

고온 엔진오일용 내열성 발포부표 제조 기술

김병식[†] · 홍주희 · 정용재* · 허광범

동국대학교 생명·화학공학과, *㈜케이에프
(2005년 10월 14일 접수, 2005년 12월 20일)

Preparation Technique of Thermostable Foam-Floater for High Temperature Engine Oil

Byoung-Sik Kim[†], Joo-Hee Hong, Yongjae Chung*, and Kwang-Beom Heo

Department of Chemical & Biochemical Engineering, Dongguk University, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea

*KF Incorporation, 406, Sooyoung-li, Bongdam-eup, Hwasung-si, Kyungki-do 445-890, Korea

(Received October 14, 2005; accepted December 20, 2005)

일반 휘발유 및 LPG용 자동차와 각종 유량계기 등에 사용되는 국산 부표는 150 °C 이상의 엔진오일에 장시간 띄워 놓으면 연료의 침투로 인하여 중량과 부피의 변화로 외관이 팽창하거나 조적이 이완된다. 본 연구에서는 고온에서도 중량 및 부피의 변화(3% 이내)가 적으며 내유성 및 내열성을 갖는 고온 엔진 오일용 발포부표 제조에 관한 연구를 수행하였다. 부표의 기본 재료인 NBR을 HNBR로 대체하여 제조한 TROF II-3은 고온(150 °C)의 오일에 100 h 동안 띄워 놓은 경우에 2.90%의 중량 변화율과 2.56%의 부피 변화율을 나타내었다. 또한, 무게와 부피 변화는 NBR을 사용한 경우(TROF I-3)보다 150 °C에서 각각 10.81%, 3.08%로 더 작은 변화율을 나타내었다. TROF II-3은 고온의 오일에서 중량과 부피에 대한 변화가 작고 제품의 외관과 비중도 일정하게 유지되므로 고온의 엔진오일용 부표로서 적합한 것으로 판단된다.

When a domestically manufactured floater is used in a general gasoline or LPG car, or a flowmeter is floated long time in the engine oil under above 150 °C, the floater will be swelled or its organization will be slackened because weight and volume will be changed due to the osmosis of fuel. In this study, we conducted a research on a manufacturing technique of a foam-floater with the small change in weight and volume, oil-resistance, and thermal resistance in the high temperature engine oil. When the prepared floater TROF II-3, where Nitrile Butadiene Rubber (NBR) as basic material of the floater was superseded by Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR), was floated for 100 h at the engine oil of high temperature (150 °C), the change rates of the weight and the volume were 2.90%, and 2.56%, respectively. These were less than the NBR (TROF I-3) case, where the change rates of the weight and the volume were 10.81% and 3.08%, respectively. Therefore, TROF II-3 was determined to be suitable as an engine-oil floater in high temperature because the change of weight and volume were small, the appearance, and the specific gravity of floater were maintained uniformly in the high temperature.

Keyword: foam-floater, engine-oil, HNBR, NBR, oil-resistance

1. 서 론

부표는 자동차, 오토바이, 농기계, 선박, 난방기, 기화기, 가습기, 콤팩트레셔 등 각종 기기 및 기계 장치의 유량계, 액면제어장치, 자동 레벨 센서 등에 연결해 연료저장량을 자동 측정하는데 폭넓게 이용되고 있다[1,2]. 그러나, 자동차 연료 게이지용 및 난로, 보일러 레벨 센서용 부표는 국내 제품의 품질이 기준치에 미치지 않아 거의 수입품에 의존하고 있으며, 각종 국산 기기의 정밀화, 고품질화, 다양화에 따라 이에 적용할 수 있는 고난위 발포부표 개발의 필요성이 증대되었다.

국내에서 생산되는 부표의 경우 비중이 0.2~0.3으로 내유성, 내수성 및 내LPG성이 우수하고 25 kg/cm²의 압력에도 견딜 수 있어 일반 휘발유 및 LPG용 자동차와 각종 유량계기에 사용되어 왔다[1,3]. 그러나, 150 °C 이상의 엔진오일에 장시간 부표를 띄워 놓으면 발포부표 내부로 연료가 침투되어 체 기능을 나타내지 못하였다. 특히, 엔진 오일용 부표는 150 °C 이상의 엔진오일에 장시간 띄워 놓아도 무게 변화율이 3% 이내여야 하며 외관상 팽창하거나 조적이 이완되지 않아야 한다. 또한, 현재 국내에서는 엔진오일용 부표가 개발되지 않아 전량 수입에 의존하고 있어 본 기술에 관한 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 기존 발포부표의 범용적 특성에 부가해서 국내에서 개발되지 않은 150 °C 정도의 고온에서도 3% 이내로 중량변화가 작

[†] 주 저자(e-mail: bskim@dongguk.edu)

Table 1. Composition Ratio and Process conditions for Floater-maki

Sample No.	Composition ratio		Process		
	NBR	Phenol	Foaming Temp. (°C)	Process Time (sec)	Post-treatment
TROF- I -1	2	1	190	2,500	W/O
TROF- I -2	1	1	190	2,500	W/O
TROF- I -3	HNBR 2	1	190	2,500	W/O
TROF- II -1	2	1	170	2,900	W/O
TROF- II -2	HNBR 1	1	170	2,900	W/O
TROF- II -3	HNBR 1	1	170	2,900	W

※ TROF = Thermal Resistance Oil Floater

으며 내열성을 갖는 고온 엔진 오일용 발포부표 제조기술에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 특성

2.1.1. NBR (Nitrile Butadiene Rubber)

NBR은 부타디엔(butadiene; BD)과 아크릴로x 니트릴(acrylonitrile; AN)의 공중합에 의하여 제조되며[3], 가황 처리된 NBR은 윤활유, 그리스, 연료유 등에 대한 내유성이 우수할 뿐 아니라 내산화성, 내마모성 및 내가스 투과성 등도 우수하여 자동차, 기계공업의 발달과 제2차 세계대전을 거치면서 꾸준히 수요가 증가하였다[2,4]. 한편, NBR은 부타디엔과 아크릴로니트릴의 공중합비의 변경이나 배합처방의 활용으로 물성을 조절할 수 있으며, 폴리머의 개질, 다른 폴리머와의 혼합사용 등으로 응용범위를 확대시킬 수 있다. NBR의 사용에는 어느 정도의 제약은 있으나 비교적 싼 가격에 손쉽게 구할 수 있으며 가공도 용이하여 현재에는 매우 널리 사용되는 고무 소재이다.

AN 중의 -C≡N 기는 극성이 강하여 폴리머에 극성을 부여하고 석유류에 대한 내유성을 가지게 하며 또한, 폴리머의 고무탄성을 가지게 하고 유리 전이점(Tg)을 상승시키는 작용을 한다. 유리 전이점(Tg)과 고무탄성은 NBR 중의 AN함량과 깊은 관계가 있다. 또한, NBR에 있어서 가장 중요한 특성인 내유성도 AN함량(또는 Tg)과도 밀접한 관계를 갖는다[5]. 일반적으로 AN 18%의 NBR은 내유성이 클로로프렌고무(chloroprene rubber; CR)와 비슷하며(Tg는 8 °C 정도 더 낮음) AN 48%의 NBR은 내유성은 매우 좋으나 Tg가 상온에 근접하여 고무 용도로는 부적합해진다. 따라서, NBR은 AN함량 28~48%의 제품이 일반적으로 사용된다.

2.1.2. NBR/페놀수지(Phenol Resin)

NBR에 페놀수지가 혼합된 물질은 오래 전부터 생산에 이용되어 왔으며 일반적으로 두 가지 방법으로 활용되었다. 첫 번째 활용방법은 활성제와 함께 반응성 페놀수지를 혼합 사용하여 가교결합을 형성시키는 것이고, 두 번째는 노블락(novolaks)과 같은 반응성이 없는 페놀수지를 보강 충전제와 같은 목적으로 첨가하여 아민(hexamethylene-tetramine)으로 경화를 시키는 것이다. 보강효과는 수지의 종류와 양에 따라 달라진다[5-8].

이 혼합제품은 NBR 제품에 있어 경도를 높이고 내팽윤성을 향상시키고 페놀수지 제품에 있어서는 내충격성을 향상시킨다.

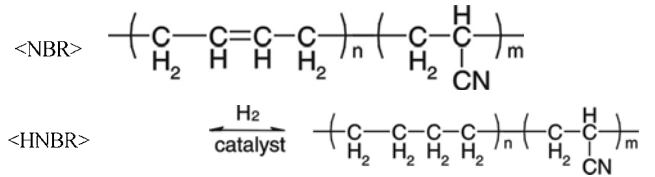


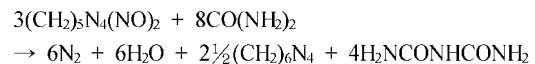
Figure 1. Molecular structures of NBR and HNBR.

2.1.3. HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber)

HNBR은 NBR주쇄의 불포화결합(이중결합)이 수소 첨가반응에 의해 단일결합화 되어 분자 결합에너지가 증가하고 열, 산소 및 화학약품에 대한 저항성이 크게 향상된 고무이다[3]. HNBR은 내유성은 우수하나 내열성과 내오존성이 떨어지는 NBR의 단점을 보완하고 내열성과 내유성이 탁월하지만 가격이 비싼 불소고무(flour rubber)의 대용으로 사용되며 NBR을 개질하여 내열온도를 150 °C까지 증가시키므로 내열성과 내유성을 동시에 만족하도록 하는 고무이다[6-8].

2.1.4. 발포제

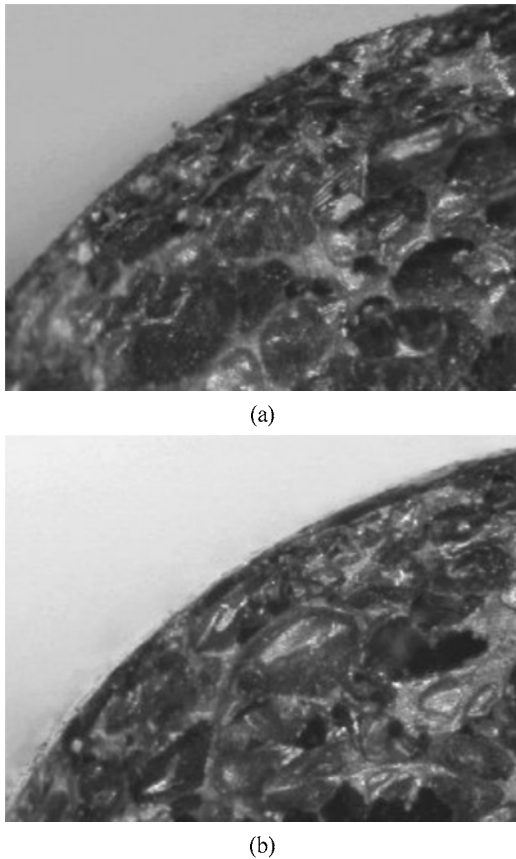
본 연구에서 발포제로 사용된 N, N'-Dinitroso Pentylene Tetramine (DPT)는 범용 발포제 중에서는 가장 오래 전부터 사용되어 왔다. DPT는 담황 백색의 미세한 결정성 분말로, 온도 200~205 °C 정도에서 활발히 분해된다. 그러나, 사용시에는 일반적으로 요소계 조제와 작용하고, 분해온도를 조절하여 천연고무, 합성고무, 페놀 등의 발포에 널리 사용되고 있다. 요소계 조제는 분해성을 좋게 하기 위하여 요소를 미분화한 후 페이스트상, 분말상의 형태로 사용하였다. DPT의 분해 생성물은 명확하게 밝혀져 있지는 않지만, DPT와 요소계 조제의 반응식은 다음과 같이 추정할 수 있다.



2.2. 부표 제조

부표 제조시 원료의 선택과 배합 그리고 성형조건 등은 부표의 성질에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 부표는 NBR, 페놀수지, 유황, 카본블랙, 첨가제(발포제, 발포조제, ZnO, 기타 첨가제) 등을 일정 비율로 혼합하여 제조한다. 특히, 고온 엔진 오일용 부표의 개발을 위한 내열성 향상을 위하여 기존 배합에서 NBR의 함량을 줄이고 상대적으로 열경화성 페놀수지의 함량을 증가시켰다. 또한, 내유성은 우수하나 120 °C 이상에서 팽윤 현상이 일어나는 NBR의 단점을 보완하기 위해 열, 산소, 화학약품 등에 대한 저항성이 월등히 우수한 HNBR과의 비교 실험도 수행하였다. 완제품의 약 70~80% 정도 부표의 반제품을 생산하는 1차 성형은 가류 온도(120~130 °C)와 가류 시간(800~1200 s)을 변화시키며 이루어졌으며, 1차 성형된 반제품을 가류 및 경화시켜 완제품을 생산하는 2차 성형은 가류 온도 120~130 °C, 가류 시간 800~1200 s에서 이루어졌다. 부표 제조에 사용된 원재료의 조성 비율과 공정 조건은 Table 1과 같다.

한편, 원재료를 혼합 롤러에서 소련과정을 거쳐 균일하게 혼합하여 만든 생지를 일정한 크기(230×230×10 mm)로 재단 후 금형판에 가류시켜 1, 2차 가류된 부표의 기포의 크기와 형성 정도를 광학 현미경을 이용하여 50배로 관찰하였다.



(a)

(b)

Figure 2. The cross-section of the foam-floater with closed-cells composition rate of NBR and phenol; (a) NBR : PHENOL (2:1) (b) NBR : PHENOL (1:1).

2.3. 내열성 및 내유성

제조된 부표를 엔진오일이 담긴 원통형(Ø15×30 mm) 금속 용기 안에 띄워 놓고, 외부로부터 유체의 흐름이 없도록 클램프를 이용하여 봉인하였다. 봉인된 용기를 오븐 중앙에 위치하도록 하고 일정 온도(60~150 ℃)에서 100 h 가열 후 오븐으로부터 용기를 제거하였다. 제거된 용기를 상온에서 24 h 방치 후 부표를 꺼내어 표면의 오일을 닦고 상온에서 15 min 건조 후 중량과 부피 변화를 측정하였다.

중량 변화율(ΔW)과 부피 변화율(ΔV)은 다음 식에 의하여 얻어졌다.

$$\Delta W(\%) = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100$$

$$\Delta V(\%) = \frac{(V_t - V_0)}{V_0} \times 100$$

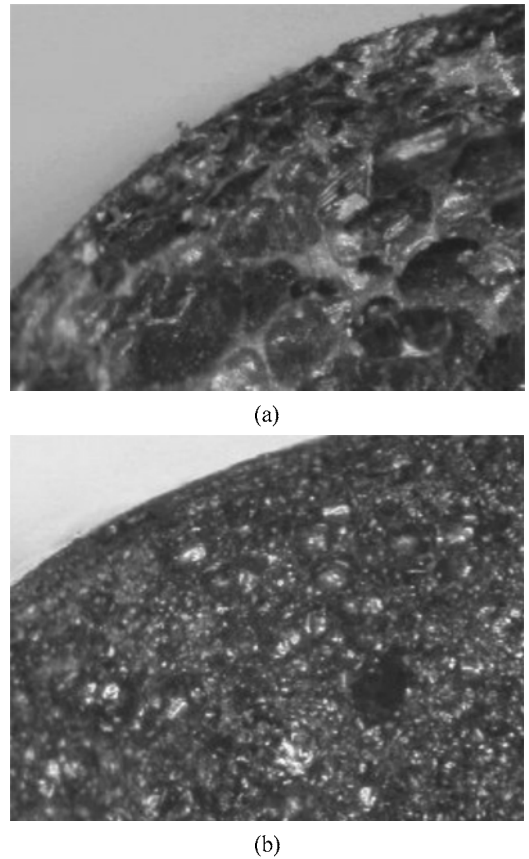
여기서, W₀, W_t는 부표의 오일 침투 전·후 무게, V₀, V_t는 부표의 오일 침투 전·후 부피를 나타낸다.

3. 결 과

3.1. 제조 조건에 대한 효과

3.1.1. 조성 효과

일반적으로 NBR로 제조된 휘발유용 부표는 내열성 향상을 위하여 열경화성 수지인 페놀수지를 첨가하게 된다. 일반적인 휘발유용 부표



(a)

(b)

Figure 3. The cross-section of the foam-floater swelled engine- (a) NBR : PHENOL (1:1), (b) HNBR : PHENOL (1:1).

의 NBR과 페놀의 배합은 1:2로 알려져 있다[9].

또한, NBR의 함량에 따라 부표의 발포력에 대한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 부표의 발포력은 NBR에 대한 페놀수지의 함량이 증가할수록 즉, NBR의 함량이 감소할수록 발포력이 증가하였다. 이와 같은 현상은 기존 연구에서 나타난 것처럼 브랜드 내의 고무함량 감소로 인하여 겔 함량이 감소되어 발포능력이 증가되었기 때문이다[9]. 또한, 발생 가스압력에 의한 팽창력은 상대적으로 높아져서 발포배율이 증가하게 되는 것으로 판단된다. 그러나, 일정 페놀수지 함량 이상의 경우에는 기포의 벽이 얇아지고 기포율이 증가하였다.

휘발유용 부표의 기본 원재료인 NBR은 내유성은 우수하나 120 ℃ 이상에서는 팽윤 현상(Figure 3(a))이 일어나 150 ℃의 고온 엔진오일 용에 사용하기에는 부적합하다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 NBR 주쇄의 불포화결합(이중결합)을 수소 첨가반응에 의하여 단일 결합화된 HNBR를 이용하였다. 그 결과 Figure 3(b)에 나타난 것처럼 NBR을 원재료로 이용한 부표보다 상대적으로 팽윤 현상이 크게 감소하였다. 이러한 결과는 단일 결합으로 이루어진 HNBR이 불포화 결합을 가지는 NBR보다 분자 결합 에너지가 크고 열, 산소, 화학약품에 대한 저항성이 월등히 우수하기 때문이다[2]. 그러나, 가격이 고가여서 일반 휘발유용으로는 적합하지 않고 고부가 제품인 엔진오일용의 경우 사용이 가능하다.

3.1.2. 성형 온도

NBR 부표 제조시 성형조건(성형 시간 및 온도)은 부표의 성질(내열성, 내화학성, 비중 등)에 큰 영향을 미친다. 성형온도가 너무 낮으

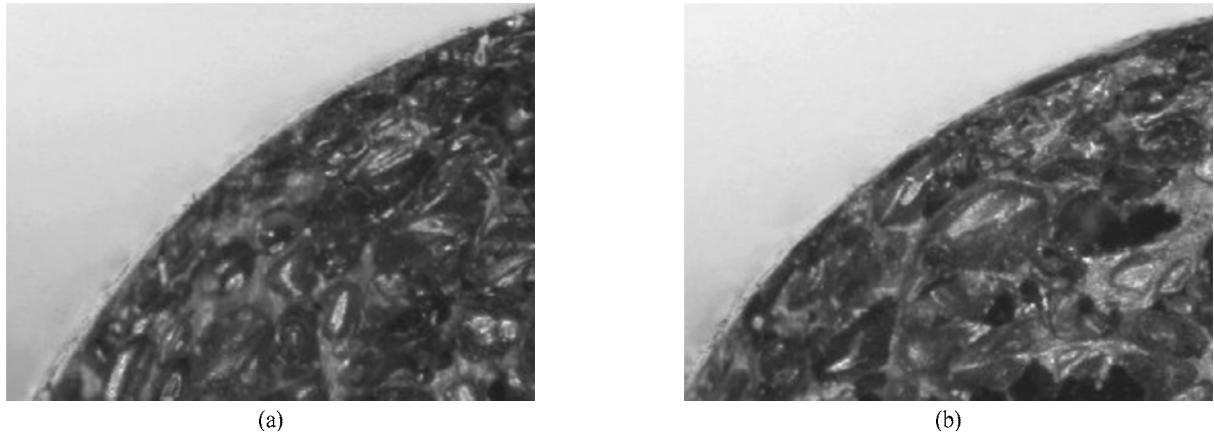


Figure 4. The surface of the foam-floater with closed-cell on foaming temperature and process time; (a) 170 °C, 2900 s, (b) 190 °C, 250 s

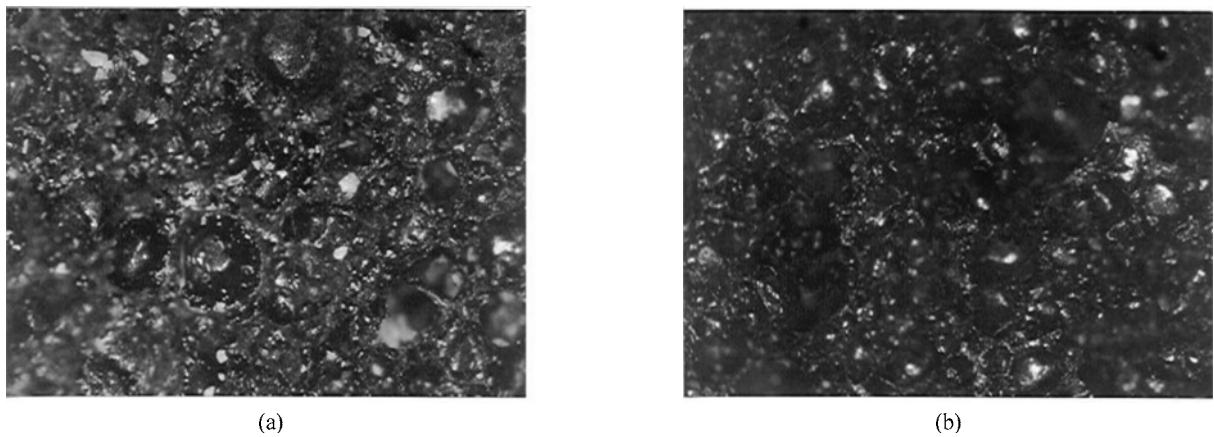


Figure 5. The surface of the curried NBR floater (×50); (a) 1st cured floater, (b) 2nd cured floater.

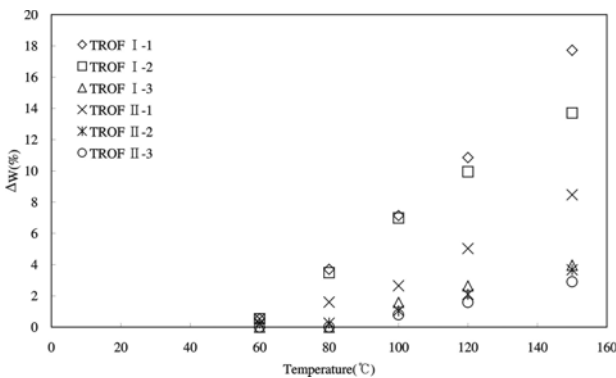


Figure 6. The weight changes of the floaters on temperature.

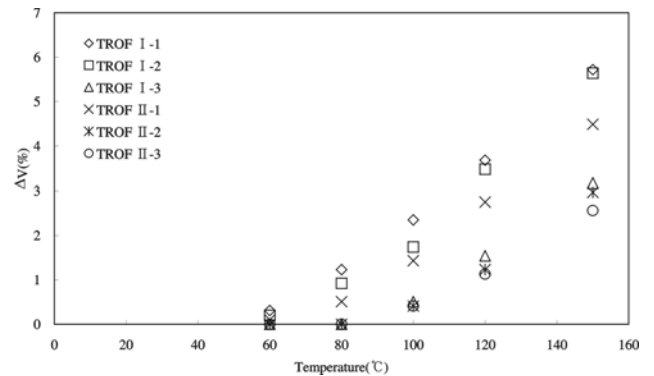


Figure 7. The volume changes of the floaters on temperature.

면 발포제가 완전히 발포되지 않아 부표 부피가 작고 내부 기포의 크기도 작으며 기포 벽의 경도도 떨어지는 현상을 보였다(Figure 4(a)). 이런 경우 내열성이 떨어지고 부표 내부로의 용액 확산침투속도가 빨라져 장시간 띄워 놓으면 비중이 증가하여 레벨 센서용 부표로서의 기능을 하지 못하게 된다. 이처럼 완전 발포되지 않은 부표는 오븐에 넣고 열처리(80 °C, 24 h)하면 미반응된 원료들이 점차적으로 반응함으로써 부표의 기포 크기와 경도를 증가시켜 부표 내부로 확산되는 용액의 양을 감소시킬 수 있다. 한편, 성형온도가 너무 높으면 부표가 타거나 기포의 크기가 커지고 기포벽이 얇아지거나 없어서 각각의 기

포들이 연결되는 연속발포현상을 보여 다량의 용액이 부표 내부로 침투하게 된다(Figure 4(b)). 용액의 침투는 부표의 비중을 증가시켜 부표를 용액속으로 가라앉힐 뿐 아니라 그 기능도 소멸시킨다.

3.2. 부표 구조

광학현미경을 이용하여 50배의 크기로 관찰된 부표의 구조를 Figure 5에 나타내었다. 1차 가류된 부표의 부피는 완제품의 약 70% 정도가 되지만 내부의 원재료가 완전히 반응되지 않은 미가류 상태이므로 기포의 형성이 완전하게 이루어지지 않아 기포의 크기가 작고 경도도

떨어진다(Figure 5(a)). 그러므로, 고온의 엔진 오일에 일정시간 띄울 경우 다량의 오일 침투로 인하여 비중이 높아져 부표로서의 역할을 하지 못한다. 그러나, 2차 가류된 부표에서는 1차 가류시 미반응 상태로 남아있는 물질들이 반응하여 완전한 기포를 형성하였다(Figure 5(b)).

3.3. 내열성 및 내유성

부표에서 가장 중요하게 요구되는 성질은 사용되는 유체에 대한 내성이다. 부표의 내성은 온도 변화에 대한 오일의 침투에 따른 부표의 중량과 부피 변화를 측정하여 검토하였다. Figure 6에 나타난 것처럼 60 °C 이상의 온도에서는 오일 침투에 의한 중량의 변화가 일어나기 시작하였으며 고온(150 °C)에서는 TROF II-3이 2.90%로 최소 중량 변화율을 나타내었다. 또한, 부피 변화 역시 150 °C에서 TROF II-3이 2.56%로 가장 작은 변화율을 나타내었다(Figure 7). 이처럼 부표의 기본 재료인 NBR(TROF I-3)을 HNBR (TROF II-3)로 대체할 경우 150 °C에서 무게 10.81%, 부피 3.08%의 변화를 감소시킬 수 있었다. 이런 결과는 HNBR이 NBR보다 내열성과 내유성이 상대적으로 우수하여 고온에서도 무게와 부피의 변화가 적기 때문이다[6,7]. 그러므로, TROF II-3은 고온의 오일 위에 장시간 떠있어도 부표 내부로 침투되는 오일이 양이 적어 중량과 부피에 대한 변화가 적어 제품의 외관뿐 아니라 비중도 일정하게 유지될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

엔진 오일용 내열성 발포부표의 제조 기술개발에 관한 본 연구에서는 부표의 내열성, 내유성 실험 결과에 의하여 다음의 결론들을 얻었다. 원재료의 배합에서 열경화성 수지인 페놀수지의 함량 증가에 의하여 내열성을 향상시킬 수 있었으며 또한, 부표의 기본 재료인 NBR

(TROF I-3)을 HNBR(TROF II-3)로 대체할 경우 150 °C에서 무게 10.81%, 부피 3.08%의 변화를 감소시킬 수 있었다.

부표내에 남아있는 미반응 원료들을 낮은 온도(80 °C, 24 h)에서 서서히 반응시켜 부표내 기포벽의 경도를 증가시켜 150 °C 엔진오일에서 띄워 놓은 부표 내부로 침투되는 용액의 양을 감소시켰다.

또한, 123 °C에서 820 s 동안 1차 성형되고 70 °C에서 2900 s 동안 2차 성형이 이루어진 부표에서 최소의 중량과 부피 변화를 나타내었다.

그러므로, 제조된 부표(TROF II-3)는 고온의 오일에 장시간 띄워 놓아도 중량과 부피의 변화가 적어 제품의 외관뿐 아니라 비중도 일정하게 유지되므로 고온의 엔진오일용 부표로서 적합할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. N. C. Paik, *The basic of rubber technology; seminar*, The Korean Institute of Rubber Industry, Korea (1981).
2. N. C. Paik, W. Y. Ryu, and S. Y. Choi, *Elastomer*, **15**, 147 (1980).
3. The Society of Rubber Industry, *A handbook of Rubber Industry*, Tokyo, Japan (1982).
4. H. S. Kim and S. Y. Choi, *Elastomer*, **29**, 213 (1994).
5. G. Kraus, *Reinforcement of Elastomers*, John Wiley & Sons, New York (1965).
6. E. R. Betozi, *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 144 (1968).
7. J. Skelton, *Rubber Chem. Tech.*, **47**, 376 (1974).
8. P. R. Willett, *Rubber Chem. Tech.*, **47**, 118 (1974).
9. D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press., New York (1978).