 進展이 적을 것 같다. 보다 좋은 改良은 現在 고무를 調整하거나 또는 전혀 세로운 고무를 開發함으로서 이룩될 수 있을 것이다.

Carboxylic nitrile 고무는 고무修正의 좋은 例이다.

기름에 使用되는 Nitrile 고무의 有用한 溫度範圍는 -60에서 +300°F 이다.

Polyacrylic 고무 -20°F에서 飽和되지만 이의 高溫性質은 約 350~400°F에까지 擴展할 수 있다는 것이다. 그러므로 溫度 號碼(Temperature scale)의 有用한 範圍를 變更시킬 수 있다.

그러나 現在도 明白히 必要한 程度까지 有用한 範圍를 擴大시킬 수 없다는 것이 至今까지의 實情이다. 高溫에 露出시켰을 때 挥發하지 아니하는 優秀한 低温可塑劑가 必要하다는 것은 明白한 事實이다.

이와 같은 問題를 短時間內 解決할 方法은 없다. 廣範圍하고 專門化된 配合의 研究로 特殊用途의 優秀한 고무製品이 開發될 지도 모른다.

여지 않은 將來에 現在製品이 -100°F에서 400°F의 溫度範圍에서 適當한 性能을 나타 낼 것이다. 이것은 配合技術을 改善하고 現在 고무를 若干 修正하므로서 可能할 것이다. 이와 같은 展望을 試驗室 Data에서 보다 實際的 性質에 基礎를 둔 것이다. 試驗室 Data에 依하면 Polyacrylate 고무는 -10~-20°F의 溫度에서는 使用이 不可能하다. 그러나 實際使用時 어떤 種類의 Seal은 -40°F에 기름에서 斷續 또는 繼續의 으로 使用해도 滿足한 結果를 나타낸다.

機械設計者, 고무部分品 製造業者 및 原料고무 製造業者는 自身의 製品의 改良에 같이 힘쓰지 않으면 안된다.

使用變色解說

商品名	成 分	供給社
TETA	Triethylenetetramine	
TEPA	Tetraethylengenetamine	
Silene EF	沈降性 硅酸칼슘	Harwick Standard Co. (美)
Hi-Sil	沈降性 硅素水和物	Pittsburgh Plate Glass Co. (美)
Acrawax C 合成왁스		Glyco Chemicals (美)