

# NBR 用 天然植物性 可塑劑

崔 俊 鐵\*

## 1. 紹 介

石油을 基材로 한 一般고무用 可塑劑는 世界的인 原油의 不足趨勢에 따른 價格上昇으로 因하여 需要者에게 큰 試練을 겪게 하고 있다. 더우기 可塑劑중에서도 NBR 用에 理想的인 에스테르系의 可塑劑는 다른 可塑劑보다 價格引上幅이 높기 때문에 이와 關聯한 NBR加工 製品의 生産單價도 昂騰趨勢에 있다. 이에 印度고무製造者研究團體(Indian Rubber Manufacturers Research Association)에서는 에스테르系 可塑劑에 競爭的인 性能과 效果를 發揮할 뿐만 아니라 價格이 低廉한 天然植物性 可塑劑의 研究開發과 이의 加工性에 關하여 研究하였는 바<sup>(1,2,3,4)</sup>, 이에 對하여 紹介하기로 한다.

이의 研究內容을 보면, 「카슈넛 셸」重合液(Cashew Nut Shell liquid: CNSL)을 合成하고 이를 一般 고무用可塑劑에 利用할 수 있는가의 妥當性 與否를 考察하였다.

특히 여기서는 NBR, NBR을 基材로 한 混合配合物 및 다른 고무에 重合된 CNSL을 各各 配合하여 既存 DOP 또는 DBP와 같은 에스테르系 可塑劑와의 可塑效果에 關하여 比較檢討하였다.

## 2. 實驗方法

CNCL은 陽이온重合方式에 따라 重合하였은 바, 이 生成 重合體의 粘度는 다음과 같은 反應條件으로 粘度를 變化시켜 調節하였다.

- (1) 觸媒의 種類와 이의 濃度
- (2) 重合溫度
- (3) 重合時間

重合反應의 完了如何는 Cashew nut shell이 流動하기 쉽고 取扱上 運搬이 容易(粘度: 30~45cp)한 段階에서 重合反應을 停止시켰으며, 이때의 物理的 化學的 特性은 다음 表 1과 같다.

重合이 完了된 CNSL은 NBR, NBR을 基材로한 混合配合物 및 다른 고무에 各各 添加하여 配合하였고, DBP도 上言와 同一한 3가지 고무類에 配合하여 各配

表 1. CNSL重合液의 物理·化學的 特性

外 形	粘稠한 黑色 液體
냄   새	카슈우기름의 獨特한 냄새
比   重	0.97
水   分(%)	0.64
灰   分(%)	0.027
酸   價(mgKOH/gm)	6.5
요오드價(gm 요오드/100gm)	9.27
pH(5% 上澄液)	6.2±0.2
아닐린點(°C)	10

分合物的 可塑性效果를 比較檢討하였다. 使用한 NBR은 Polysar社의 Krynac이며 其他 配合藥品도 有名社의 製品이다. 配合作業에 있어서 使用한 로울러는 比較比가 1:1.4인 13"×6" 크기의 實驗室用 2本 로울러이며 混練溫度는 冷却水를 循環시켜 恒常 60°C 以下로 維持하였다.

그러나 NBR과 PVC를 混練할 때에는 一般條件과

\* 韓國科學技術研究所

는 달리 密閉式 混合機를 利用하여 보다 高溫에서 行하였는 바, 이의 順序는 첫째 NBR을 먼저 素練한 다음 여기에 PVC를 添加하여 溶融시켰고 其他 配合劑는 2本 로울러에서 配合하였다.

混練이 끝난 配合物의 加黃特性은 Rheometer을 利用하여 窺明하였다. Wallace와 무으니可塑度, 무으니스코오치와 같은 Green properties 및 引張強度, 伸張率, 모듈러스, 硬度, Cut growth resistance 引裂強度등의 物理的 特性은 標準 ASTM 分析方法에 의하여 實驗하였다.

老化試驗은 溫度調節이  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 로 調節可能하며 空氣가 連續的으로 循環可能한 管式 老化試驗機를 使用하였다.

한편 加黃體에 對한 耐油 및 耐燃料油試驗은 다음과 같은 條件으로 行하였는 바, 試驗기름은 ASTM No. 3기름과 ASTM 燃料油 B이며, 溫度가  $23^{\circ}\text{C}$  및  $100^{\circ}\text{C}$ , 浸漬時間이 70時間이었다. 試驗項目은 體積變化率을 비롯한 引張強度, 伸張率, 硬度 및 모듈러스등이었다.

押出試驗은 Garvey die와 押出比가 一定한 實驗室用 押出機로서 die swell과 이에 關聯된 各種 parameter를 測定하였다.

### 3. 考察 및 結論

NBR, NBR과 他고무와의 混合物 및 其他 고무에 있어서 CNSL의 添加量 및 配合條件은 다음 表 2, 5, 9 및 13에 나타내었다.

NBR에 添加한 CNSL의 系統的인 添加量은 表 2에 나타내었고, 表 3은 Rheometer에 의한 Rheograph인 바, 最低粘度는 CNSL의 添加量이 增加할수록 減少함을 알 수 있다. 이와같은 理由는 CNSL이 可塑劑

表 2. NBR과 CNSL의 基本配合

配合番地	1	2	3	4	5
NBR(中·高 아크릴로니트릴含量)	100	100	100	100	100
SRF	75	75	75	75	75
重合한 CNSL	—	5	10	15	20
酸化亞鉛	5	5	5	5	5
스테아르酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MBTS(加黃促進劑)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMTD(加黃促進劑)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
黃	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<i>Green Properties</i>					
ML <sub>1+4</sub> (100°C)	99	96	88	81	79
MS (120°C) (分)	12'50"	12'50"	13'	13'25"	14'25"

表 3. Rheograph에 의한 Parameter

配合番號	1	2	3	4	5
初期粘度	24	20	16	16	16.5
最低粘度	10.9	10	8.8	7.5	6.7
熱可塑度	13.1	10	7.2	8.5	9.8
誘導時間t <sub>1</sub> (分)	1'55"	2"	2'20"	2'29"	3'24"
스코오치時間 t <sub>2</sub> (分)	2'3"	2'10"	2'34"	3'	3'29"
最大加黃	79.8	74.0	67.2	58.3	53.0
最大加黃時間 t <sub>100</sub> (分)	12'0"	12'0"	12'0"	12'0"	12'0"
最適加黃	72.91	67.6	61.36	53.22	48.37
最適加黃時間 t <sub>90</sub> (分)	4'00"	3'48"	3'56"	5'00"	6'12"

役割로서 軟化效果를 보여준다. CNSL을 10部 程度加하면 스킨오치의 變化는 크게 나타나지 않으나 이 이상을 가하면 스킨오치時間이 增加한다. 90% 最大 torque modulus는 最適 torque로 나타났으며 最適 torque에 到達할 때 까지의 時間은 最適加黃時間으로 나타내었다(表 3 參照).

最大 加黃, 다시 말하면 最大 torque는 CNSL量이 增加할 수록 相對的으로 減少하였다. 物理的 特性에 있어서, CNSL의 添加量이 增加할 수록 伸張率이 增加함에 反해, 모듈러스와 硬度는 減少傾向이었다(表 4參照).

한편 CNSL를 可塑劑로 使用한 加黃體(CNSL加黃體)의 경우, 대체적으로 老化後의 物理的 特性이 좋은데, 이 중에서도 代表的인 것은 耐屈曲性인 바, 이같은 特性은 앞으로 계속 연구되어야 할 課題이다.

다음 表 5는 SRF를 充填劑로 한 NBR配合物의 경우, CNCL과 DOP를 各各 混合하여 이들 2가지 配合物의 關係를 比較檢討한 것이다. 이에 따르면 2가지 配合物의 粘度(ML<sub>1+4</sub>)가 同一한데, 이같은 것으로 보아 2가지 可塑劑가 同一한 可塑效果를 나타냄을 알 수 있다.

表 5. NBR用 DOP可塑劑와 CNSL配合物의 基本配合表

配合番號	6	7
Krynac 801	100	100
黃	1.25	1.25
SRF	75.0	75.0
DOP	5.0	—
重合한 CNSL	—	5.0
酸化亞鉛	5.0	5.0
스테아르酸	0.5	0.5
TMTM(加黃促進劑)	0.5	0.5

表 4. NBR과 CNSL配合물의 物理的 特性

配合番號	1	2	3	4	5
硬度, IRHD	67	64	61	57	54
引張強度(kg/cm <sub>2</sub> )	161	159	157	155	151
伸張率(%)	430	500	600	730	800
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	28	26	20	15	15
300% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	111	89	65	50	42
Demattia flexing, Crack growth					
2mm 以上	0.8	2.0	5.0	8.5	11.5
4mm 以上	1.0	2.8	8.0	14.5	18.0
6mm 以上	1.4	4.5	13.0	22.0	24.0
老化試驗:					
硬度變化	8	8	8	10	11
引張強度變化率(%)	-10.8	-6.9	-5.8	-11.6	-8.4
伸張率의 變化率(%)	-52.9	-45	-45.8	-44.8	-43.7
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	51.5	46.4	41.1	32.9	28.5
300% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	—	—	135	103	88

備考: 老化試驗條件은 100°C에서 72時間임

表 6. DOP와 CNSL을 사용한 NBR配合물의 押出特性

配合番號	6	7
무으니粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	96	97
무으니스코오치(分)		
(125°C에서 5포인트 上昇時)	24	23
Garvey extrusion(100°C)		
速度(cm/分)	195	233
Die Swell (%)	154	149

表 7. DOP와 CNSL을 사용한 NBR配合물의 物理的 特性

配合番號	6	7
硬度(쇼아 A)(도)	67	67
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	31	30
300% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	142	126
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	198	188
伸張率(%)	500	550
引裂強度(B型)(kg/cm)	79	82
ASTM B型 Compression Set		
(122°C에서 70時間)(%)	57.5	59.5
Ross flex resistance		
250킬로사이클當 屈曲成長率(%)	60	0
NBS 摩耗指數	236	210
ASTM D746 脆化溫度(°C)	-29	-24

備考: 加黃條件, 165°C에서 8分

引張強度, 硬도와 같은 物理的 特性은 2가지 可塑劑를 사용한 加黃體 共히 同一하지만, 伸張率은 CNSL 加黃體가 DOP含有한 加黃體(DOP加黃體)보다 伸張率이 다소 높은 反面 모듈러스가 약간 低下하였다. 또 CNSL加黃體는 DOP加黃體보다 押出特性, 引裂強度 耐摩耗性이 優秀하였다(表 6과 7 參照).

老化試驗과 耐油試驗에서는 2가지 加黃體가 서로 비

表 8. DOP와 CNSL을 사용한 NBR配合물의 耐老化試驗 및 耐油試驗

配合番號	6	7
老化試驗: 122°C에서 70時間		
硬度變化(도)	13	12
引張強度 保持率(%)	100	100
伸張率의 保持率(%)	28	24
耐油試驗: ASTM No 3기름으로		
100°C에서 70時間 連續浸漬		
硬度變化(도)	-2	-2
引張強度 保持率(%)	100	100
伸張率의 保持率(%)	78	78
體積變化率(%)	7.6	7.6
ASTM 燃料油B로 23°C에서		
70時間 連續浸漬		
硬度變化(도)	-22	-24
引張強度 保持率(%)	75	73
伸張率의 保持率(%)	74	71
體積變化率(%)	22	24

表 9. NBR과 SBR混合物에 있어서 DOP와 CNSL의 基本配合表

配合番號	8	9
Krynac 800(NBR)	60	60
Krylene 1512(SBR)	40	40
黃	0.25	0.25
酸化亞鉛	5	5
FEF(카아본 블랙)	20	20
SRF(카아본 블랙)	10	10
스테아르酸	1	1
Flexone TL	1	1
Agelite Stalites	1	1
CNSL	—	25
DOP	25	—
Santocure NS	1.75	1.75
Tetrone A	1.75	1.75

備考: 加黃條件, 165°C에서 8分

表 10. NBR과 SBR混合物의 押出特性

配合番號	8	9
무오니粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	28	29
무오니스코오치(分)	12.5	10.5
(125°C에서 5포인트上昇時)		
Garvey die extrusion (100°C)		
速度(cm/分)	140	152
Die Swell (%)	217	205

表 11. NBR과 SBR混合物의 物理的 特性

配合番號	8	9
硬度(쇼아 A)(도)	43	43
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	9.4	9.8
300% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	48	42
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	117	133
伸張率(%)	560	700
引裂強度(B型)(kg/cm)	25.0	37.5
Ross式 耐屈曲率(250kc當 屈曲成長率)(%)	45	0
ASTM D 746 脆化溫度(°C)	-57	-43

숫한 값을 나타 내었다(表 8 參照). 그러나 CNSL加黃體는 Ross flex resistance가 越等히 優秀한 反面, 低溫特性이 DOP加黃體보다 低下하였다. 綜合的으로 評價하자면, NBR用 可塑劑로서는 CNSL이 DOP보다 많은 長點을 보여주고 있다.

한편 表 9는 低含量의 黃, 高含量의 加黃促進劑를

表 12. NBR과 SBR混合物의 老化 및 耐水試驗

配合番號	8	9
老化試驗: 70°C에서 168時間		
硬度變化(도)	2	5
引張強度 保持率(%)	90	100
伸張率의 保持率(%)	80	96
耐水試驗: 70°C에서 24時間		
硬度變化(도)	-8	-3
引張強度 保持率(%)	93	100
伸張率의 保持率(%)	88	100
體積變化率(%)	3.0	3.5

表 13. NBR과 PVC混合物에 있어서 DBP와 CNSL의 基本配合

配合番號	10	11	12
NBR(中·高아크릴 로니트릴含有)	70	70	70
PVC	30	30	30
SRF	50	50	50
CNSL	10	—	—
DBP	—	10	—
酸化亞鉛	4	4	4
스테아르酸	1	1	1
MBTS	1.2	1.2	1.2
TMTD	0.2	0.2	0.2
黃	1.25	1.25	1.25
PBN	1	1	1
스테아르酸 카드눔	1	1	1

利用한 NBR/SBR配合物인데, CNSL이 이의 可塑劑로서 優秀하였다. 特히 可塑性, 硬度 및 引張強度에 있어서, CNSL加黃體와 DOP加黃體가 거의 同一하였다. 그러나 CNSL加黃體는 DOP加黃體보다 伸張率이 向上된 反面 모듈러스가 낮았다. 耐引裂性, 押出性, 耐摩耗性 및 耐屈曲은 DOP加黃體보다 좋았다. (表 11, 12 參照).

表 13은 NBR/PVC配合物에 있어서 CNSL과 DBP와의 配合關係이며, 試驗結果를 整理하면 CNSL이 이配合物의 可塑劑로 使用可能함을 나타낼 뿐만 아니라 可塑化效果도 DBP와 同一함을 알 수 있다.

Wallace可塑性값은 CNSL配合物이 多少低下하였으나 耐屈曲性이 向上되었다.

耐油試驗, 即 ASTM 燃料油 B를 利用한 抽出試驗에 있어서 CNSL이 DBP보다 적게 抽出되었는데, 이 같은 理由는 이 Cashew oil 自體가 重合體이기 때문

表 14. NBR과 PVC混合물의 rheograph特性(溫度 :  
-150°C일때)과 耐屈曲試驗

配合番號	10	11	12
最低粘度	13.5	12.0	17.5
熱可塑性	16.0	13.2	20.5
誘導時間(分)	3.20	2.33	4.00
스코오치時間	3.50	2.58	4.25
最大加黃	68	73.5	94.5
最適加黃(分)	10	9.5	11.35
Wallace可塑性	70	66	92
耐屈曲試驗, Demattia(kc)			
2分後 屈曲成長	50.0	7.5	3.0
4分後 屈曲成長	成長하지않음	11	7.0
6分後 屈曲成長	60kc以上	13	10.0

이다. 이와 對照的으로 體積變化率에 있어서 DBP加黃體가 CNSL加黃體보다 낮은 값을 나타내었다, (表 14, 15 參照)

以上과 같은 各種 試驗結果에 의하면 重合된 CNSL이 NBR, NBR混合物 및 다른 彈性體에 可塑劑로서 使用할 수 있음을 證明하고 있다. 그러나 이의 短點으로는 CNSL自體가 검은 색이기 때문에 白色物 또는 透明性 고무에는 適合하지 않다. 또 低溫用 可塑劑로서는 CNSL이 프탈레이트系의 것보다 非效果的이지만 價格面에서는 前者가 後者보다 월등히 低廉한 것이 特徵이다.

結論的으로 말하자면, 重合된 Cashew Nut Shell liquid는 上記 試驗에 나타난 短點만을 勘案한다면, NBR配合물의 可塑劑用으로 應用可能함이 判明되었다.

表 15. NBR과 PVC混合물의 物理的 特性

配合番號	10	11	12
硬度(쇼아 A)(도)	76	77	84
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	165	161	201
100%모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	67	81	104
300%모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	131	145	188
伸張率(%)	500	450	400
引裂強度 ASTM B型(kg/cm)	87.8	78.8	99.0
ASTM B Compression set: 150°C에서 15分 加黃			
70°C에서 22時間 老化後(%)	43.7	42.0	40.0
Garvey extrusion (110°C)			
速度(Inch/分)	455	448	350
Die Swell(%)	34	48	52
老化試驗 : 100°C에서 72時間			
硬度變化(도)	1	1	1
引張強度 保持率(%)	100	100	100
伸張率의 保持率(%)	70	70	62.5
耐油試驗 : 23°C에서 70時間			
ASTM燃料油 B			
體積變化率(%)	31.5	25.9	21.2
고무분의 抽出(%)	3.61	8.18	1.41

### 參 考 文 獻

- (1) B. Banerjee and C. Inamdar, 7th Technical Seminar Proceedings IRMRA, pp.49~58 (1974)
- (2) S. Banerjee and B. Banerjee, 5th Technical Seminar Proceedings IRMRA, pp. 321~331 (1971)
- (3) S. Bhatnager and S. Banerjee, Rubber Chemistry and Technology 38, 961(1965)
- (4) B. Banerjee and C. Inamdar, European Rubber Journal 11, 20(1976)

## <토막 소식>

### 日本, 타이어輸入 激增(上半期)

Yen高가 계속되는 가운데 日本은 自動車타이어의 輸入量이 急増하고 있음. 通關統計에 따르면 今年 1~5月の 乘用車타이어 輸入量은 前年 同期를 거의 50% 上廻하는 趨勢를 보여 이보다 적은 트럭, 버스를 2배나 앞서고 있다.

輸入品은 高級品 印象을 앞세우는 歐洲製品과 새로 Close up된 우리나라 製品이 주를 이루고 있다.

1~5月の 乘用車타이어 輸入量은 34만 6,301本으로 前年 同期比 49.1% 增加, 트럭, 버스는 同 1만 7,690

本이다.

國別 輸入量을 보면 우리 나라가 9만5,557本으로 前年 同期比 40% 增加, 美國 7만7,511本, 同 36% 增加 프랑스 3만8,865本, 同 192% 增加, 英國 8,999本, 同 105% 增加, 西獨 6만8,452本, 同 83% 增加, 이태리 1만4,761本, 同 41% 增加, 체코 3만305本 同 15% 增加를 보였다.

이와 같은 輸入急増은 엔高로 國內輸入代理店이 販賣力을 可一層 強化한 것과, 歐美메이커가 對日戰略을 重要視하기 시작한 때문으로, 이 때문에 日本의 메이커들은 國內市況이 低迷하지 않을까 憂慮하고 있음.