

耐熱配合과 配合劑

—加黃系 老化防止劑 充填劑 軟化劑의 選擇—

日本東海고무工業株式會社 研究部 出口 正太郎

1. 緒言

加黃고무의 耐熱性은 使用하는 포리머어에 따라서 거의 決定되고 만다. 포리머어의 選定은 普通의 경우는 耐熱性뿐만이 아니라 對象製品的의 많은 要求特性을 考慮해서 行해진다. 따라서 製品的의 機能 使用條件에 依해서 選定한 포리머어로 如何히 配合을 設計한 耐熱性을 滿足시키느냐가 問題이다. 여기서는 耐熱配合을 設計함에 當해서의 材料의 選定上, 基本的으로 生覺해두어야 할 事項等, 理論보다 實用面에 重點을 두고 理解하기 쉽게끔 구라프를 많이 실어두었으니 配合設計上의 一助로 되었으면 幸甚이겠다.

2. 耐熱性的의 評價

加黃고무의 耐熱性的의 評價基準으로서 製品的의 種類, 或은 使用條件에 따라 適應한 評價方法을 取해야 할터이나 一般的으로 고무材料의 評價에서 잘 行해지는 方法으로서는 熱空氣에 依한 老化試驗, 高溫雰圍氣中에서의 物性試驗, 應力緩和, 酸素吸收等이 있다. 耐熱配合設計에 當해서는 熱, 酸素, 油, 應力 等の 影響에 對해서 充分히 考慮할 必要가 있다. 고무는 熱의 不良導體이며 圖 1¹⁾과 같이 肉厚製品에선 中心部까지 溫度가 오르는데는 相當히 長時間을 要한다.

따라서 고무製品이 高溫下에 短時間 바래게될 경우라든가 間歇的으로 高溫일 경우, 熱의 影響은 表面에 만 끝인다. 또 一般製品은 常時高溫에서 쓰이는 것은 稀貴하며 어느페턴을 가진 히이트싸이클에서 使用되어 고무材料의 壽命도 그 溫度履歷을 考慮해서 推定하는 方法이 日本고무協會誌, 고무實用性能特集²⁾에 記述되어 있으니 參照하기 바란다.

또한 圖 2³⁾에 各溫度에서의 加黃고무속에 擴散하는 酸素量을 表示했으나 實用製品에서도 고무表面의 酸化劣化는 內部에 比較해서 當然히 크다. 高溫에서의 고

무材料의 酸化劣化狀態를 判定하는 手段으로서 酸素吸收量을 測定하고 있는 例가 많다. 그러나 그 數值만으로서 耐熱劣化性的의 評價基準으로하는 것은 危險하기는 하나 하나의 有力한 指針은 된다고 生覺된다. 圖 3⁴⁾에 NR의 카이본配合에 對해서 酸素吸收量과 引張強度의 關係를 表示했다. 架橋形態에 따라서 傾向은 다르나 酸素吸收量이 增加함에 따라서 引張強度는 低下하고 있다. 또 酸素吸收量과 應力緩和의 關係를 調查하여 酸素吸收量이 增加함에 따라서 應力緩和가 일어남도 報告되어 있다.

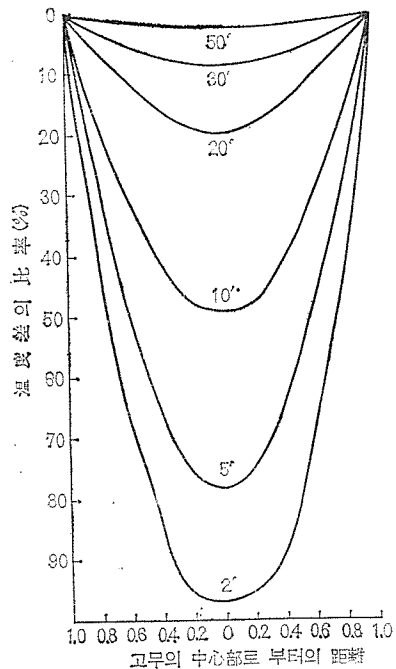


圖 1 고무의 두께와 熱의 傳達

고무製品的의 耐熱性을 評價하는데는 各種의 要因이 複雜하게 얽혀서 材料의 壽命推定만 하더라도 判斷基

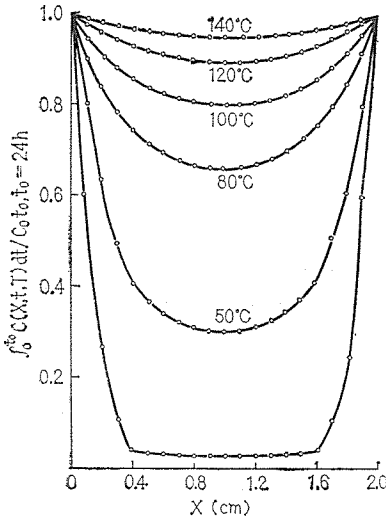


圖 2 試料各位置의 積算擴算酸素濃度分布

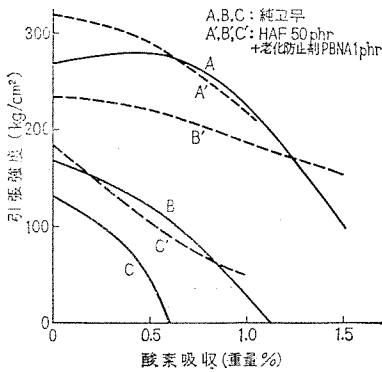


圖 3 펠크레프加黃고무의 酸素吸收와 引張度(90°C, 760 mm 酸素壓)

注: (A) 硫黃 CBS 加黃 (B) TMTD 無硫黃 (C) 펠옥시드加黃

準으로 되는 特性의 限界值의 設定도 各各製品의 種類 要求되는 機能에 따라 相異하여 大端히 어려운點이 많으며 許多한 데이터로부터 綜合的인 判斷을 하지 않으면 안된다.

3. 加黃系

3.1 靜的特性

고무材料의 劣化現象은 主로 포리머鎖와 架橋點의 切斷에 依하는 것으로서 加黃系에 依해서 그들의 切斷이 行해지는 모양이 變해온다. Horikx⁶⁾에 依하면 主鎖分子의 亂단切斷 및 架橋點近傍의 切斷이 同時에 發生하여 架橋點단의 切斷의 傾向은 不認됨을 말하여 主鎖切斷優先의 說을 採擇, Watson, Berry는 架橋點切斷優先說⁷⁾을 報告하고 있는 것처럼 切斷理論에는 決定的인

것은 없으나 村山등⁸⁾은 NR의 各種加黃系의 緩和實驗을 行해서 포리머 主鎖切斷과 架橋分子切斷의 比 $K = \text{架橋點切斷確率} / \text{포리머 主鎖切斷確率}$ 을 求해서 一般硫黃加黃(S/MBTS=2.5/1.0)로 $K=300\sim 400$ 有效加黃(S/TMTD=0.5/2.0)로 $K=175\sim 200$, 치우람加黃(TMTD=2.0)로 $K=50\sim 200$ 으로 架橋分子切斷이 우선하고 있음을 報告하고 있다. 따라서 加黃系는 耐熱性에 比較의 크게 영향하여 架橋形態의 熱安定性은 表 1⁹⁾처럼 그 結合解離 Energy의 크기에 기인한다.

NR의 CBS/S系로 硫黃을 變量한 경우의 酸素吸收量을 圖 4¹⁰⁾에 表示했으나 硫黃量이 減少함에 따라서 酸素吸收量이 急速하게 減少하여 0.75 phr 以下로 되면 差가 적어져 온다. 따라서 노노슬피드 結合이 많아 질수록 耐熱性에 뛰어난다. 또 TMTD-少量硫黃系에 銅을 스테아린酸鹽 등 高무可溶의 狀態로 200 ppm 添加한 경우 산소吸收量이 또한 감소하며 硫黃量이 적어질수록 또 TMTD가 增加 할수록 그 銅의 効果는 크게 된다. 圖 5에 그 한 例를 든다. 한편 CBS/S系에 선택 銅의 存在下에서 硫黃量이 많을 경우 反對로 酸素吸收가 增加함이 報告되고 있다.

表 1 各種架橋의 結合解離 에너지

結合	解離에너지
-C-S*-C-	27.5 kcal/mol
-C-S-S-C-	27.5 "
-C-S-C-	34.5 "
-C-C-	62.3 "

또 BR에 對해서 各種加黃系를 使用하여 80°C, 100°C로 熱劣化를 行했을 때의 有效鎖數變化를 圖 6¹¹⁾에 表示하나 TMTD 加黃은 他에 比較하여 變化가 적다. 또한 圖 7¹²⁾에 H.J. Jahn이 行한 NBR에 對해서 各溫度에서의 壓縮永久歪와 壓縮應力緩和의 그래프를 表示했으나 有效加黃方式이 良好하다.

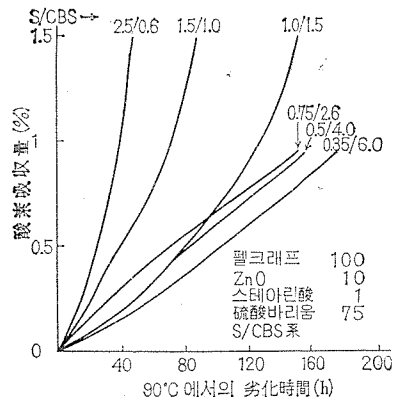


圖 4 S/CBS系의 酸素吸收曲線

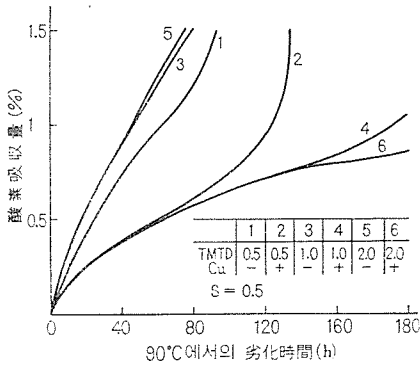


圖 5 TMTD의 量 및 銅의 酸素吸收에의 影響

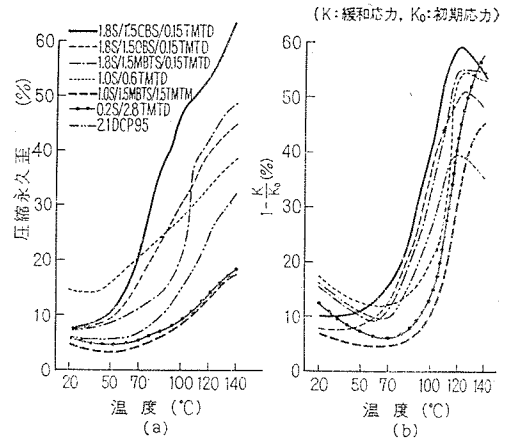


圖 7 加黃系와 壓縮永久歪(a)와 應力線和(b)의 溫度에 依한 影響 (試驗時間: 168 h)

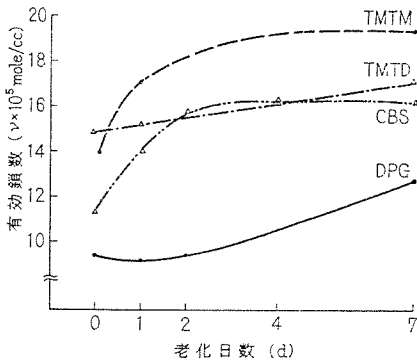


圖 6(a) 2 mm 두께 加黃 고무시이트의 80°C 熱劣化後의 有効鎖數變化

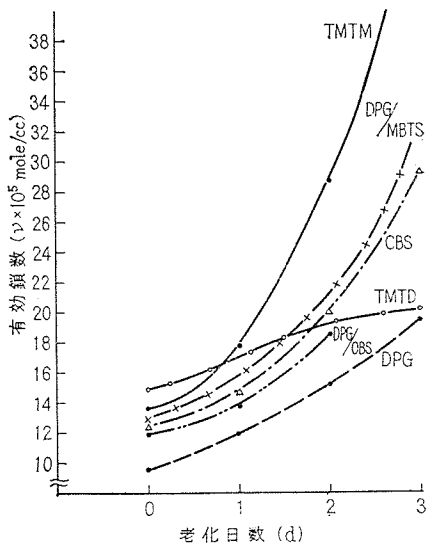


圖 6(b) 2 mm 두께 加黃 고무시이트의 100°C 熱劣化後의 有効鎖數變化

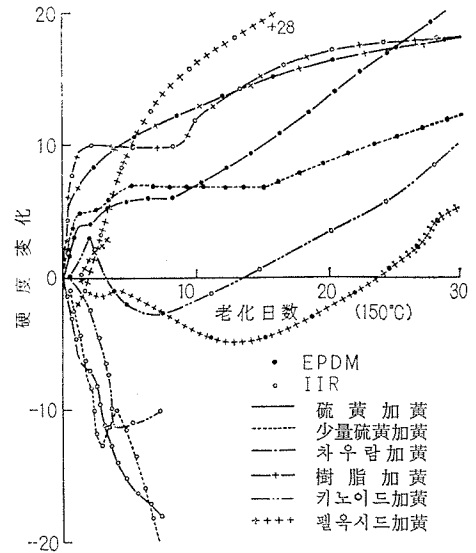


圖 8(a) 各種加黃系와 老化에 依한 硬度變化

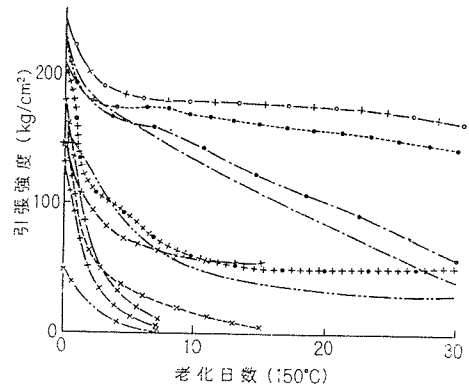


圖 8(b) 各種加黃系와 老化에 依한 引張強度의 變化

다음에 硫黃加黃系以外的 耐熱性加黃系로서 펠옥시이드加黃 IIR의 樹脂加黃, 디엔系고무에 對한 우레탄架橋가 있으며 各各의 特徵을 가지고 있다. EPDM, IIR에 對해서 펠옥시드加黃, 樹脂加黃, 및 硫黃加黃의 150°C에서의 老化試驗 結果를 圖 8¹³⁾에 表示했으나 포리머어 또는 架橋形態에 따라 熱硬化形과 熱軟化形으로 갈러 펠옥시드, 樹脂, 有效加黃系에 良好한 耐熱性이 認定된다.

또 最近 MRPA에서 開發된 耐熱性架橋形態로서 우레탄架橋가 있으며 圖 9¹⁴⁾와 같이 良好한 耐熱性을 보이거나 實用製品에의 適用은 今後의 研究에 期待될 것이다.

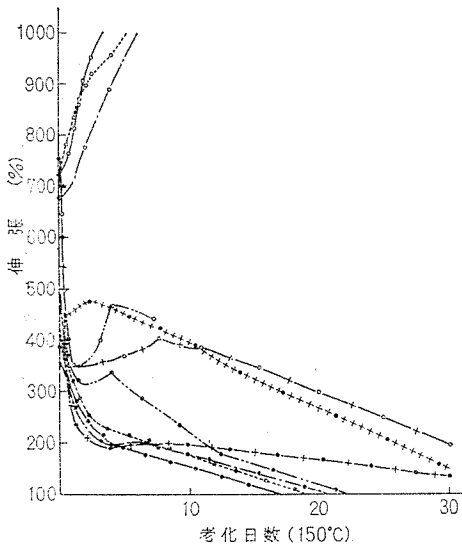


圖 8(c) 各種加黃系와 老化에 依한 伸張의 變化

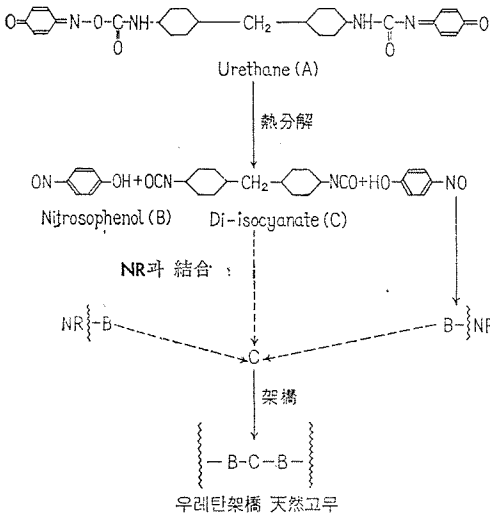


圖 9(a) 우레탄架橋의 機構

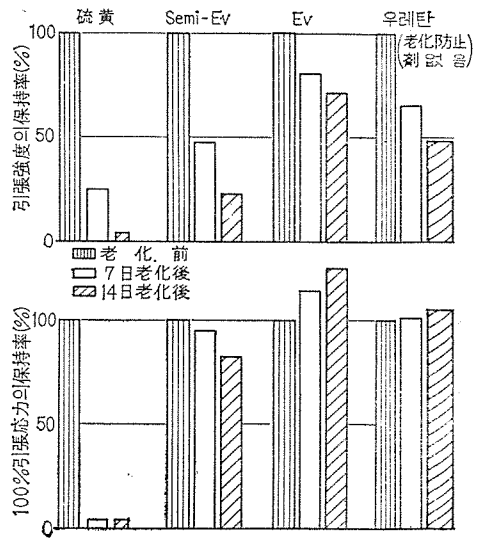


圖 9(b) NR의 硫黃과 우레탄加黃의 100°C 熱老化에 依한 引張強度 100% 引張應力(硫黃加黃은 老化防止劑 Santoflex 13을 2部配合)

3.2 動的 特性

實用製品에는 靜的인 耐熱性和 同時에 屈曲이나 振動 등의 動的인 耐熱性이 要求되는 경우가 많다. 動的인 屈曲疲勞破壞에 關해서 常溫 近處에선 C-C架橋의 펠옥시드加黃 등 또는 C-S-C架橋의 치우람加黃 등 처럼 架橋鎖가 짧을수록 나빠지는 경향이 있으나 振動을 주었을 경우의 有效鎖數의 變化는 圖 10, 11¹⁵⁾처럼 TMTD加黃이 普通의 硫黃에 比較해서 적다. 한便 熱劣化後의 고무의 疲勞를 보면 圖 12¹⁵⁾와 같이 되며 C-S_x-C架橋와 C-S₁₋₂-C架橋는 劣化時間의 어느點에서 耐疲勞性이 逆轉하고 있다. 또한 熱劣化하지 않고서 霧圈氣溫度를 室溫으로부터 高溫까지 變化시켜서 疲勞試驗을 行했을 경우도 同樣으로 低溫圈에선 一般

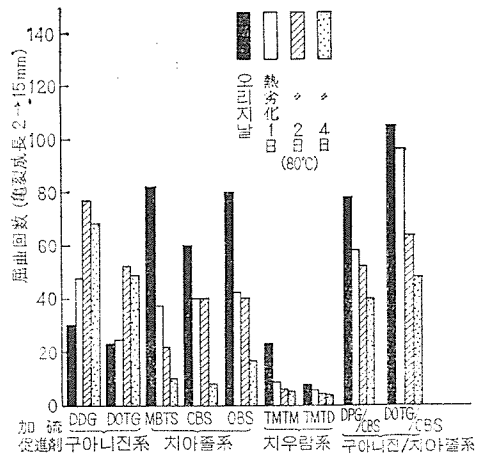


圖 10 加黃系와 디מת차 龜裂成長

적으로 硫黃加黃이 좋으나 高溫側으로 되면 TMTD 또는 有効加黃이 좋다고한 경향도 認定된다. 따라서 有効加黃方式으로도 硫黃의 限界値를 어디에다 들것인가가 問題로되므로 加黃系의 선정은 製品의 使用條件을 充分히 조사한 뒤에 決定할 必要가 있다.

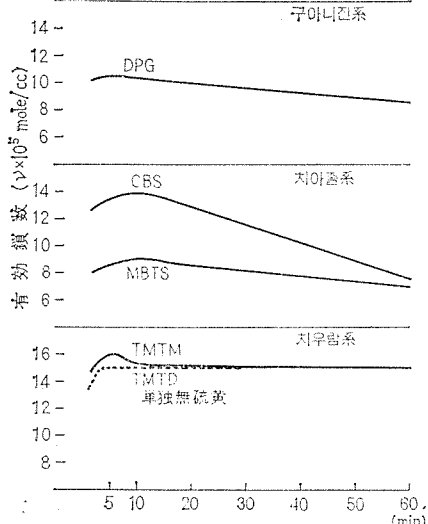


圖 11 글릿치후랙스메터에 의한 動的劣化後의 有効鎖數의 變化 (35°C, 스트로오크 0.225 인치)

4. 老化防止劑

耐熱性에의 老化防止劑의 效果는 포리머어나 充塡劑加黃系 등에 依해서 다르며 또 製品의 要求特性에 따라 老防劑의 選定, 配合이 行해진다. 老化防止劑는 大別해서 醜哢系와 아민系가 있으며 아민系老化防止劑는 過酸化物的의 誘導分解. 醜哢系老化防止劑는 水素原子의 轉移에 依한 라디칼禁止劑로서 作用한다.

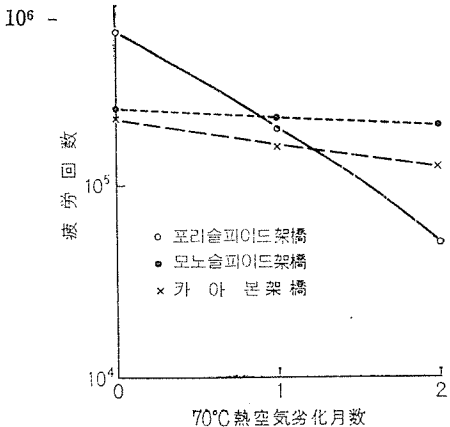


圖 12 架橋形態의 差에 依한 熱劣化後의 疲勞破壞 NR, 50 phr 카아본配合, 0.16 cm 두께의링 試料를 使用, 返復伸張率: 0~50% 300 사이클/min(室溫)

表 2¹⁶⁾에 NR의 硫黃加黃系에 對해서 各種老化防止劑의 效果를 定性的으로 表示했으나 熱劣化溫度에 따라 適正한 老化防止劑의 種類는 다르게 된다. 또 普通 高溫으로 될수록 引張強度 伸張의 低下로부터 算出한 壽命에 對한 老化防止劑의 添加效果는 減少한다²⁾.

다시 2種類以上의 老化防止劑를 併用할 경우에는 配合되는 老化防止劑의 種類, 耐熱溫度에 따라 加成性이 반드시 成立하는 것은 아니고 反對로 마이너스의 效果로 되는 경우도있으며 配合設計時에는 고무製品의 使用條件과 老化防止劑의 效果를 各國의 경우에 對해서 充分히 檢討하지 않으면 안된다.

一般的으로는 耐熱老化防止劑의 效果는 醜哢系老化防止劑보다도 아민系老化防止劑가 良好하다. 一例로서 CR의 카아본블랙配合와 白色充塡劑配合에 對한 老化防止劑의 效果에 對하여 耐熱劣化性을 調査한 結果를 圖 13¹⁷⁾에 表示했으나 充塡劑에 따라서 老化防止劑의 種類에 依한 效果의 相違는 있으나 디페닐아민系의 老化防止劑가 良好하다. 또 Bevilacqua¹⁸⁾등도 SBR의 카아본블랙配合에 對해서 實驗하고 130°C의 應力緩和로부터 같은 結論을 얻고 있다. 다시耐熱 고무로서 손꼽히는 EPDM/IIR 브랜드系의 경우, 熱酸化劣化로서 高

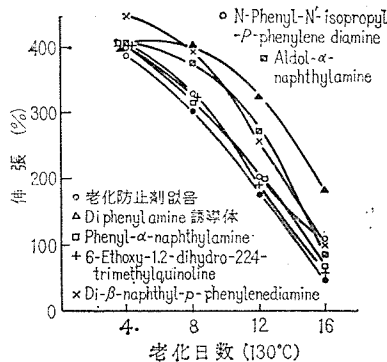


圖 13(a) 카아본블랙配合 CR의 熱老化에 있어서의 各種老化防止劑의 效果

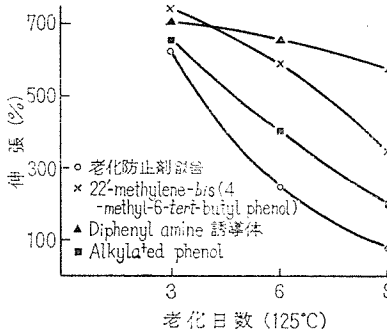


圖 13(b) 白色充塡劑配合 CR의 熱老化에 있어서의 各種老化防止劑의 效果

壓酸素속에서의 老化試驗結果를 圖 14¹⁹⁾에 表示했으나 老化防止劑의 效果는 거의 認定되지 않는다.

表 2 NR 配合에의 各種老防劑의 效果

1) 各種老化防止劑의 耐熱效果의 比較 (黑配合)

老化防止劑	3C	688	D	C	AW	RD	BLE
老化溫度範圍							
低溫側 (70~90°C)	◎	◎	△	◎	△	◎	○
高溫側 (100~140°C)	◎	◎	△	◎	△	△	○

(白配合)

老化防止劑	WX	WSP	BHT	S	330	MDP	0
老化溫度範圍							
低溫側 (70~90°C)	○	○	◎	○	△	◎	△
高溫側 (100~130°C)	◎	○	△	△	△	○	○

◎...耐熱效果大 ○...耐熱效果中 △...耐熱效果小

2) 老化防止劑의 併用效果

1次老化防止劑	100°C				120~140°C				
	W	TNP	TPS	MB	W	TNP	TPS	MB	
3G(黑配合)	○	◎	○	◎	△	○	◎	△	◎
WX(白配合)	○	○	○	○	○	△	△	△	△

◎...併用效果가 있는 경우

○...併用老化防止劑의 耐熱效果가 1次老化防止劑와 同等한 경우

△...併用老化防止劑의 耐熱效果가 1次老化防止劑와 2次老化防止劑의 中間의 경우

耐熱老化防止劑로서 留意해야 할 일은 고무製品이 高溫下에서 使用될 경우에 老化防止劑의 포리머에의 相溶性에도 關係가 있으나 老化防止劑의 揮散인 表3²⁰⁾처럼 各種老化防止劑의 揮發性은 크며 實用配合에선 軟化劑나 파라핀 등과 함께 老化防止劑가 그 機能을 未透하며 고무表面에 移行하여 揮發하기 때문에 高溫에 있어서의 老化防止劑의 效果의 持續性에는 問題가 있다.

以上과 같이 老化防止劑의 效果는 포리머에 充填劑의 種類, 劣化溫度에 따라서 差異가 있으며 室溫附近이나 高溫短時間에선 效果가 認定되나 140°C 以上の 高溫, 或은 그다지 高溫이 아니더라도 長時間에 亘해서의 老化防止劑의 效果는 期待키 難하며 오히려 常溫에 가까운 곳에서 製品에 要求되는 特性 例를들면 耐疲勞性 耐오존性 등을 考慮한 老化防止劑의 使用法을 主要 選定基準으로 하고 다음에 耐熱性을 加味한다고 하는 生覺이 妥當할 것이다.

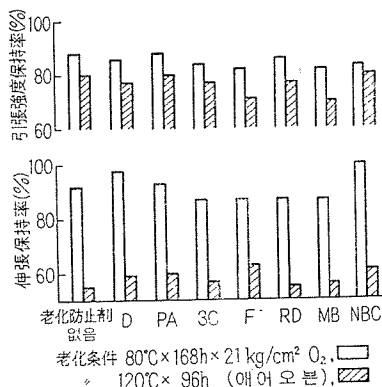


圖 14 EPDM/IIR=30/70 硫黃加黃物에의 老 化防止劑의 영향

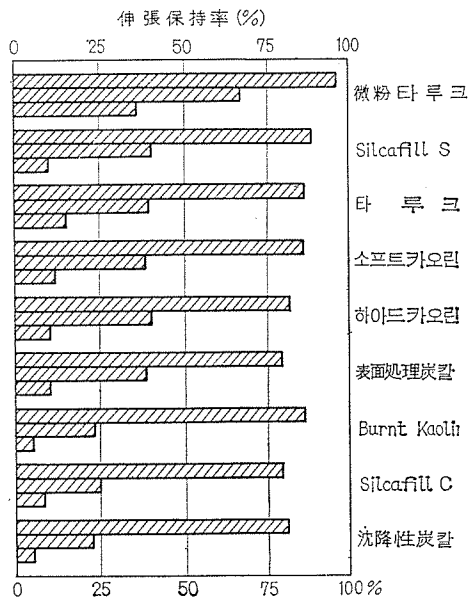


圖 15 白色充填劑의 種類에 依한 CR의 熱老 化後의 伸張保持率(140°C 老化)

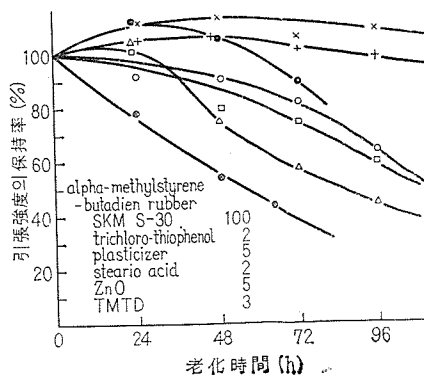


圖 16(a) 130°C 熱老化에 依하 TMTD 加黃의 Channel Carbon Black 과 Mineral Fillers 의 引張強度의 保持率

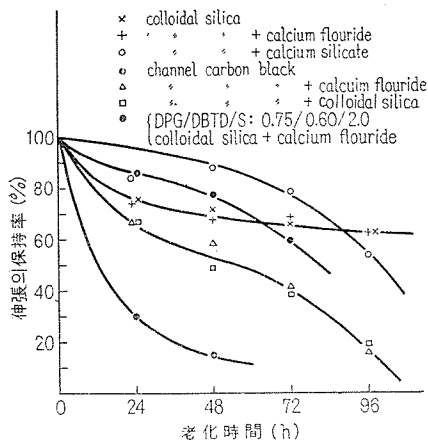


圖 16(b) 130°C 熱老化에 의한伸張의 保持率

表 3 老化防止劑의 溶解性과 揮發性

試料	m.p. (°C)	溶解性*1 (phr)	加熱減量(wt%)*2 카아본블랙 配合*3			
			50°C	70°C	100°C	100°C × 48h
C	140	0.2	0.1	0.6	0.2	0.12
RD	70~100	10	0.2	1.6	3.0	0.33
PA	50	10	1.7	2.8	83.7	0.82
D	102	4	0	0.5	82.7	0.67
F	225	0.2	0	0.3	0.9	0.22
P	140	0.3	0.1	0.2	0.1	0.43
3C	70	4	0.9	2.2	62.9	0.83
BHT	69	10	2100	2100	2100	0.88
S	液體	10	2.0	2.6	21.3	0.15
MB	280	0.1	0	0.2	0.1	0.26

*1 NR(켈크레에프)에 老化防止劑를 添加한 시이트를 顯微鏡(15倍)으로 觀察했을때 고무속에 存在하는 老防劑의 結晶이 不認되는 最大添加量

*2 計量瓶에 老化防止劑를 約 0.1g 採取하여 循環式 恒溫槽속에서 50°C, 70°C, 100°C의 溫度에 있어서의 200時間後의 加熱重量減을 測定

*3 NR 100, ZnO 5, St. acid 2, 加黃促進劑(DPG) 0.5, 加黃促進劑(MBTS) 1.0, 硫黃 2.5, HAF 25. 老化防止劑 2.0, 加黃條件 140°C × 30 min 加熱條件 100°C × 48 h 아세톤抽出

5. 充填劑

耐熱性에 對한 充填劑의 効果는 폴리머의 種類 架橋 形態의 相違에 依한 影響처럼 크지는 않으나 耐酸化劣化와 카아본블랙의 關係에 對해서 多數의 報告가 있으며 適量의 充填劑의 添加는 加黃고무의 耐熱性을 向上 시키는 一般적으로 認定되어 있다.

5.1 白色充填劑

白色充填劑로서 널리 사용되고 있는 炭酸칼슘이나 타루크 微粉硅酸, 크레이 등 中에는 폴리머의 種類나 加黃系 등에 따라서 若干 傾向은 相異하나 微粉硅酸類의 耐熱劣化性이 一般적으로 良好하다. 圖 15¹⁷⁾에 CR에 對해서 白色充填劑의 種類와 140°C에서의 熱劣化에 依한 伸張의 保持率과 圖 16²¹⁾에 alpha methystyrene butadiene rubber의 130°C에서의 耐老化性을 表示했으나 타루크나 微粉硅酸이 良好하다 다시 NR의 카아본블랙配合(N-330, HAF)과 白色充填劑配合(Si-200, Hi-Sil233)의 熱老化에 依한 物性의 變化를 圖 17(a)~(c)²²⁾에 表示했다. 여기서 白色充填劑配合는 사란칼프링劑를 添加하여있으며 그것에 依해서 靜的, 動的 特性 어느 것에도 耐熱性이 좋은 傾向을 보이고 있다. 또 같은 試驗을 CR, NBR(TMTD 加黃으로 CdO를 併用) 및 에피크를 히드링 고무의 耐熱配合에 對해서 熱老化 試驗을 行한 結果를 表 4²²⁾에 表示한다. 어느 폴리머어 이든 白色充填劑配合이 카아본블랙配合보다 耐熱劣化性은 뛰어나 있음이 認定된다. Baker²³⁾ 등도 NBR 耐熱配合에 對해서 同様の 結果를 얻고 있다.

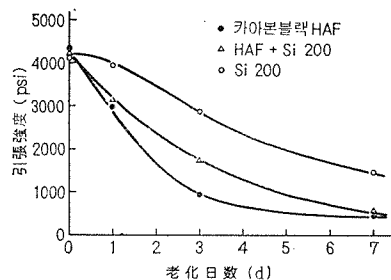


圖 17(a) 250°F 熱老化에 의한 T_B의 變化

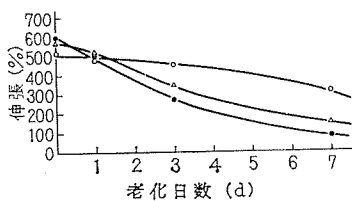


圖 17(b) 250°F 熱老化에 의한 E_B의 變化

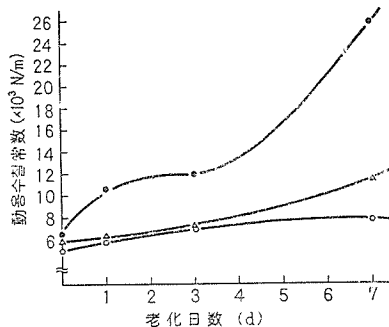


圖 17(c) 250°F 熱老化에 의한 動용수질 常數의 變化

表 4 各種고무와 카아본블랙 HAF 및 白色 充填劑의 熱老化에 依한 物性保持率(%)

		HAF			HAF/Si 200			Si 200		
NR	250° F	24	72	168	24	72	168	24	72	168
	老化時間	70	22	12	74	41	12	95	69	35
	T _B	83	45	13	88	60	28	96	90	60
	E _B	70	34	0	74	42	18	80	63	46
	Tr(C)									
CR	300° F	24	72		24	72		24	72	
	老化時間									
	T _B	77	29					84	55	
	E _B									
	Tr(C)	73	20					93	45	
MBR	300° F	70	70		70		70			
	老化時間									
	T _B	42	42		75		90			
	E _B	30	30		72		94			
	Tr(C)	43	43		72		73			
CO	300° F	70	168	336	70	168	336	70	168	336
	老化時間									
	T _B	105	93	62				99	88	75
	E _B									
	Tr(C)	40	37	27				60	50	40

5.2 카아본블랙의 種類

5.2.1. 카아본블랙의 種類와 酸素吸收

카아본블랙配合의 加黃고무의 酸化劣化를 評價하는 方法으로서 加黃고무의 酸素吸收, 應力緩和, 쿠리어프 測定 등의 研究가 널리 行해지고 있으나 現在로선 加黃고무속의 카아본블랙은 酸化劣化의 促進 및 防止의 兩面의 作用을 하고 있음이 論議되고 있으며 또 確定的인 理論은 없으나 카아본블랙充填에 依한 酸化防止 效果는 一般의으로 認定되고 있다. 이 境遇 카아본블랙의 種類에 따라서 耐酸化劣化性에 差가 있으며 加黃고

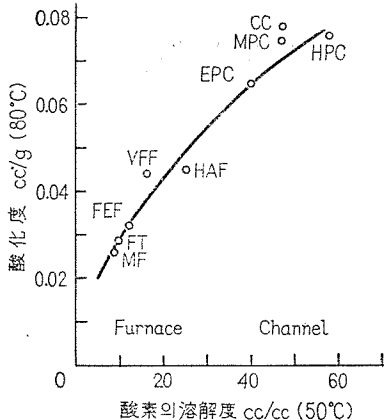


圖 18 NR 카아본블랙配合의 酸素의 溶解度와 酸化

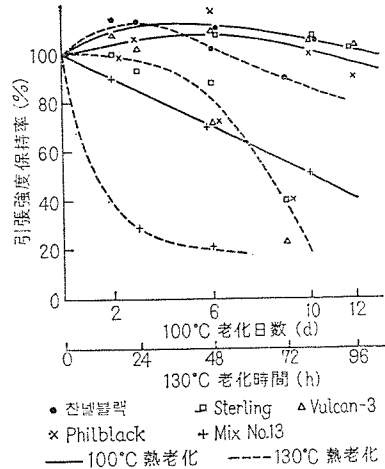


圖 19(a) 各種카아본블랙의 熱老化에 依한 引張強度의 保持率(TMTD 加黃)

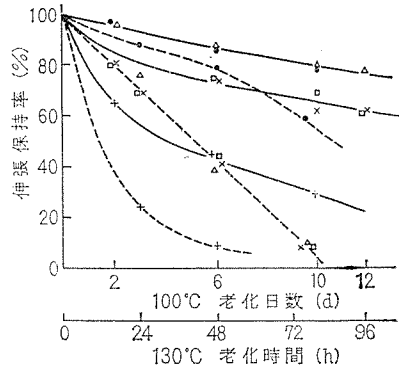
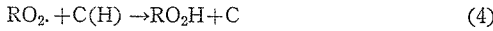


圖 19(b) 熱老化에 依한 伸張의 保持率

무의 酸素吸收量에선 補強性이 있는 表面積이 큰 카아본블랙일수록 耐酸化性은 低下한다. 圖 18²⁴⁾에 카아본블랙의 種類에 依한 酸素의 溶解性과 酸化의 程度를 表示했으나 이에 依하면 Channelblack Furnaceblack의 2倍의 酸化促進效果가 있으나 카아본블랙의 酸化速度에 對한 影響은 複雜해서 配合量或은 老化防止劑의 存在에 依해서도 舉動이 相異하여온다^{25,26)}. 圖 19²¹⁾에 Alpha-Methyl Styrene Butadiene Rubber에 對해서 各種 카아본블랙을 配合 100°C에서의 熱劣化曲線을 表示했으나 熱劣化後의 特性保持는 파아네스블랙보다 찬넬블랙이 良好하며 加黃고무의 弱한 結合部의 熱酸化를 防止하는 效果가 있다고 報告하고 있으나 他의 研究者들^{27,28)}은 NR이나 合成고무의 酸化劣化는 카아본블랙의 量에 比例해서 促進되어 찬넬블랙이 가장 酸化劣化에 對한 促進作用이 크다고하는 報告가 많이 나와 있다. 이와 같이 反對의 報告例도 있으나 一般의으로 認定되고 있는 것은 포리머에 發生한 펠옥시드나 히드로펠옥시드의 分解에 依해서 形成된 포리머 라디칼을 安

定化하는 작용이 카아본블랙에 있으며 또 한편에선吸着作用에依해서 老化防止劑의 效果를 減少시키기爲해 老化防止劑의 添加量을 增加시키 需을 必要가 있다. 카아본블랙의 포리머어 라디칼抑制 效果로서는 다음의 反應形式이 있으며



(1), (2)의 反應은 포리머어라디칼의 停止反應이며 (3) (4)는 라디칼 轉移가 일며 完全히 라디칼停止劑로서 作用하고 있지 않다.²⁹⁻³²⁾

Kozminiski 와 Lejner³³⁾은 카아본블랙의 表面은 化學的 活性部分이 酸化를 促進시켜 不活性部分이 酸化를 抑制시키는 兩作用을 갖고 있으며 그 綜合效果는 카아본블랙의 酸化程度, 고무에의 分散度, 添加量, 劣化溫度, 포리머어의 種類등에 따라서 變한다고 말하고있다.

5.2.2 카아본블랙의 種類와 加黃고무特性的 溫度依存性

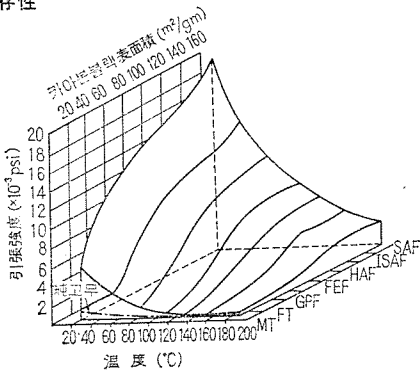


圖 20 카아본블랙의 種類와 引張強度의 溫度依存性(NR 카아본블랙 754 phr 配合)

注) 引張強度의 計算은 破斷時의 斷面積을 使用

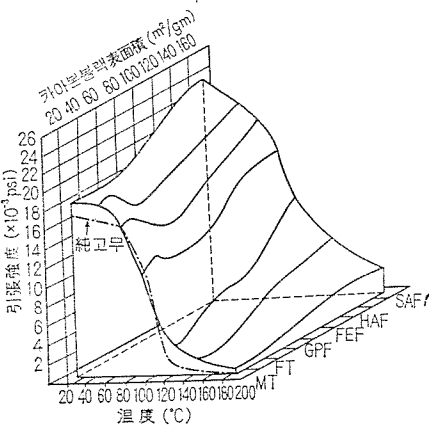


圖 21 카아본블랙의 種類와 引張強度의 溫度依存性(SBR 카아본블랙 54 phr 配合)

製品の 要求特性으로서 耐熱劣화와 아울러 高溫에서 的 物性的 變化를 問題로 하지 않으면 안된다. 高溫雰囲気中의 引張強度의 低下는 포리머어의 種類에 依한 영향이 크나 카아본블랙의 效果도 多少 認定이된다.

圖 20, 21³⁴⁾에 NR 및 SBR 에 對해서 引張強度의 溫度依存性을 表示했으나 포리머어의 種類에 따라 傾向이 變하여 다시 圖 22³⁴⁾처럼 SBR 로 引張強度를 最大로 하는 카아본블랙의 最適添加量은 溫度와 함께 變化하며 高溫이 될수록 高充填側으로 移動하는 傾向이 있다.

또 고무材料를 용수철系로서 使用할 경우에 恒常問題로 되는 것은 溫度變化에 依한 용수철特性的 變化이며 카아본블랙의 영향으로서는 粒子가 작으며 스트럭처가 發達되어 있을수록 動的特性的에의 溫度依存性이 크다. 圖 23a, b³⁵⁾에 SBR 에 對한 카아본블랙의 種類의 動的引張應力 및 tan δ에의 影響을 表示했다.

5.3 特殊한 耐熱條件

例를들면 로켓엔진 燃燒室의 壁에 使用하는 고무材料는 2500°F~5000°F의 熱과 氣에 바래게 된다.

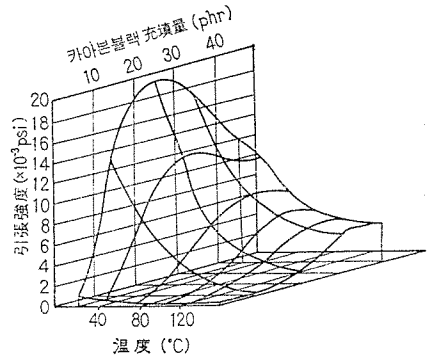


圖 22 카아본블랙(Vulcan 6) 配合量과 引張強度의 溫度依存性(SBR 1500)

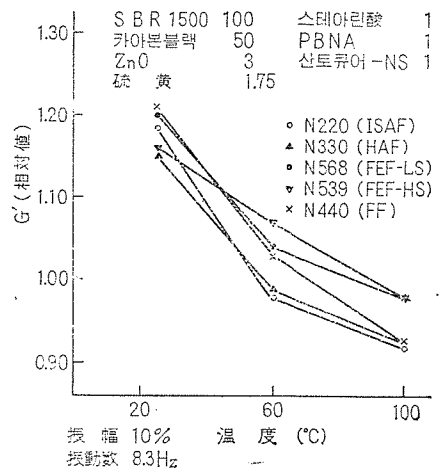


圖 23(a) SBR 카아본블랙配合의 G'의 溫度依存性

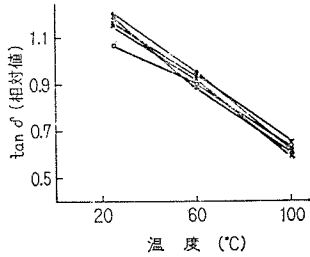


圖 23(b) SBR 카아분블랙配合의 $\tan \delta$ 의 溫度依存性

이와 같은 特殊한 耐熱配合으로선 充填劑로서 아스베스트, 微粉硅酸 或은 그라파이트, 三酸化안치몬, 酸化鉛 등이 쓰이나 各種포리머어에 對한 最適配合例를 表 5³⁰⁾에 參考로 記載해 둔다.

6. 可塑劑, 軟化劑

一般的으로 可塑劑나 軟化劑가 加黃고무의 化學的 酸化劣化에 對해 直接영향을 주는 일은 거의 없으며 그들 自身의 高溫에서의 揮散에 依해서 加黃고무의 硬度가 上昇하며 伸張 및 耐屈曲龜裂性이 低下한다.

따라서 耐熱配合에선 可塑劑 및 軟化劑의 揮發性を 考慮하지 않으면 안된다. 揮發성은 고무表面에 있어서의 有效蒸氣壓과 고무內部로부터 表面에의 移行速度에 따라서 決定된다.

分子량이 높은 可塑劑일수록 揮發성은 적은 傾向이 있으며³⁷⁾ 圖 24³⁸⁾에 各種可塑劑의 140°C에 있어서의 揮發減量, 表 6³⁹⁾에 各種軟化劑와 揮發성의 關係를 表示한다.

表 5 各種포리머어의 最適配合

配合劑	配合 No.					
	230/5	232/15	234/21	235/26	236/31	241/40
CPE 500	100	—	—	—	—	—
SBR1712EP	—	100	—	—	—	—
NR	—	—	100	—	—	—
'Royalen' 301	—	—	—	100	—	—
'Austrapol' 1200	—	—	—	—	100	—
'Hypalon' 20	—	—	—	—	—	100
'Ultrasil' VN3 44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5
Asbestons 5 RO 4	65	65	55	55	55	55
'Stabelite' Resin	1	—	—	—	—	2.5
Polyethylene AC617	1	—	—	—	—	4
Magnesium Oxide	5	—	—	—	—	5
Stearic Acid	0.5	2	1	1	—	—
'Cereclor' 42	7.5	—	—	—	—	—
'Dicup' 40	7	—	—	—	—	—
MBTS	—	1.5	1.5	—	—	0.5
Zinc Oxide	—	5	5	5	5	—
PBN	—	1	1	—	1	—
'Piccopale' Resin 100SF	—	13	6	—	3	—
Sulphur	—	1.5	1.5	1	1.5	—
'Vulcafor' DPG	—	0.25	—	—	—	—
Paraffin Wax	—	—	2	—	8	—
'Tetron' A	—	—	—	0.5	—	0.75
TMTD	—	—	—	0.5	—	—
'Vulcafor' MBT	—	—	—	1	—	—
Triethanolamine	—	—	—	1	—	—
'Vulcafor' MBS	—	—	—	—	1.5	—
Diethylene Glycol	—	—	—	—	2	—
'Dutrex 95 G	—	—	—	—	—	9.5

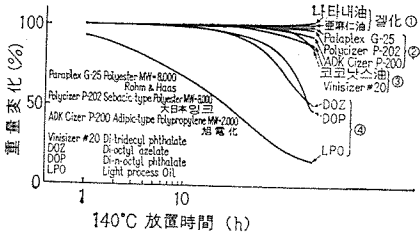


圖 24 140°C에 있어서의 軟化劑의 重量變化

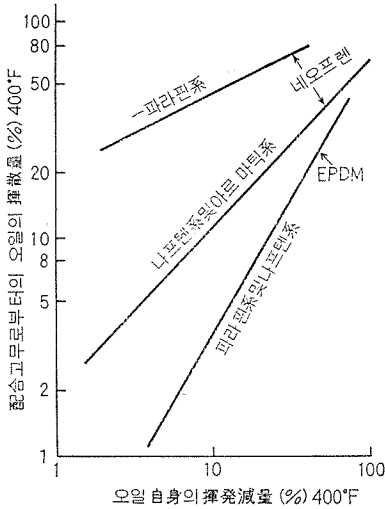


圖 25 油의 揮發性과 네오프렌 EPDM으로 부터의 油의 揮散과의 關係

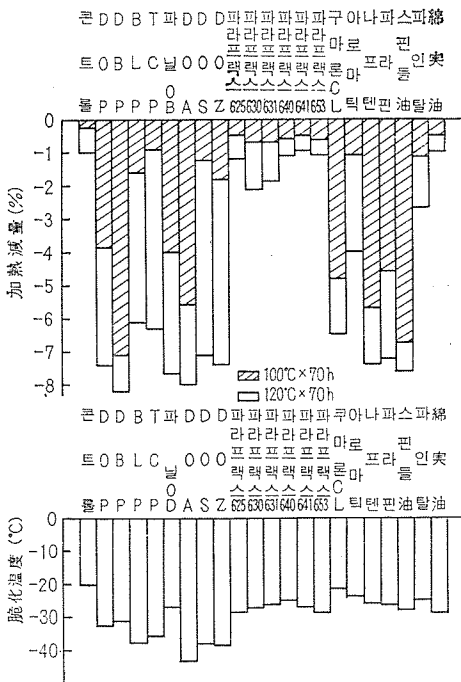


圖 26 NBR 配合에서의 各種可塑劑의 比較

表 6 油의타입, 粘度와 揮發性的 關係

油	粘度 (SUS / 100°F)	揮發損 (%)*	
아로마系 Sundex 790	300	0.8	
나프텐系	Circo Light RPO	156	13.3
	Circosol 450	515	3.1
	Circosol 4240	2525	0.6
	Circosol 5600	5945	0.1
파라핀系	Sunpar 110	110	4.6
	Sunpar 150	508	0.2
	Sunpar 2280	2280	<0.1

* 325°F x 3 h

또 같은 揮發減量의 軟化劑라도 폴리머와의 相溶性에 따라서 高溫에서의 고무로부터 揮散하는 量은 영향이된다. 例를들면 圖 25³⁹⁾처럼 파라핀系軟化劑는 나프텐系나 아로마系軟化劑에 比較해서 CR에의 相溶性은 나쁘며 EPDM에는 良好한 相溶性을 表示하나 이들 軟化劑를 配合한 고무중의 揮發減量과 軟化劑自身の 揮發減量의 사이에는 確實히 相溶性에 依한 差가 認定된다. 한便 可塑劑의 使用目的의 하나로서의 耐寒性은 耐熱揮發性과 相反하는 傾向이 認定되는 일도 많

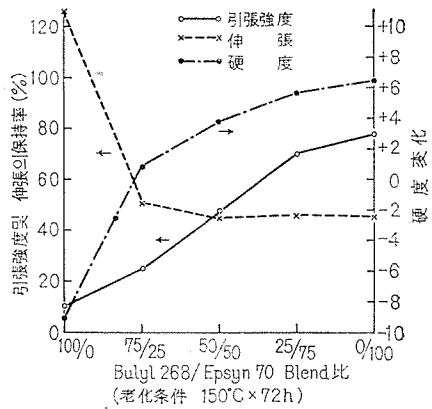


圖 27 IIR/EPDM 블렌드系(硫黃加黃)의 熱老化性

으며 配合設計時에는 注意하지 않으면 안된다. 圖26⁴⁰⁾에 NBR에 添加한 各種可塑劑의 揮發減量과 低溫脆化의 關係를 表示했다.

7. 고무材料

以上 주로 配合劑에 對해서 말해왔으나 耐熱性은 本質的으로 거의가 폴리머의 種類에 依해서 決定되어 버

리고配合劑는 그性能을要求特性,加工性에兼하여포리머어가 갖고 있는特質을最大로發揮시키게끔선택되어야 할 것이다.포리머어自身の耐熱性の問題는別項에서말하게 될 것이므로여기서는不言及하나거저配合에依해서熱硬化形과熱軟化形이 있으며各各의缺點을補充하기爲해서兩者를브랜드하는方法은가끔行해진다.代表的인例로서圖27⁴¹⁾에EPDM과IIR을브랜드한結果를表示했으나같은方法으로에피크로히드린고무와아크릴고무와의브랜드등도行해진다.以上主로配合設計의立場으로부터言及해왔으나耐熱壽命의判定은劃一的은안되며製品個個의경우에대해서判경해나가지않으면안된다.따라서比較的共通의問題에對해서記述했으나參考가되었으면多幸이겠다.

引用文獻

- 1) G.Alliger: Vulcanization of Elastomer (1964) p.68, Reinhold Publishing Corporation, London
- 2) 一色節也: 日 고무協誌, 38, No.10, 884 (1965)
- 3) 藤本邦彦等: 日 고무協誌, 48, No.7, 590 (1971)
- 4) J.I.Cunneen; Rubber Chem. Technol, 41, 182(1968)
- 5) J.I.Cunneen; J.Appl, Polymer Sci., 3, 699(1964)
- 6) M.M.Horiks; J.Polymer Sci., 19, 445(1956)
- 7) J.P.Berry, W.F.Watson; J. Polymer Sci., 18, 201 (1955)
- 8) 村上謙吉 등: 日 고무協誌, 40, 168(1967)
- 9) Z.T.Ossefort; Rubber World, 140, 69(1959)
- 10) B.N.Leyland; J. IRI, 3, No.2, 60(1969)
- 11) 合成 고무, JSR, BRO 1, 特集號, p.26(1965)
- 12) H.J.Jahn; Rubber Chem, Technol., 46, No.1, 305 (1973)
- 13) 小西新次郎等: 合成 고무, 12, No.3, 26(1970)
- 14) C.S.L.Baker, D.Barnard et al; International Rubber Conference(1972)
- 15) G.J.Lake; Rubber Age, 104, Oct., 39(1972)
- 16) 住友化學技術리포오트, 各種老化防止劑의耐熱效果의比較
- 17) E.Engelmann; J. IRI, 3, April, 77(1969)
- 18) E.M.Bevilacqua; J.Appl, Polymer Sci., 9, 267 (1965)

- 19) 府川通博等: 合成 고무, 11, No.6, 20(1969)
- 20) 田中瑞德等: 日, 고무協誌, 37, 761(1964), 日 고무協誌, 39, 107(1966)
- 21) A.A.Yehia et al; J IRI, 2, No.2, 83(1968)
- 22) M.Q. Fettermann; Rubber Chem. Technol., 46, No.4, 927(1973)
- 23) J.C.Baker et al.; Rubber age, 103, April, 63 (1971)
- 24) G.J.Van. Amerongen; Ind, Eng, Chem, 45, No.2, 377(1953)
- 25) Winn, H.Shelton et al; Ind, Eng, Chem., 38 No. 10, 1052(1946)
- 26) J.R.Cox, Shelton; Ind, Eng. Chem., 46, No.4, 816(1954)
- 27) G.J.Van. Amerongen; Ind, Eng, Chem., 47, No. 12, 2565(1955)
- 28) A.G.Veith; Ind, Eng. Chem., 49, No. 10, 1775 (1957)
- 29) V.A.Garten; Rubber Chem. Technol., 28, 596 (1955)
- 30) W.F.Watson; Ind, Eng. Chem., 47, 1281(1955)
- 31) E.M.Bevilacqua; J. Am. Chem. Soc., 81, 5071 (1959)
- 32) R.L.Collins et. :J. Appl. Phys., 30, 56(1959)
- 33) A.Kozminski et al.; Dokladi Academy Nauk SSSR 110 No. 1, 131 (1952)
- 34) R.W.Sambrook; J. IRI, 4, Oct., 210(1970)
- 35) A.I.Medalia; Rubber World, 169, Aug., 49(1973)
- 36) A.R.Shalders; J.IRI, 3, Feb., 25(1969)
- 37) 村井孝一: 可塑劑. 그理論과應用, (1973) p. 322-324. 幸書房, 東京
- 38) 電化技術리포오트, 크로로프렌고무의耐熱性에對해서
- 39) San Oil Technical Report, Minimizing Oil Loss From Rubber Compounds
- 40) 遠藤錦吾等: 合成 고무, 10, No.3, 14(1968)
- 41) 合成 고무, 11, No.1, 6 (1969) (74.7 日本 고무協會誌 p.82~p.94에서)
(譯者註: 本文中의 1), 2) 等番號는 本面의 文獻의 1) 2) 등을 引用했다는 뜻임)

◇◇ 살펴보자 浪費없나 다시보자 로스없나 ◇◇