

니트릴고무와 Epichlorohydrin 고무의 내열성과 배합에 대하여

金 駿 洙*

1. 서 언

Nitrile고무는 acrylonitrile과 butadiene을 공중합시킨 내유성고무의 총칭으로서 보통 NBR이라고 한다. 초기에는 Buna-N, GR-A 등으로 불리웠던 고무들도 여기에 속하며 소량의 제 3 monomer 예컨대 acry酸, methacry酸, divinyl benzene, 공중합성 劣化防止劑등을 함유한 고무도 일반적으로 NBR로 분류되고 있다. NBR은 SBR과 더불어 오랜 역사를 가지고 있으며 뛰어난 내유성이나 물성 그리고 가공성의 밸런스들 때문에 시일재, 팩킹, 호오스등의 공업용품이나 신발류, 접착제 같은 분야에 널리 사용되고 있다.

NBR 가황물을 장기간 사용하면 노화가 진행되어 보통 樹脂化 현상을 일으키면서 고무탄성을 잃어버리게 된다.

이와 같은 현상은 고무의 主鎖에 2중결합이 있는것과 hydroperoxide나 peroxy radical과 반응성이 풍부한것, 산화되기 쉬운 架橋構造를 갖는것, 고무주쇄의 解離에너지가 낮은것 등이 요인이 된다.

노화에 미치는 인자로서는 열, 산소, 습기, 빛, 오존, 기름, 應力集中등을 들수 있으며 실제로는 이들 인자가 복합적으로 작용하고 있을 것이다. 일반적으로 NBR의 내열성은 연속적으로

장기간 사용할 때 100°C 정도 까지이고 단기간 사용할 때에는 120~130°C 정도 까지라고 하고 있다. 근년 자동차에 대한 배기가스 규제대책 시스템의 도입등에 따라 엔진실내의 온도가 상승하고 고무부품의 환경온도가 엄격하여 졌으며 미국의 자동차 안전기준대책이나 신뢰성향상 때문에도 NBR의 내열성 향상이 기대되고 있다. 또 電氣기기용 고무제품에 있어서는 최근 기기의 소형화, 경량화, 성능향상에 따르는 온도상승 때문에 내열성의 향상이 요구되고 있다. 그 이외에 다른 공업용 부품에 있어서도 성능 향상이나 신뢰성 향상 때문에 내열성의 향상이 요구되고 있다.

Epichlorohydrin고무는 내열성, 내한성, 내오존(耐候)성 및 내유(耐燃料油)성에 있어서 뛰어난 밸런스성을 가지고 있다. 1965년에 발표된 이래 이미 20여년이 되었으나 가공성문제나 가격 때문에 수요의 급격한 증대까지는 미치지 못하고 있다.

그러나 근년 자동차의 배기가스 대책이 진행되어 배기관계와 그 주변의 온도상승에서 보는 바와 같이 고무부품에 대한 사용조건이 가혹화, 그리고 자동차공업을 위시하여 각 산업에서 고무부품에 대한 耐久性 향상을 요구하고 있어 현재 이 고무에 대한 급격한 수요증대가 예측되고 있는 실정이다.

그러므로 아래에 니트릴고무와 에피클로로히드

*대전기계창

링고무의 내열성과 배합에 대한 개황을 소개하고자 한다.

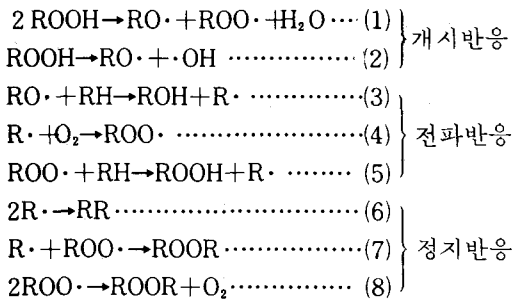
2. NBR의 내열성과 그 배합

2.1 熱劣化와 자동산화

2.1.1 劣化메카니즘

고무의 열화현상의 대부분은 열에 의하여 가속된다. 그 熱劣化의 主要原因은 열과 산소에 의한 酸化劣化로서 고온 자동산화라고 한다. 고온 자동산화의 화학기구에 대하여는 옛날부터 많이 연구되었으며 총설등도 매우 많고 이들 연구자의 의견은 반드시 일치 되어 있다고는 할수 없으나 여기에서는 일반적으로 인정되고 있는 반응기구의 개요를 소개한다.

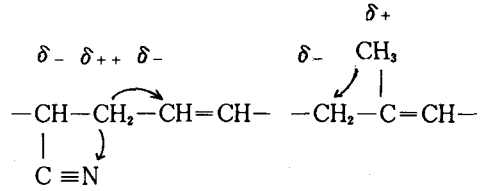
고무 폴리머의 주쇄가 關與하는 열화는 다음 식으로 나타내 진다.



어떠한 원인으로 발생한 free radical이 식(3)중 RH로 나타낸 고무분자에서 수소를 끌어 내면서 반응이 시작된다. 그후 산소를 흡수하면서 생장 반응을 반복하는데 최종적으로는 free radical과 같은 재결합이나 특히 NBR과 같은 butadiene 系의 고무일 때 free radical의 2중결합에의 附加 등에 따라 三次元化 되어 수지화 되어간다.

고무의 종류에 따라 열화성에 차이가 생기는 주요한 원인은 peroxide radical에 의하여 고무분자에서 수소를 끌어내는 반응의 속도 차이에 있다. NBR은 BR, SBR, IR 보다도 내열성이 풍부하다. 이는 수소를 끌어내는 반응이 가장 일어나기 쉬운 allyl位的 전자밀도가 적기 때문에 電子親和性이 있는 peroxy radical의 공격을 잘 받지 않기 때문이라고 여겨지고 있다. 이는 IR

의 allyl位的 電子狀態와는 대조적이다.



分子鎖切斷의 기구에 있어서 주쇄분자의 절단과 더불어 가교분자의 절단도 고려하지 않으면 안된다. 어느쪽의 절단이 우선이나 하는것은 주쇄 고분자의 종류나 가교의 방법에 따라 결정되겠지만 여러가지 설이 있으나 아직 정설은 없는 실정이다.

가교 분자가 절단되기 쉬운 것은 가교결합의 강도에 따라 결정된다. 각종 가교결합 解離에너지를 보면 표1과 같다. 架橋鎖에서의 절단을 적게 하기 위하여는 polysulfide결합이나 disulfide결합이 없는 가황계를 선정할 필요가 있다.

표1. 각종 가교결합의 결합 해리 에너지

결 합	해리에너지 (Kcal/mol)
-C-S _x -C-	27.5
-C-S-S-C-	27.5
-C-S-C-	54.5
-C-C-	62.3

NBR은 배합이나 가황조건 또는 내열성의 평가조건에 따라 여러가지 거동을 하게 되는데 내열고무의 배합설계에 있어서 자동산화의 반응기구의 연구결과를 자칫하면 경시하기 쉽다. 그러나 후술하는 바와 같이 내열배합을 설계할 때의 原理, 원칙을 이해하기 위하여는 자동산화의 개략적인 기구를 알아둘 필요가 있다.

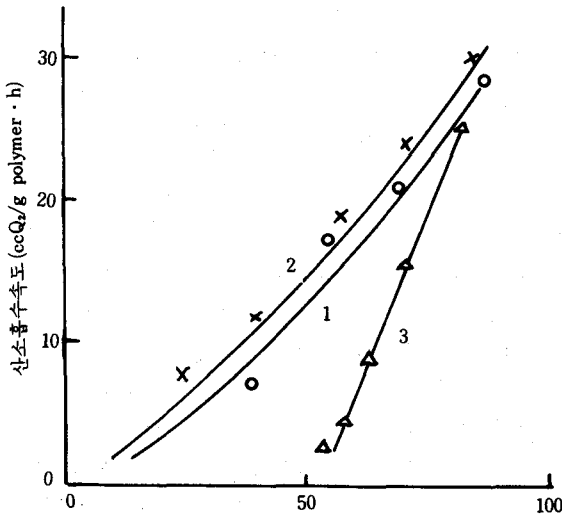
2.1.2 내열성의 평가방법

고분자의 내열시험에서는 실용에 가까운 상태에서 시료의 기계적, 화학적, 전기적 물성치를 장기간 측정하는데 실제로는 단시간에 수명을 측정하고 싶은 경우가 많다. 전술한 劣化반응메

카니즘과 관련한 평가수단이 화학구조의 변화나 반응과정의 측정에 많이 이용된다.

실용적으로는 NBR의 내열성은 인장시험이나 영구줄음율로 평가하는 경우가 많다. Bergstrom은 20년이나 걸리는 장기폭로 열화시험의 결과에서 촉진열화시험으로서 일반적으로 널리 이용되고 있는 gear oven에 의한 방법이 가장 실정에 부합되며 특성치로서는 E_a 를 기준으로 하는 것이라고 강조하고 있다. 그러나 용도에 따라서 실제와 가장 잘 합치되는 특성을 지표로 선정할 필요가 있다는 것은 말할 나위도 없다.

NBR과 같은 diene계 고무의 자동산화는 전술한 식에서 보는 바와 같이 산소의 흡수를 수반하여 진행하기 때문에 산소흡수량의 측정은 고무의 열화에 대한 좋은 목표가 된다. diene계 고무중의 diene함량과 산소흡수량과의 관계를 보면 그림1과 같다. 내열성이 diene함량에 관계가 없지 않다는 것은 쉽게 볼 수 있다.



폴리머 중의 butadiene량(중량%)
 1. Butadiene styrene 공중합체
 2. Butadiene methylacrylate 공중합체
 3. Butadiene acrylonitrile 공중합체, 80°C

그림 1. Butadiene 공중합체의 산소흡수

Arrhenius의 반응속도식

$$K = Ae^{-E/RT} \dots\dots\dots (9)$$

$$\ln K = \left(-\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T} + \ln A \dots\dots\dots (10)$$

에 따라 반응속도 (K)의 對數와 절대온도 (T)의 역수에 직선관계가 성립되는 것을 이용하여 비교적 고온에 있어서의 촉진열화시험에 삽입하여 임의의 온도에서의 수명을 측정하려고 하는 방법이 있다. 실제로 주목되는 특성이 일정한 값까지 劣化한 對數와 절대온도의 역수의 관계를 圖示하면 직선관계가 얻어지는 경우가 많다. 팩킹의 수명측정에 이용된 예를 들면 그림2와 같다.

내열 NBR의 30% 압축조건하에서와 압축영구 줄음율의 온도-시간특성을 나타낸 것이다. 耐用限界는 사용조건에 따라 다르지만 예를 들어 그림2 일때는 60%의 줄음율을 한계로 생각하면 70°C에서 약 5,000 시간의 수명이 된다.

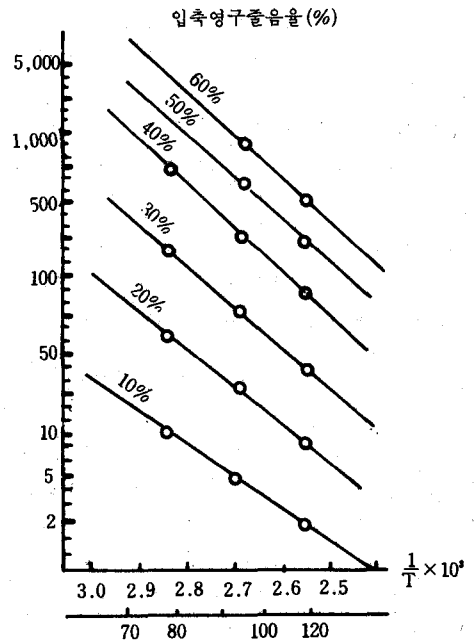


그림2. NBR의 압축영구 줄음율의 온도-시간 특성

Auda 등은 노화상태를 표시하는 방법으로서 分割 줄음율에너지 TE 개념을 제안하였으며 이는 다음 식으로 나타냈다.

$$TE = \frac{\text{노화후의 } (T_B \times E_B)}{\text{노화전의 } (T_B \times E_B)}$$

그래서 이 가황고무가 사용할 수 없게 될 때의 강도를 35kg/cm², 신장율을 100%로 가정하고 臨界分割에너지 (TE)_c를 다음식으로 나타냈다.

$$(TE)_c = \frac{35\text{kg/cm}^2 \times 100\%}{\text{노화전의 } (T_B \times E_B)}$$

즉 TE ≤ (TE)_c로 되었을 때를 수명이라고 생각하는 것이다. NBR을 이 방법으로 평가한 예를 들면 그림 3과 같다.

이 NBR의 수명을 TE = (TE)_c가 되는 시간으로 판단하면 120℃에서 약 1,000시간, 140℃에서 약 100시간이 된다. 또 각종 NBR이 (TE)_c에 이를 때까지의 시간을 對數로 나타내면 표 2와 같다. 이 방법에 따르면 열화전의 강도나 신장율의 대소에 관계없이 같은 지표로서 내

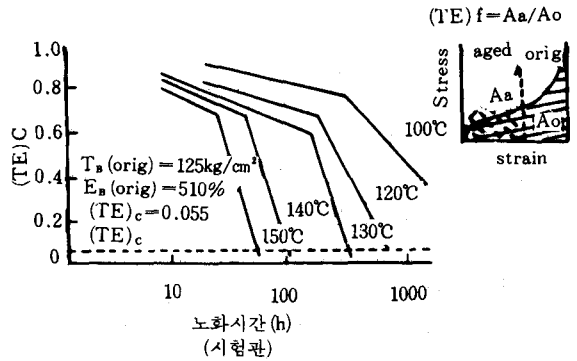


그림 3. TE를 이용한 NBR의 내열수명의 판정법

배합 : NBR (AN40) 100
 산화아연 5
 스테아르산 1
 황 0.3
 가황촉진제 CBS 2
 " TMTD 2
 MT black 100
 TCP 5
 가황 : 155℃ × 30min

표 2. TE를 이용한 각종 NBR 및 각종 배합의 내열성 비교

No.	Polymer	가 황 계	(TE) _c 에 이를 때까지의 시간 (log hrs)			
			120	130	140	150℃
1	試作NBR (AN35)	S/CBS/TMTD (0.3/2/2)	3.04	2.69	2.20	1.97
2	NBR A (AN35)	"	2.71	2.52	1.78	1.50
3	NBR B (AN40)	"	2.95	2.58	2.01	1.74
4	NBR A /NBR B (50/50)	"	2.97	2.41	2.00	1.72
5	NBR A/NBR C* (70/30)	"	2.81	2.55	1.79	1.57
6	NBR A/phenol수지 (90/10)	"	2.91	2.56	2.19	1.55
7	NBR A	DCP (5)	2.75	2.43	1.74	1.47
8	NBR A	DCP/S/CBS (5/0.2/0.5)	2.73	2.42	1.74	1.49
9	NBR A	TMTD (2.5)	2.67	2.42	1.76	1.60
10	NBR A	TMTD (4.25)	2.68	2.56	1.79	1.57
11	NBR A	TMTD/MBTS/R (2/2/1)	2.68	2.42	1.81	1.58
12	NBR A	S/TMTD (0.2/2.5)	2.64	2.35	1.76	1.52
13	NBR A	S/TMTD/CBS (0.2/2.5/2)	2.70	2.40	1.85	1.52
14	NBR A	S/MBTS/TMTM (1/1.5/1.5)	2.68	2.45	1.76	1.51

배합 : NBR 100
 산화아연 5
 스테아르산 1
 MT black 100
 TCP 5

가황 : 155℃ × 30min. 프레스가황 (단, No. 7은 150℃ × 10min, No. 8은 155℃ × 20min)

* 中高NBR/PVC=70/30

열성을 비교할 수 있는 이점이 있다.

그 외에 Tobolsky 등의 이론에 기인한 응력완화를 측정하고 산화열화에 의하여 일어나는 분자절단이 주쇄에서 일어나느냐 혹은 가교결합에서 일어나느냐를 예측하려는 방법이나 열분석을 이용하여 數 mg의 시료로 산소흡수에 의한 무게증가, 휘발성분이나 분해성분의 생성에 의한 무게감소등을 측정하는 방법, ESR이나 발광스펙트럼을 이용하는 방법들도 있다.

2.2 내열배합의 설계

일반적으로 NBR의 내열온도는 연속 장기사용에서 100°C 정도, 단기간의 사용에서는 120~130°C 정도로 알려져 있으나 배합에 따라서는 사용가능온도를 20~30°C 높일 수 있다.

2.2.1 가황계

내열배합을 설계할 때 가장 중요한 의의를 갖는 것은 가황계의 선택이다. thiuram계 촉진제와 소량의 황으로 이루어진 低黃가황계가 내열성을 높인다는 것은 옛날 부터 잘 알려져 있다. 이는 원래의 황 가황에 비하여 polysulfide 가교형성이 어렵기 때문이라고 설명되고 있다. M-BT/DPG/S를 사용한 일반적인 황 가황계와 TMTD/S를 사용한 저황가황계에 있어서 생성하는 가교형태의 차이는 그림 4 및 그림 5와 같이 다르다. 저황가황계를 사용하면 polysulfide 가교 및 disulfide 가교가 감소하고 대부분 monosulfide 가교가 된다. monosulfide 가교가 내

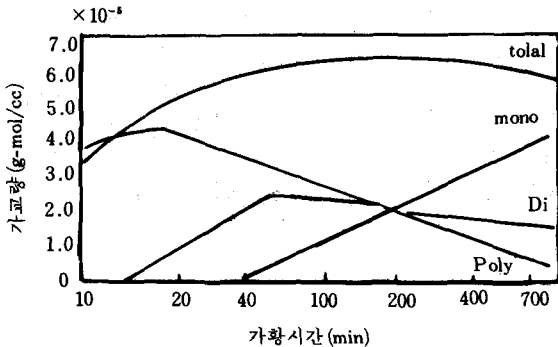


그림 4. NBR-MBT/DPG/S 가황물의 가교구조 (150°C)

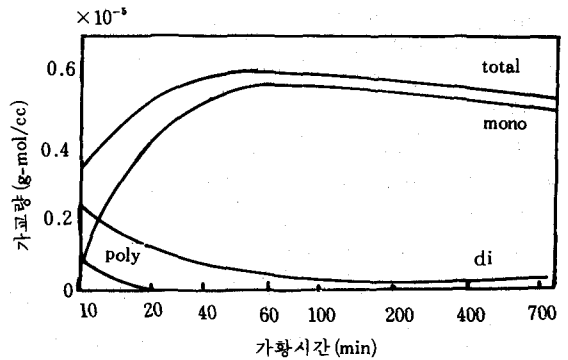


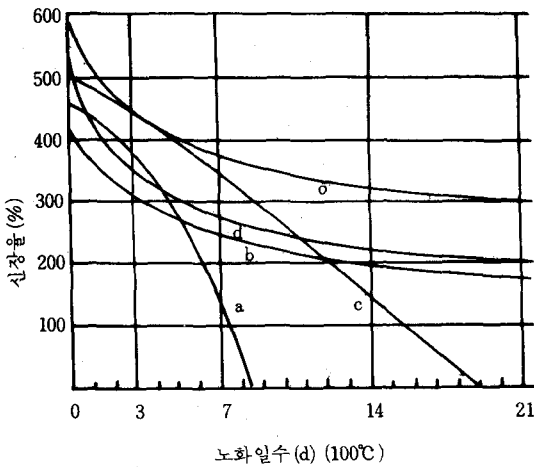
그림 5. NBR-TMTD/S 가황물의 가교구조 (150°C)

열성에 유리하다고 하는 것은 표 1에서 보는 바와 같다.

저황가황계와 마찬가지로 monosulfide 가교를 많이 생성하는 것으로서는 무황의 thiuram 계 촉진제에 의한 가황이 알려져 있다(이때 scorch 성이 크고 가공안정성 및 강도특성이 부족하기 때문에 특수한 경우를 제외하고는 별로 사용되지 않고 있다). 무황 thiuram 가황물을 acetone 추출하면 내노화성이 현저하게 저하한다. 이 추출시료에 다시 추출액을 첨가하면 내노화성이 비교적 회복된다. 이 가황촉진제에서 생성하는 dimethyl dithio carbamine 산아연(ZnDMDC)를 추출시료에 첨가하여도 역시 내노화성은 회복된다. 이와 같은 점에서 무황 thiuram 가황계가 우수한 내노화성을 나타내는 것은 monosulfide 가교에 기인된 것이 아니고 가황공정중에 매우 뛰어난 산화방지성을 가진 화합물이 생성하기 때문이거나 그렇지 않으면 가황반응에 따라 이들의 특수한 산화방지제의 효과를 발휘하기 쉬운 망상구조가 형성되기 때문이라고 여겨지게 되었다.

상세한 이유는 밝혀지지 않았으나 가황계의 ZnO 대신에 CdO-MgO를 사용하면 더욱 내열성을 증가시킬 수 있다. 저황가황과 같은 정도의 polysulfide 가교함량 임에도 불구하고 CdO 가황쪽이 내열성이 우수하다.

그러나 이 형태의 가황은 내수성이 나쁜 것이 단점으로 지적되고 있으며 또 환경오염문제로 Cd화합물의 사용은 좋아하지 않는 경향이기도



- a : 원품 (아세톤 추출하지 않은 것)
- b : 아세톤 추출
- c : a에 PBNA 첨가
- d : a에 ZnMDC 첨가

그림 6. 無黃 thiuram 가황에 미치는 각종 처리의

하다. NBR의 원래의 황가황물 (I), peroxide가 황물 (II), CdO-백색충전제 가황물 (III)의 150°C에서의 열열화시험 결과를 보면 표 3 과 같다.

표 3. NBR 가황물의 내열 노화성의 비교

		I *1	II *2	III *3
기 본 특 성	T _b (MP _a)	16.6	13.8	11.2
	E _b (%)	710	270	520
	H _s (shore A)	50	58	59
150°C × 48hr 노화후 변화율	T _b (%)	-45	-10	+20
	E _b (%)	-69	-41	+21
	H _s (%)	+8	+10	-1
150°C × 96hr 노화후 변화율	T _b (%)	+54	-4	+8
	E _b (%)	-89	-52	-11
	H _s (%)	+13	+18	+6
압축영구줄음율 (121°C × 70hr) CS (%)		62	26	60

- * 1 I 은 일반적인 ZnO, carbon black, S 에 의한 NBR 가황물
- * 2 II 는 Carbon black, peroxide 에 의한 내열 NBR 가황물
- * 3 III 는 CdO, 백색충전제, S 에 의한 NBR 가황물

표 3 에서 보는 바와 같이 저압축 영구줄음성을 부여하는 쪽은 peroxide 가황제 (II), 내열성

을 나타내는 쪽은 CdO 가황제 (III) 가 특히 우수하다. 일반적인 NBR 을 사용하는 한 이 정도가 한계에 가까운 것으로 여겨진다. 인체에 독성이 없는 것으로서 CdO 에 대신할 화합물의 발견이 요망된다.

Peroxide 가황은 저압축영구줄음성 때문에 일부 공업적으로 사용되고 있다.

NBR 의 가황제는 본질적으로는 NR 이나 SBR 과 같은 것이 사용되는데 요구성능과 가황조건에 따라서 여러가지 조합이 구상되어 목적에 따른 가장 적합한 가황제를 선택할 필요가 있다.

NBR 의 요구성능과 가황제의 관계에서 대표적인 것을 들면 그림 7 과 같다.

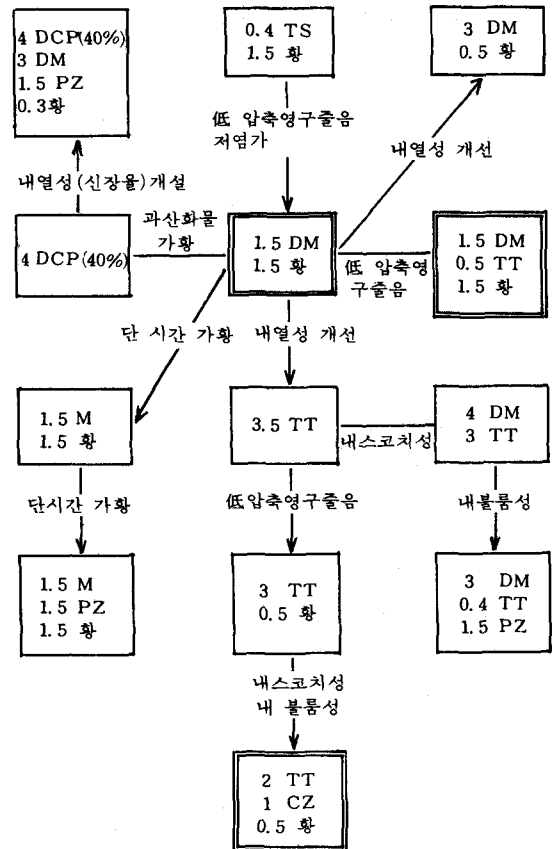


그림 7. NBR 의 대표적 가황제

우수한 내열성을 부여하는 TMTD 등 thiuram 계 가황촉진제는 다량을 사용하면 blooming 되기

쉽다. 또 NBR은 NR이나 SBR에 비하여 황의 용해도가 낮고 특히 high nitrile NBR일수록 그 경향이 현저하기 때문에 황의 분산과 blooming에는 특히 주의하지 않으면 안된다.

2.2.2 노화방지제

노화방지제에는 열열화시에 발생하는 R·이나 ROO· 등의 radical에 활성수소를 부여하여 안정화하는 radical 연쇄금지제와 발생한 ROOH, R-OOR 등의 peroxide를 분해하여 안정한 화합물로 변화시키는 과산화물 분해제가 있다.

전자는 오염성의 amine계와 비오염성의 phenol계로 대별되며 1~3phr의 배합이 적당하다. 후자는 mercaptan계, thioether계, dithiocarbamine 산염계, phosphite계가 있으며 배합량이 많을수록 효과가 크다. 최근에는 양자를 조합하여 相乘효과를 이용하는 경우가 많다. 특히 아민계 노화방지제와 mercaptan계 노화방지제의 병용효과가 크다.

내열배합의 노화방지제 선정에 있어서 잊어서는 않될것은 노화방지제의 휘발성 문제이다. 일반적으로 휘발성이 큰 노화방지제가 좋지 않다. Spacht는 노화방지제의 증기압을 측정하고 거기에서 휘발성을 비교적 정확히 예측 할 수 있다는 것을 나타냈으며 노화방지제를 선정할 때 참고가 되리라. 후술하는 바와 같이 휘발이나 용제에 의하여 추출되는 것을 방지하는 방법으로 노화방지제의 고분자화나 base polymer에 직접 결합하는 방법등도 검토되고 있다.

2.2.3 가소제

일반적으로 가소제가 가황고무의 화학적 산화열화에 직접 영향을 미치는 일은 거의 없으며 그 자신이 고온에서의揮散에 따라 가황고무의 경도가 상승하고 신장율이나 내굴곡균열성등이 저하한다. 따라서 내열배합에서는 노화방지제와 마찬가지로 가소제의 휘발성에 관해서도 고려할 필요가 있다. 또 같은 증기압을 가진 가소제라도 polymer와 상용성이 좋지 않은 것은 가황고무 표면에서의 휘산량은 커진다. NBR에 배합한 각종 가소제의 가열감량을 비교하면 그림 8

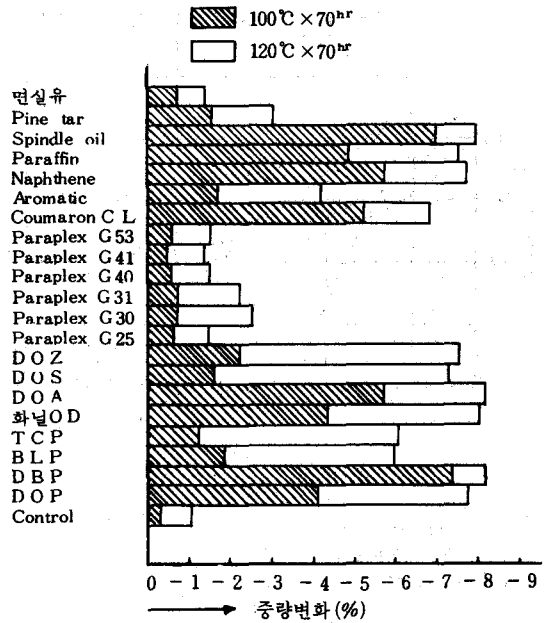


그림 8. 각종 가소제의 가열감량

과 같다.

2.2.4 충전제

충전제로서 카아본블랙을 많이 사용하는데 내열성 향상이라고 하는 의미에서는 백색충전제가 효과적이다. 백색충전제의 내열성 향상 효과를 보면 표 4 와 같다.

표 4. 충전제가 내열노화성에 미치는 영향 (NBR)

		H A F	H A F / Si 200	Si 200
		149°C x 70hr	T _b	42
노화후의 잔유율(%)	E _b	30	72	94
	TR(°C)	43	72	73

그림 9에서 보는 바와 같이 카아본블랙 가운데에서는 보강성이 작은 표면적이 작은것 일수록 내산화성은 크다.

일반적으로는 카아본블랙과 백색충전제의 혼합계가 내열배합에 많이 사용되는 실정이다.

2.3 NBR의 내열성 개선

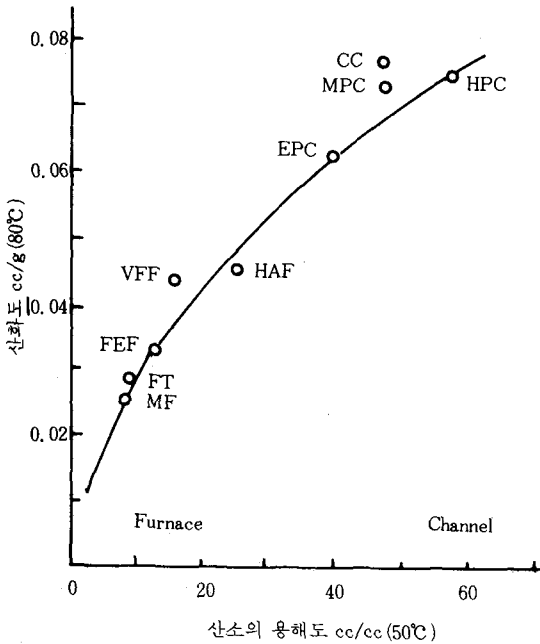


그림 9. 각종 카아본 블랙배합의 산소의 용해도와 산화도

2.3 NBR의 내열성 개선

최근 Grassie 등은 NBR이 공기가 존재하지 않는系에 있어서는 160°C, 40시간에도 전혀 변화하지 않는다고 하였다. 또 Dunn등도 NBR의 연속응력완화가 공기가 존재하지 않는系에 있어서는 150°C에서 무시될 만큼 약간이라는 것을 발견하였다. 이러한 점에서 NBR 가황물은 만약 공기가 없는系이면 160°C에서 장시간 사용

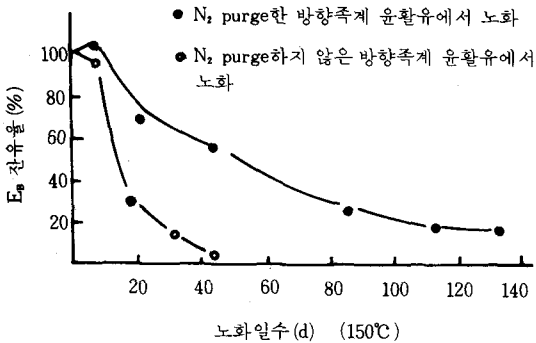


그림10. NBR의 노화에 있어서 산소의 영향 (CdO/S 가황 NBR사용)

하는데 견딜 수 있을것 이라고 예측된다. 예컨대 밀폐된 자동차의 트랜스미션속등 산소농도가 낮은 장소에서의 사용은 앞으로 가능성이 있지 않을까. 사실 N₂ purge한 윤활유 속에서는 NBR 가황물의 수명을 적어도 3배쯤 연장 할수 있다.

2.3.1 Acrylonitrile-butadiene-acrylate 공중합체

Butadiene의 함유량이 내열성에 관계되므로 butadiene의 약 반분을 acrylate로 치환한 공중합고무(T484)가 있다.

가공성이나 일반물성은 NBR과 큰 차이가 없

표 5 NBR(T484)의 대표적 배합예와 성능

	T 484		N231L		
	(MO) *	(LS) **	(LS) **		
Polymer	100	100	100		
스테아르산	1	1	1		
SRF black	25	25	25		
MT black	65	65	65		
DOP	10	10	10		
MgO	6	-	-		
ZnO	-	2.5	5		
PEG #4000	5	-	-		
Dicumylperoxide (40%)	2.6	-	-		
황	-	0.15	0.3		
가황촉진제 CBS	-	1	2		
가황촉진제 TMTD	-	1	2		
물 성 (160°C × 25 min Press Cure)	M 100 (kg / cm ²)	28	17	19	
	M 300 (kg / cm ²)	128	63	84	
	T _B (kg / cm ²)	137	106	120	
	E _B (%)	340	620	500	
	H _s (JIS-A)	66	60	67	
CS 120°C × 70hr (%)		27	29	24	
내 열	130°C × 70hr	A _C (T _B) (%)	10	24	23
		A _C (E _B) (%)	-12	-18	-42
		A _H	5	5	8
노화성	150°C × 70hr	A _C (T _B) (%)	-19	8	10
		A _C (E _B) (%)	-38	-58	-98
		A _H	8	11	16

* MO : 금속산화물-유기과산화물 가황계
** LS : 촉진제-소량의 황 가황계

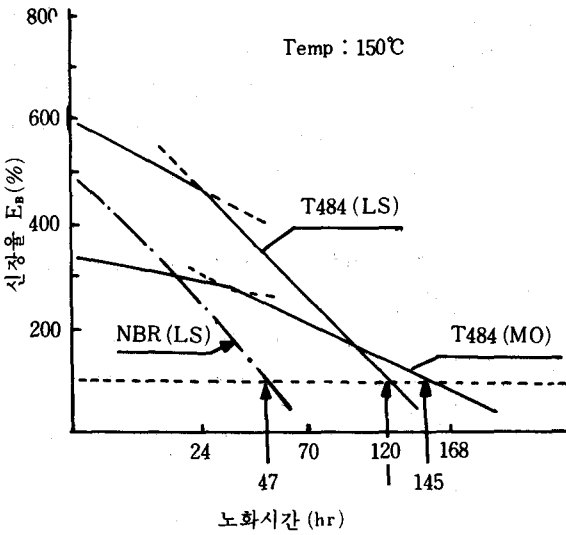


그림 11. NBR(T484)의 촉진 노화 시험

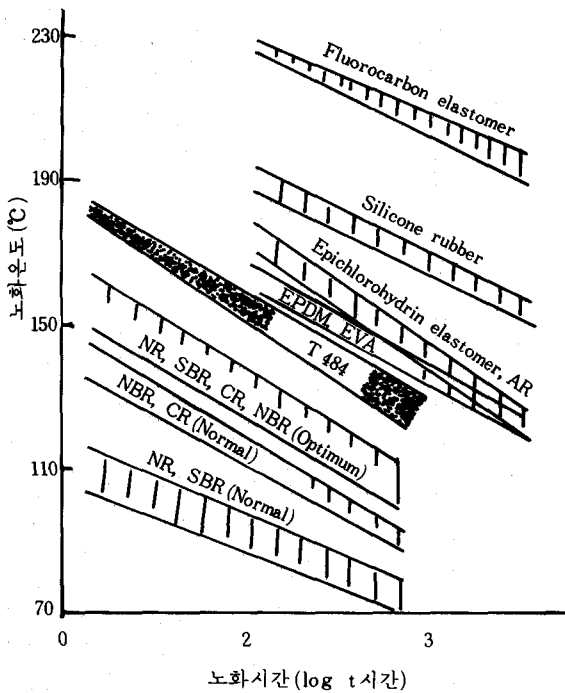


그림 12. 각종 elastomer의 내열한계

다. 표 5와 같이 배합한 가황물을 150°C의 gear oven에서 熱劣化시켜 열화시간과 破斷伸張關係를 측정된 결과를 보면 그림 11에서 보는 바와

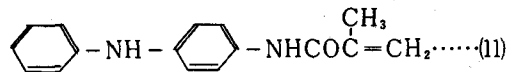
같이 저황배합한 NBR에 비하여 내열성이 좋은 것을 알수 있다. 특히 T484를 금속산화물과 과산화물로 가교한 MO가황물의 내열성은 뛰어난다. 그 내열한계를 다른 종류의 고무와 비교하면 그림 12에서 보는 바와 같이 EPDM의 내열배합물에 비하면 약간 떨어지고 CR에 비하면 우수하며 diene계의 고무가운데에서는 내열성이 가장 풍부하다고 본다.

2.3.2 NBR에의 抗酸化基의 도입

고무의 내열배합에 있어서 노화방지제의 휘산에 주의할 필요가 있다는 것은 이미 전술한 바와 같다. NBR의 경우 oil이나 용제의 분위기하에서 사용되는 일이 많기 때문에 여기에 더해 노화방지제의 용제에의 추출성이 문제가 된다. 옛날 부터 抗酸化基를 NBR에 도입하면 노화방지제의 휘발도 없고 용제에 의한 추출도 없게 되어 내열성이 향상 될것으로 생각되어 많은 연구가 있었다. 산화기를 NBR에 도입하는 방법은 크게 나누어 두가지가 있다. 제 1 방법은 polymer 중합시에 공중합등의 수단을 써서 polymer의 공격의 일부로 하는 방법이며 제 2의 방법은 배합시에 반응성의 노화방지제를 첨가하고 가황시의 가열에 따라 NBR에 부가시키려는 방법이다.

제 1의 방법에 속하는 것으로서는 예를 들어 Kline등에 의하여 보고된 항산화기와 중합성의 2중결합을 동시에 가진 화합물을 이용하는 방법이 있다.

Meyer등은 이들 화합물 가운데 예를 들어 (11)식과 같은 화합물을 설정하여 NBR과 乳化共重合을 시켰다.



(11)식을 넣은 유화중합은 중합속도가 약간 느리기 때문에 개시제를 많이 넣거나 보다 고온으로 중합할 필요가 있는데 그 이외에는 별다른 장애는 없다. 또 그들은 이항산화성기를 도입한 NBR의 산소흡수속도를 메타놀추출 전후에 측정하여 비추출성인 것을 알았다. Horvath 등은

표 6. 반응성 황산화제 (16) 의 효과

	(I) (16) 을 배 합한 NBR	(II) 일반 배합 NBR
120°C × 6일간 노화 후 잔유율 (%)		
T _s	100 (82)	94 (25)
E _s	61 (49)	58 (3)
H _s	+ 7 (+10)	+6(+18)

() 은 용제추출후의 시료를 노화한 값

배합 : 원료고무	(I)	(II)
배합 : 원료고무	100	100
Carbon black	50	50
산화아연	5	5
스테아르산	2	2
TMTD	3	3
老防 (16)	3	-
S	-	0.2
PBN	2	2

가황 : 170°C × 40min

3. Epichlorohydrin고무의 내열성과 배합

3.1 Epichlorohydrin고무의 특징

3.1.1 Epichlorohydrin고무의 화학구조와 특징

당초 epichlorohydrin고무는 Hercules Inc. 및 B. F. Goodrich사에 의하여 epichlorohydrin homopolymer (이하 CO라 약칭한다) 및 epichlorohydrin과 ethylene oxide와의 공중합체 (이하 ECO)가 개발 되었다. 그후 epichlorohydrin과 allyl glycidyl ether과의 공중합체 (이하 ACO) 및 epichlorohydrin, ethylene oxide와 allyl glycidyl ether과의 3원공중합체 (이하 ETER)도 개발되었으며 현재 시판되고 있는 상품을 들면 표 7 과 같다.

表 7. Epichlorohydrin 고무의 구조, 성질 및 상품명

구	조	CHR (CO)	CHC (ECO)
		$-(CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_2Cl}}{CH}-O-)_n-$	$-(CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_2Cl}}{CH}-O-CH_2-CH_2-O-)_n-$
Epichlorohydrin (%)		100	68
염 소 (%)		38	26
산 소 (%)		17	23
비 중		1.36	1.27
용 제		톨루엔, MEK, 벤젠	THF, 염화메틸렌, Cyclohexanone
S P 값		9.35	9.05

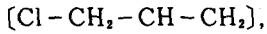
제 조 회 사	상 품 명	상 품 명
Hercules Inc. (ML 1 + 4 (100°C))	Herclor H 45~55	Herclor C 50~60
Goodrich Chem.	Hydrin 100 55~75	Hydrin 200 90~110
		Hydrin 400*1 100
大阪曹達	Epichlomer H 50~70	Epichlomer c 60~80
日本 Geon	Gechron 1100 50~70	Gechron 3100** 60~90

* 1. 특수grade. CHC의 변성 type (ETER)

* 2. 특수grade. CHR의 변성 type (ACO) : Epichlorohydrin과 allyl glycidyl ether의 공중합체.

* 3. 특수grade. CHC의 변성 type (ETER) : Epichlorohydrin, ethylene oxide와 allylglycidyl ether의 3원공중합체

CO 및 ECO는 epichlorohydrin



ethylene oxide $[\text{CH}_2-\text{CH}_2]$



등 環狀ether의 開環중합체이고 주쇄에 ether 결합, 측쇄에 chloromethyl基 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 을 가지고 종래의 diene계 또는 탄화수소계 고무와는 전혀 구조를 달리한다.

epichlorohydrin고무의 각 unit의 화학구조와 특징은 그림14와 같다.

주쇄에 2중결합을 갖지 않은 것과 골격을 형성하는 ether 결합에 의하여 우수한 내열노화성과 내오존성을 나타내며 bulky로 극성이 강한 측쇄의 chloromethyl기의 존재에 의하여 뛰어난 내유성과 내가스투과성을 갖는다. 한편 chloromethyl기의 응집력은 저온특성을 저해하며 CO는 내한성이 high nitrile NBR 정도 밖에 않된다. 그러나 ECO는 뛰어난 저온특성을 가지고 내유성과의 balance가 가장좋은 고무의 하나이며 최대의 장점이라

할 수 있다.

일반적으로 고무는 단지 온도가 변화하는 것으로서 물성변화가 현저하게 일어난다. epichlorohydrin고무의 온도 의존성에 대하여 ECO의 압축탄성율을 보면 그림15와 같으며 ECO와 ETER의 인장강도를 들면 그림16과 같다.

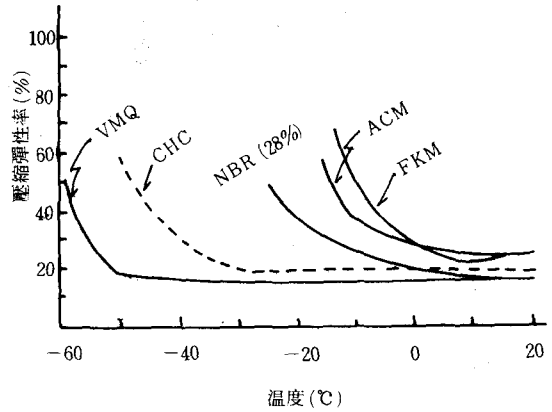


그림 15 각종 고무의 壓縮彈性率의 溫度依存性

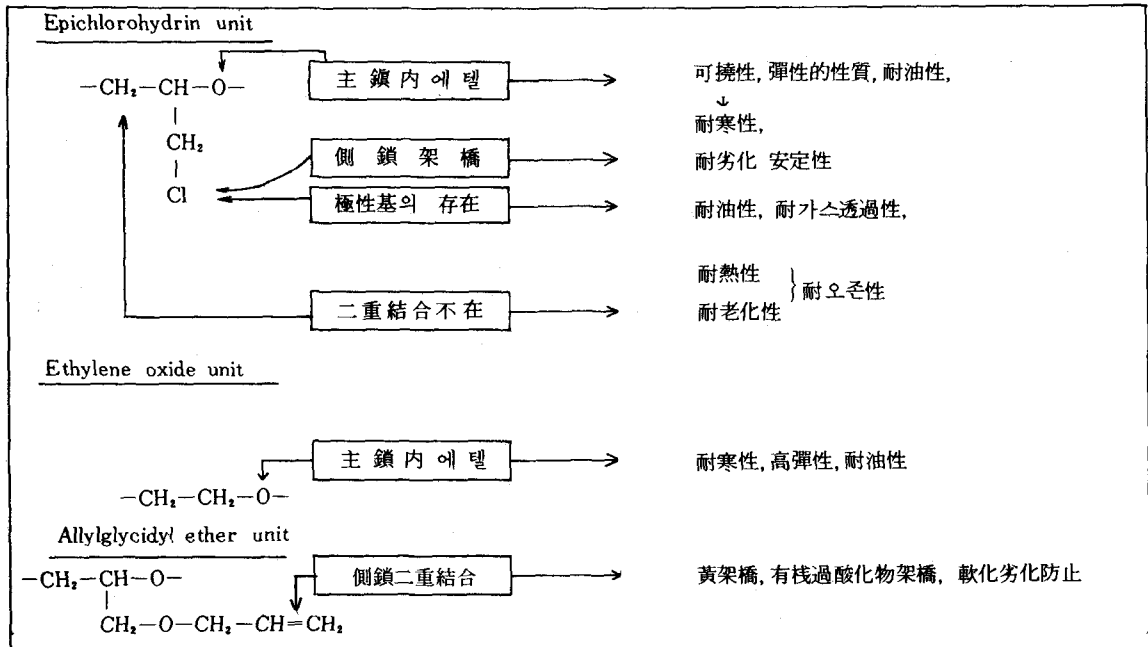


그림14. Epichlorohydrin의 화학구조와 특징

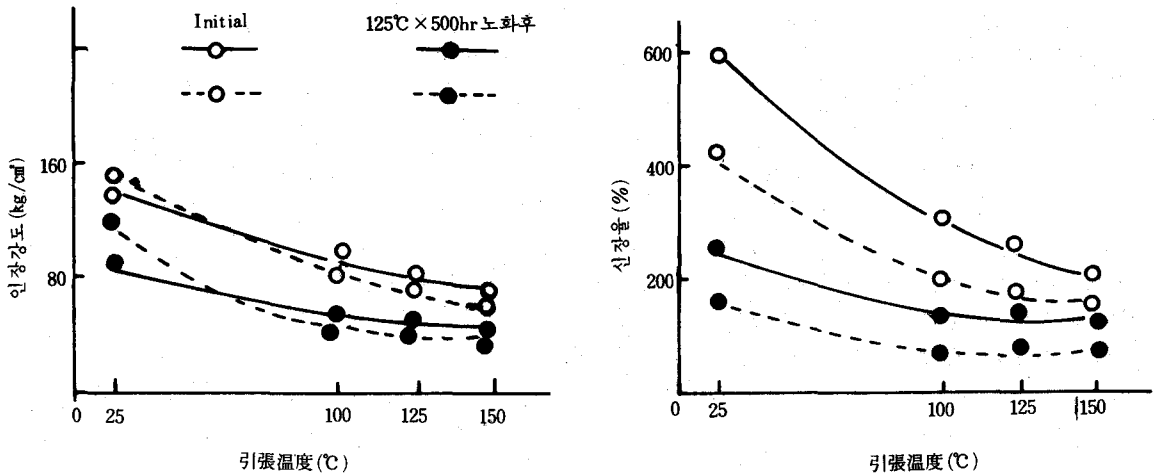


그림 16. 인장강도 및 신장율의 온도 의존성

이 고무의 강도는 상온에서는 다른 고무 보다 낮으나 온도상승에 따른 저하율은 비교적 적으며 내열성 고무로서의 조건을 갖추고 있다.

Epichloro hydrin 고무와 다른 특수 고무화의 성능 비교 결과를 보면 표 8 과 같다.

표 8. 각종 특수고무와의 물성비교

		NBR	CR	IIR	EPR	ACM	CO ¹⁾	ECO ²⁾	ETER ³⁾
비 중		0.98	1.23	0.91	0.87	1.09	1.36	1.27	1.31
무우니 점도 ML ₁₊₄		40~100	40~100	40~80	40~80	40~60	45~75	50~110	60~90
인 장 강 도 (kg/cm ²)		250	250	200	200	170	180	200	200
신 장 율 (%)		500	500	500	500	300	350	350	350
최저 사용 온도 (°C)		-25	-30	-20	-30	-10	-15	-35	-35
최고 사용 온도 (°C)		110	100	140	140	170	140	120	130
내유체 적변화 율	ASTM No. 1 (%)	0	10	100	200 이상	0	0	0	0
	" No. 3 (%)	15~25	70	100 이상	200 이상	15~30	10~20	10~20	10~20
	" fuel B (%)	20~30	100 이상	200 이상	200 이상	30~50	~20	~30	~35
탄 성		C	A	C	B	D	D	A	A
마 모 성		B	B	C	C	D	D	D	D
내 오 존 성		D	B	A	A	A	A	A	A
가 스 불 투 과 성		B	B	A	C	C	A	B	B
내 산 성		C	B	B	B	C	B	B	B
내 알 카 리 성		B	B	B	B	C	C	C	C
내 수 성		A	A	A	A	C	B	C	B~C
체적 고무 저항 (Ω-cm)		10 ¹⁶	10 ¹²	10 ¹⁷	10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹

* 1) CO : Epichlorohydrin homopolymer

2) ECO : Epichlorohydrin · Ethylene oxide 공중합체

3) ETER : Epichlorohydrin · Ethylene oxide · Allylglycidyl ether 3원 공중합체

3. 1. 2 Epichlorohydrin 고무의 조성과 물성.

Ethylene oxide (이하 EO) 함량에 따른 물성변화를 보면 그림 17, 18, 19 및 20과 같다. 전술한 바와 같이 ECO는 내유 내한성의 balance가 가장 좋은 고무의 하나이며 이는 조성과 물성과의 관계에서도 나타난다. 공중합체중의 EO의 mol%가 증가됨에 따라 내유성은 그만큼 저하하지 않는데도 불구하고 저온특성과 반발탄성은 향상된

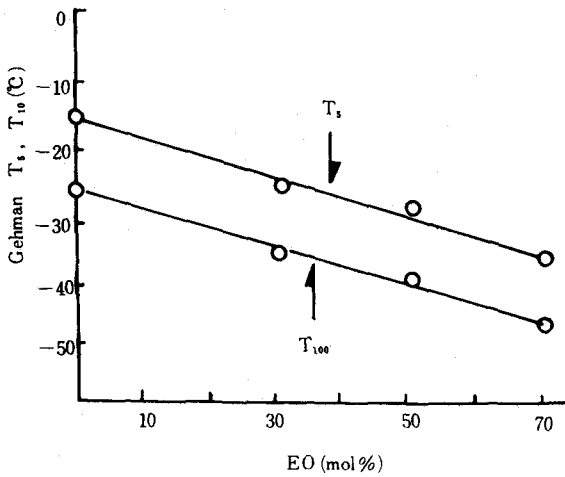


그림 17. 共重合体 組成과 Gehman 低温特性

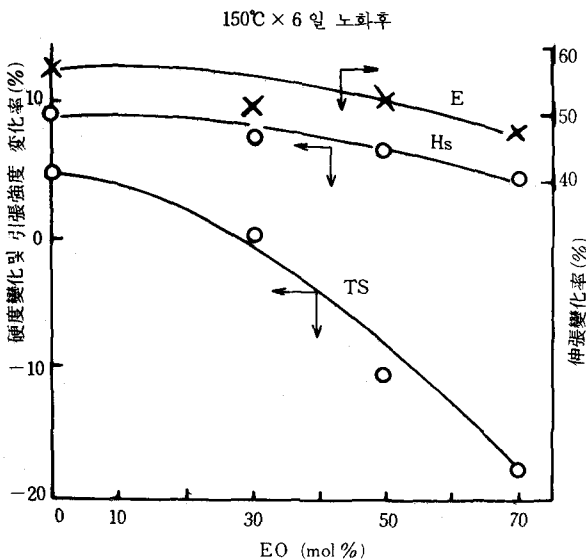


그림 18. 共重合体 組成과 내열성

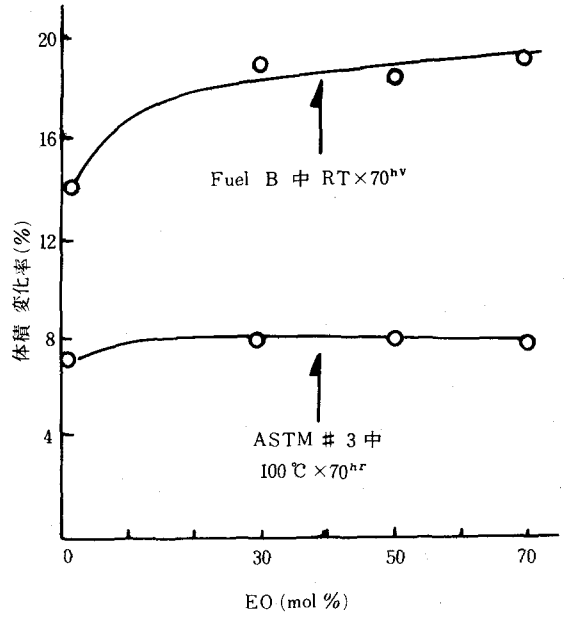


그림 19. 共重合体 組成과 油膨潤度

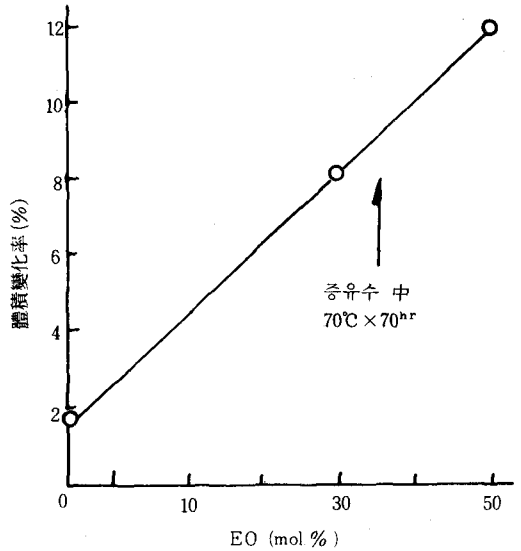


그림 20. 共重合体 組成과 耐水性

다. 한편 내열성과 내수성은 EO의 증가에 따라 悪化되는 것으로 보아 等mol 공중합체가 balance가 좋은 물성을 나타낸다. 당연한 일이지만 공중합체는 chloromethyl기에 기인한 耐가스 투과성

이나 耐炎性과 같은 특성의 저하는 면하기 어렵다.

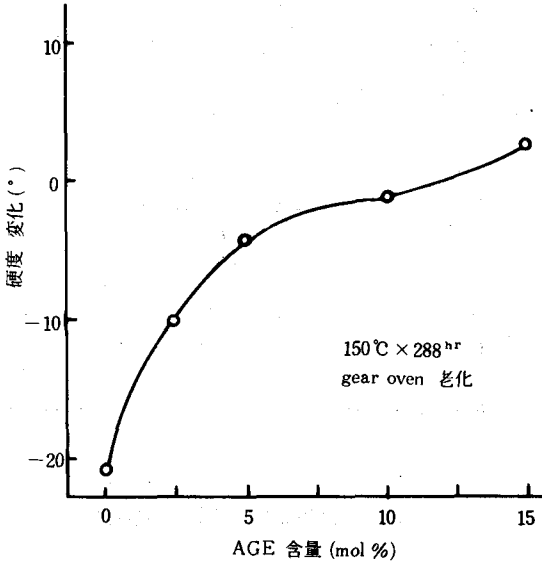
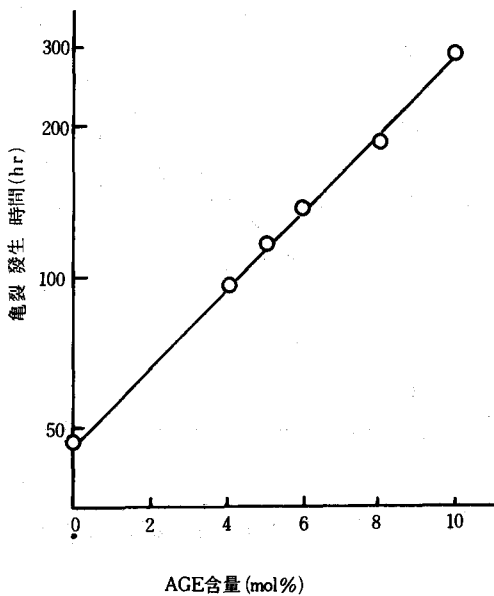


그림 21. AGE 含量과 耐熱性



老化條件 : Fuel D40°C × 48hr 침지후
100°C × 72hr 熱老化
오존시험조건 : 50ppm, 40°C, 30% 신장

그림 22. AGE 含量과 耐 ozone 性

다음에 CO, ECO는 2중 결합이 없으나 측쇄에 2중결합을 가진 allylglycidyl ether (이하 AGE)을 공중합한 내열개량형 polymer가 개발되어 있다.

ECO형 polymer에 AGE를공중합함에 따라 얻어진 ETER의 AGE 함량과 물성관계를 보면 그림21 및 그림22와 같다. AGE 함량이 증가함에 따라 연화열화가 억제되며 내오존성이 현저하게 향상된다.

여기에서 연화열화가 억제되는 것은 도입된 AGE의 측쇄의 2중 결합이 열노화에 의하여 절단된 主鎖片과 반응하여 새로운 ether 주쇄에의 공격을 할 수 없도록 함과 동시에 분자량의 저하를 방지하는 것에 의한것이라고 여겨진다.

2. Epichlorohydrin 고무의 노화성

3. 2.1 산소와 오존에 의한 열화

Epichlorohydrin 고무의 산화열화에 관하여 Adank, Goshorn은 그림 23에서 보는 바와 같이 자

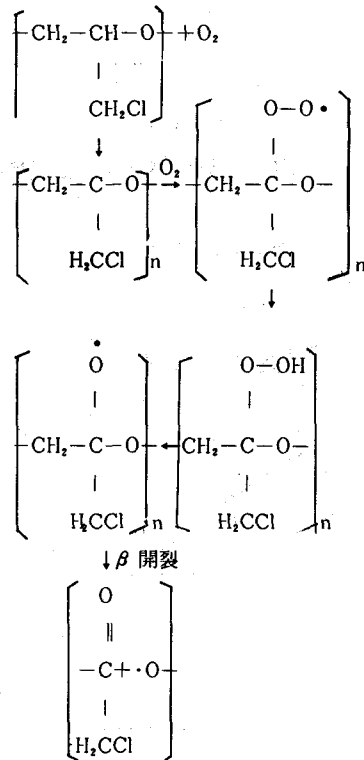


그림23. Epichlorohydrin고무의 자동산화 메카니즘

동산화 메카니즘을 고찰하였다. 또 中村, 森 등은 가열후의 分子切断數를 구한 결과 유기과산화물이 단시간에 CO의 분자를 절단하는 것을 확인하였다. 이와같은 결과에서 공기중에서 열에 의한 연화열화 및 강제적인 촉진시험에서의 오존에 의한 균열발생은 주쇄의 結合開裂을 수반하는 산화반응으로 여겨진다.

3. 2. 2 금속산화물에 의한 열화

고무에 충전되는 각종 배합제중의 분순물이나 가황에 필요한 酸受容體中の 금속산화물의 종류에 따라서는 현저하게 열화촉진 되는 것이 있다. 中村 등의 CO에 대한 각종 금속산화물의 분자 절단효과는 일반적으로 염화물 > 금속산화물 > 황화물 > stearate의 순으로 커지며 특히 염화물에서는 현저한 것으로 보고 되어 있다. 또 그 효과는 Zn, Fe, Sn, Cu 화합물에 대하여 현저하고 Cr, Al, Pb, 화합물에 의한 영향은 적다.

따라서 산수용체의 선택은 중요하며 Zn, Fe, Sn, 등의 불순물 혼입은 피하는 것이 좋다.

3. 2. 3 침지매체중에 함유된 극성·산화성 물질에 의한 열화

고무부품을 둘러싼 분위기매체 특히 윤활유에는 극성화합물이 첨가되어 있는 일이 많다. 시범적으로 No. 1 oil에 活性劑, 耐摩耗性, 極圧劑, 방청제를 첨가하여 ECO에의 영향을 검토한 결과 halogen化 탄화수소나 유기아연화합물이 현저하게 油中軟化를 촉진한다는 것이 알려져 있다.

또 최근에는 酸敗gasoline에 의한 epichlorohydrin 고무의 열화에 대하여도 보고된 바 있다. 가솔린의 산패에 의하여 발생한 과산화물에 의한 것으로 생각되며 산화열화의 한에일 것이다.

산패가솔린을 시험적으로 조정하는 방법으로서 자외선을 쬐이거나 과산화물을 가솔린에 첨가하는 방법이 제안되어 있다.

3. 배합제에 의한 내열성 개선

3. 3. 1 가황제의 선택

Epichlorohydrin 고무의 가황제로서 초기에 개

발된 polyamine이나 imidazole은 scorch가 빠르고 내열노화성이 떨어져서 실용되지 않고 있다. 다음에 amine/黃系 가황제가 개발 되었으나 내열노화성이 떨어진다. 그후 Hercules사에서 개발된 ethylene thiourea(2-mercap to imidazoline:이하EU)와 鉛화합물로 가황하면 뛰어난 내열노화성을 발휘하며 오늘날 실용적으로 채용되고 있다.

이와 같이 가황촉진제 EU는 가장 뛰어난 가공성과 가황물성을 가진 가황제로서 이용되고 있는데 근년 EU 및 鉛화합물의 독성이 문제시 되어 최근 2. 4. 6.- trimercapto-S-triazine (이하F)이 개발되었다. 酸受容體로서 MgO와 CaCO₃를 병용하므로서 EU/鉛화합물 가황제와 비슷한 성능을 나타낸다.

EU/鉛화합물가황제와 F/MgO/CaCO₃가황제의 표준적인 배합의 예를 들면 표 9와 같다. EU/鉛화합물가황제에서는 일반적으로 CO와 ECO에는 가황속도에 차이가 없으나 F/MgO/CaCO₃가황제에서는 ECO는 CO에 비하여 가황이 현저하게 빠르다. 따라서 일반적으로 ECO에는 N-(cyclohexylthio)phthalimide를 지연제로서 필요로 하는 한편 CO에는 활성제가 필요하게 된다.

EU 가황제와 F가황제의 성능을 비교하면 표 10과 같다. 또 내열노화성, 압축영구줄음성, 저장안정성에 대하여 표 9와 같은 표준배합으로 양가황제를 비교하면 그림 24, 25 및 26과 같다. F가황제는 내수성의 저하나 ECO 배합물에서의 저장안정성이 약간 떨어지는 것을 현저하게 연화열화를 억제하며 이 고무의 큰 문제점으로 지적되고 있는 금형 오염저항성도 개선되고 저압축영구줄음 가황물을 얻을 수 있는 새로운 가황제로서 채택되고 있다.

3. 3. 2 酸受容體의 선택

가황촉진제 EU에 의한 가황반응 메카니즘은 그림 27과 같은 것으로 생각되며 산수용체로서는 주기율 II, IV족 금속의 산화물, 탄산염, 칼본산염, 인산염 등을 들수 있으며 가황속도, 내열노화성, 압축영구줄음율의 balance에서 鉛화합물 특히 鉛丹이 가장 적합한 산수용체이다.

한편 가황제 F에 의한 가황반응 메카니즘은

그림 27과 같은 것으로 생각되며 MgO/CaCO₃의 조합이 가장 적합하다.

표 9. 표준배합

		F/MgO/CaCO ₃ 가황계		EU/Pb ₃ O ₄ 가황계	
CO	100	ECO 및 ETER	100	CO, ECO, ETER	100
스테아르 산	2	스테아르 산	2	스테아르산	2
FEF black	40	FEF black	40	FEF black	40
MgO	3	MgO	3	Pb ₃ O ₄	5
Ca CO ₃	3	CaCO ₃	5	가황제 EU	1.2
가황제 F	0.9	가황제 F	0.9	노방제 NBC	1.0
가황촉진제 D	0.3	Santogard PVI	1.0		
노화방지제 NBC	1.0	노방제 NBC	1.0		

표 10. ECO에 대한 2, 4, 6-trimercapto-S-triazine (F) 가황계의 특성

		EU/Pb ₃ O ₄ *1	F/MgO/CaCO ₃ **	
Oscillating desk rheometer 160°C	T _s (min)	1.8	3.3	
	T _{ss} (min)	30.5	35.4	
	Vmax (kg-cm)	35	35	
금형 오염 평가점 **		2	0	
물 성 (성형조건 1차: 160°C × 30 ^{min} 2차: 150°C × 4 ^{hr})	인장강도 (kg/cm ²)	202	132	
	신 장 율 (%)	250	350	
	경 도	74	70	
압축 영구 줄임율 (%) 135°C × 70 ^{hr}		38	26	
공기가열노화시험	135°C × 6d	인장강도 변화율 (%)	-16	-6
		신장율 변화율 (%)	-16	-37
		경 도 변 화	-1	+2
	150°C × 6d	인장강도 변화율 (%)	-93	-37
		신장율 변화율 (%)	-44	-51
		경 도 변 화	-19	0
내유시험 No.3 oil 150°C × 3 ^d	인장강도 변화율 (%)	-29	-10	
	신장율 변화율 (%)	-20	-17	
	경 도 변 화	-10	-7	
	체적변화율 (%)	+16	+15	

기본배합 : Herclor C-110 : 100
 스테아르산 : 1
 FEF black : 40
 Dibutyldithiocarbamate 산니켈 : 1

* 1 : 기본배합 + (촉) EU : 1.2, 연단 : 7

* 2 : 기본배합 + (촉) F : 1.2, MgO : 3, CaCO₃ : 5,
 N-(cyclohexylthio) phthalimide : 1.0

* 3 : SUS 재질의 금형으로 160°C × 20min의 가황을 10회 반복한 다음 새로운 미가황 생지를 사용.
 평가점 0 : 오염없음
 2 : 약간의 오염

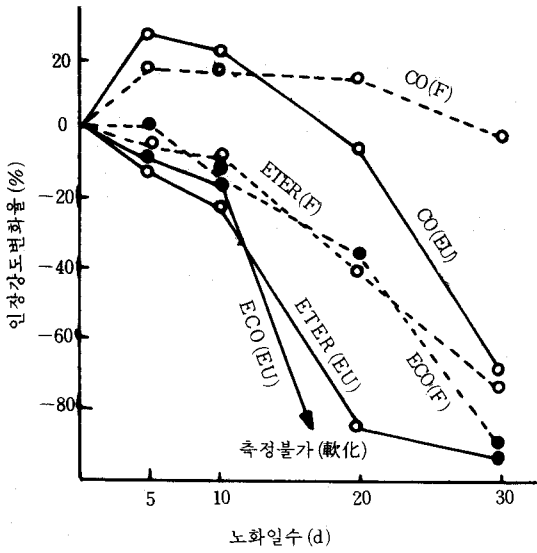


그림 24. 내열노화성

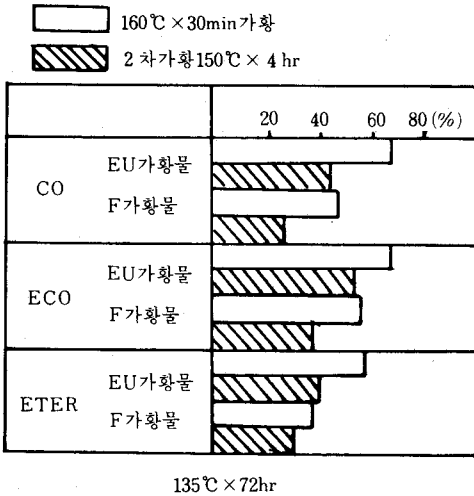


그림 25. 압축영구줄임율

3.3.3. 노화방지제의 선택

이 고무의 각종 노화방지제에 의한 내열노화성의 보고에 의하면 2-mercaptobenzimidazole (이하 MBI) 및 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline 중합물 (이하 TMDQ)에 연화억제 효과가 있다고 한다. 또 NBR의 내오존성에 효과가 있는 amine계 노화방지제는 이 고무의 오존열화를 촉진하기 때문에 피하는 것이 좋다. Dibutyl-

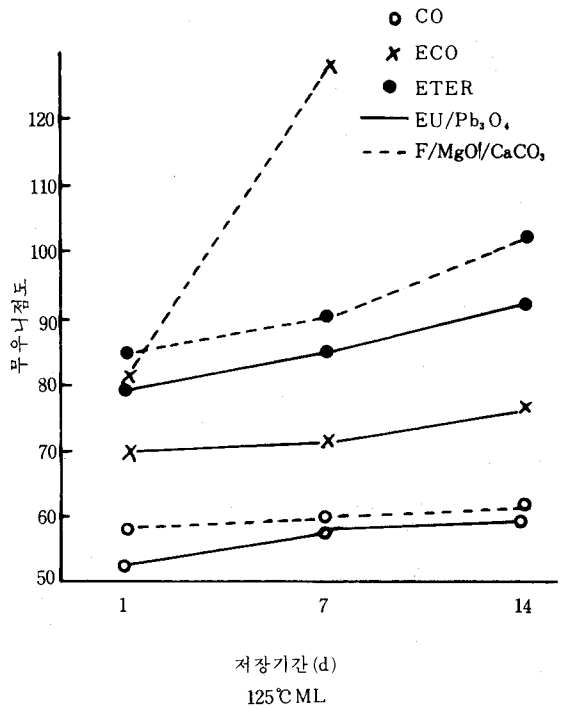


그림 26. 배합물의 저장안정성

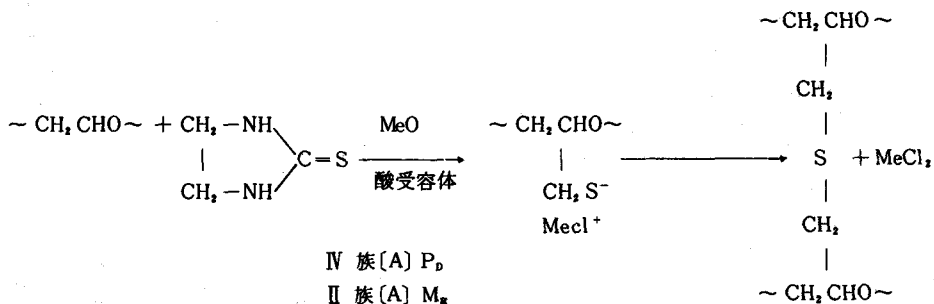
dithiocarbamate 산니켈 (이하 NiDBC) 이나 MBI는 내오존성에 효과가 있으나 MBI는 열노화후의 신장율의 저하, NiDBC는 blooming 때문에 많이 첨가할 수가 없다. 따라서 연화, 열화, 오존열화의 대책으로서는 NiDBC와 MBI를 소량씩 첨가하고 TMDQ를 소량 병용하는 방법이 적합하다.

한편 AGE를 공중합한 개량형 폴리머는 연화보다 오히려 경화형 열화를 나타내며 MBI를 첨가하면 열노화후에 신장율의 저하나 정도의 상승이 현저하여 좋지않다. 따라서 NiDBC를 blooming 하지 않을 정도로 첨가하는 것이 가장 적합하다고 생각된다.

3.3.4. 안정제의 선택

Epichlorohydrin 고무에 소량의 dithiocarbamate 산니켈과 2염기성산을 첨가하면 내열노화성에 현저한 효과가 있다고 보고되어 있는데 압축영구줄임율이 커지고 금형 오염도 나빠지는 경향이 있으므로 실용하는데는 주의할 필요가 있다.

① Ethylene thiourea - 間接的 bisalkyl 化反應



② Triadine (F) - thiolate anion 求核 置換反應

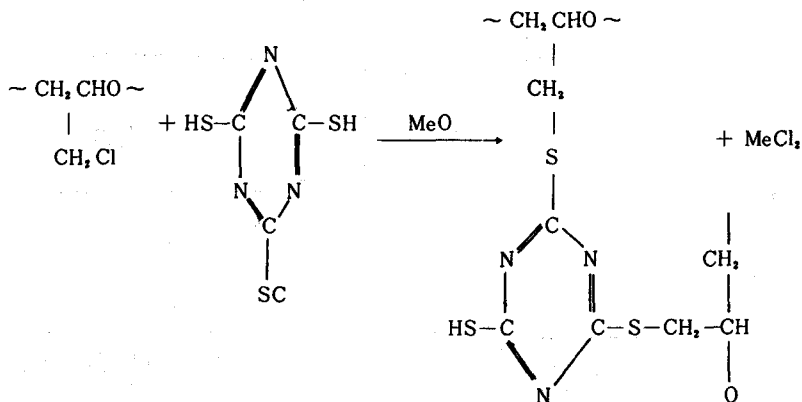


그림 27. Epichlorohydrine 고무의 가황 모델

3.3.5 충전제의 선택

내열노화성에는 carbon black이 뛰어나며 粒子徑이나 충전량은 내열노화성에 영향을 미치지 않는다. 또 카아본블랙에 소량의 silica와 CaCO₃를 병용하므로써 연화열화를 억제하는 것도 가능하다.

3.3.6 가공조제의 선택

滑劑로서는 스테아르산을 사용하는 것이 무난하며 활제의 불순물중에 내열노화성을 나쁘게 하는 Zn 화합물 등이 혼입하지 않도록 주의할 필요가 있다.

가공성을 개선하기 위한 가소제는 일반적인것을 사용하면 되는데 휘산성인 저분자량 가소제는 열노화후의 변화가 크므로 많이 첨가하는 것이 좋지 않다. 또 epoxy유도체계 가소제는 가황도를 저하시키므로 사용할 수 없다.

이상 내열노화성을 중심으로 배합제에 의한 개

질효과를 기술하였으나 사용하는 epichlorohydrin 고무 및 가황제의 선택에 따라 적합한 배합제도 달리기 때문에 배합제의 선택에는 특별한 고려가 필요하다.

3.4 Polymer blend에 의한 내열성 개선

3.4.1 Nitrile고무와의 blend

Epi chlorohydrin고무와 NBR의 blend는 두 고무의 저황기구가 다르며 blend相의 가황조정이 곤란하다. 또한 非相溶系이며 가황물의 강도특성이나 열노화후의 신장율의 저하가 나타나는 등 본질적으로 내열성개선은 기대하기 어렵다. 또 NBR相을 非加黃으로 하여 유기충전제로 간주한 blend법은 이 고무의 연화열화억제에는 효과가 있으나 NBR의 분산을 고려하면 품질에 대한 보증은 할 수 없다.

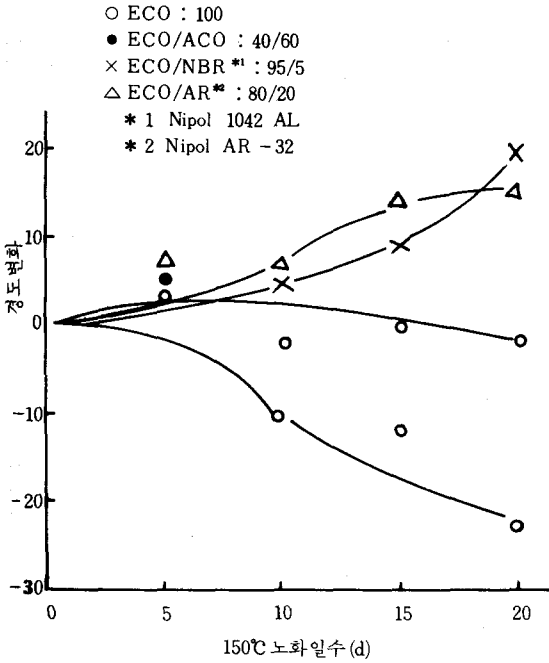


그림 28. Polymer blend에 따른 軟化劣化改善效果

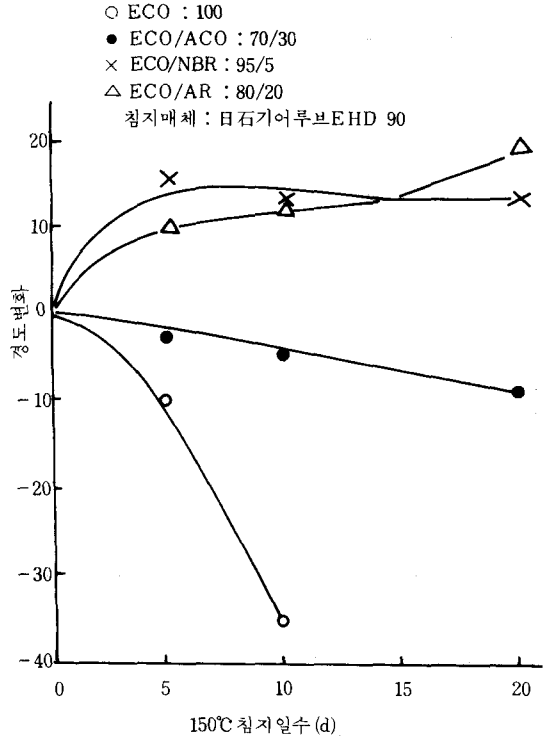


그림 29. Polymer blend에 따른 耐熱油軟化性の 改良

그림 28의 배합

Polymer	100
스테아르산	1.5
FEF black	40
노방 TMDQ	1.0
노방 NDBC	1.0
鉛 丹	7
축진제 EU	1.2

1 차 : 155°C × 30 min
2 차 : 150°C × 40 hr 가황물

그림 29의 배합

Polymer	100
스테아르산	2
FEF black	40
노방 NDBC	1.5
노방 TMDQ	0.5
鉛 丹	7
축진제 EU	1.2

1 차 155°C × 30 min
2 차 150°C × 4hr 가황물

3.4.2 Acryl고무와의 blend

에피클로로히드린고무와 아크릴고무의 blend는 내열노화성의 개선이나 윤활유에서의 연화열화억제에는 뚜렷한 효과를 발휘하며 실용적인 면에서도 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 내가솔린성이 떨어지며 兩相의 가황도 조정이 곤란하게 되어 압축영구줄임율이 저하하는 결함이 있다.

3.4.3 불포화에폭시드 공중합 epichlorohydrin 고무와의 blend

에피클로로히드린고무와 다른고무의 blend에서는 相溶性이나 공가황에 있어서 곤란한 문제

도 많으나 완전 相溶系이고 측쇄에 불포화결합을 가진 ACO나 ETER은 바람직한 blend재료이며 다른 고무와의 blend보다 뛰어나게 효과를 발휘한다. ECO/ACO blend의 열공기중 연화열화억제 효과를 보면 그림 28과 같고 윤활유에서의 연화억제 효과를 보면 그림 29와 같다. NBR이나 아크릴고무에 비하여 ACO blend는 열공기나 가열윤활유중에서 적당한 경도를 유지하는데 효과가 있는 방법으로서 실용화되고 있다.

또한 시험적으로 얻어진 ECH-EO-AGE 3

표 11. Epychlorohydrin - Ethylene oxide - Allylglycidylether 3 원 공중합체의 특성

		ECO	ECO/ACO (60/40)	3 원공중합체**
물 성	인장강도 (kg/cm ²)	101	111	113
	신장율 (%)	260	200	200
	경도	76	78	74
압축 영구 줄임율 (%) 120 °C × 72 hr		32	31 31	29
충격 취화 온도 (°C)		-43	-40	-42
공기 가열 노화시험 150 °C × 3 d 후	인장강도 변화율 (%)	-10	-6	-10
	신장율 변화율 (%)	-58	-58 -60	-65
	경도 변화	+7	+7	+10
동적 오존시험** 40 °C · 50 ppm 30% 신장	48 hr 후	NC	NC	NC
	72 hr 후	A-1	NC	NC
	96 hr 후	B-2	NC	NC
	192 hr 후	Cut	A-1	NC
모델 산패 가속된 침지시험** (40 °C × 168 hr 침지) 월레스 마이크로 경도계로 측정된 경도의 변화		-24	-15	-11

- * 1. Epychlorohydrin - ethylene oxide - allylglycidyl ether 공중합 mol 비 : 65 : 30 : 5
- * 2. Fuel C 中 40 °C × 48 g hr 침지후 8 시간 진공조건한 가황물
- * 3. Fuel B 에 라우로일 퍼옥사이드 1.0 중량% 용해하여 조제한것.

표 12. 3 원 공중합체 및 blend 가황물의 특성

		ECO	ECO/ETER (40/60)	ETER	
물 성	인장강도 (kg/cm ²)	123	133	138	
	신장율 (%)	420	280	230	
	경도	69	68	68	
압축 영구 줄임율 (%) 135 °C × 70 hr		34	34	31	
Gehman torsion 시험	T ₁₀ (°C)	-35	-34	-33	
	T ₁₀₀ (°C)	-41	-40	-40	
공기 가열 노화시험	150 °C × 3 d 후	인장강도 변화율 (%)	-8	-7	-12
		신장율 변화율 (%)	-38	-43	-35
		경도 변화	-2	+2	+3
150 °C × 7 d 후	인장강도 변화율 (%)	-55	-34	-36	
	신장율 변화율 (%)	-48	-61	-61	
	경도 변화	-9	+4	+5	
연료유 C 침지 시험 (40 °C × 48 hr)	체적 변화율 (%)	+40	+47	+50	
	인장강도 변화율 (%)	-37	-44	-49	
	신장율 변화율 (%)	-50	-46	-52	
오존 노화 시험 50 °C, 80pphm, 40% 신장	48 hr 후	NC	NC	NC	
	96 hr 후	NC	NC	NC	
	168 hr 후	B-2	NC	NC	
	432 hr 후	절단	NC	NC	

표 11의 배합

Polymer	100
스판 #60	3
MgO	3
CaCO ₃	5
FEF black	30
SRF black	40
가상제 TP-95	15
(축) 2, 4, 6-trimercapto-S-triazine	1.2
(노) NiDBC	1.0
(노) TMDQ	0.5
(노) MBI	0.5
(지) Santogard PVI	1.0
ECO : Herclor C-110	
ACO : Gechron 1100	

가황조건

- 1 차 : 155°C × 30min
- 2 차 : 150°C × 4hr

표 12의 배합

Polymer	100
스테아르산	2
MgO	1.5
CaCO ₃	5
FEF black	40
(축) F	0.9
(노) NiDBC	1
Santogard PVI	1
ECO : Herclor C-110	
ETRR : Gechron 3100	
가황조건	
1 차 : 155°C × 30 min	
2 차 : 150°C × 4hr	

원공중합체의 성능을 보면 표 11과 같으며 ECO/ACO blend계와 같은 효과를 발휘하고 있다.

그후 내열노화성, 내오존성, 내한성 등을 고려한 3원공중합체가 개발되어 용도에 따른 필요한 특성에 따라 ECO와 blend 되어 널리 이용되고 있다.

ECO와의 blend 결과를 보면 표 12와 같으며 ECO의 내한성을 저하시키는 일 없이 내열노화성이나 내오존성이 개선되고 내수성과 저장안정성도 향상되므로서 앞으로 기대되는 바이다.

이상 polymer blend에 의한 개질효과에 대하여

소개하였으나 에피클로로히드린 고무도 니트릴 고무 등 다른 특수고무와 마찬가지로 다른 특수고무와 특성을 희생시키지 않고 내열성을 개선하는 것은 곤란하다. 따라서 응용할 때에는 사용되는 환경을 정확하게 파악하고 내유, 내한, 내열성 등의 목표를 설정한 다음 거기에 따라 p-polymer를 선정하고 배합제의 선택으로 진행하는 것이 가장 적합할 것이다.

4. 결 언

이상에서 NBR과 에피클로로히드린 고무의 내열성과 배합에 대하여 소개하였으며 특히 에피클로로히드린고무에 있어서는 최근 개발된 내열개량형 폴리머 및 신규 가상제를 중심으로 내열성 개선에 대하여 소개하였다.

고무부품에 대한 사용조건의 가혹화 그리고 각 산업에서의 내열 내유를 비롯한 내구성 향상을 위한 요구가 앞으로 점점 더 심해질 것으로 믿어진다.

여기에 대처하기 위하여는 폴리머의 제조업체를 비롯하여 부자재의 제조업체는 물론 가공업체에 이르기까지 각기 연구개발에 힘써야 할뿐 아니라 보다 긴밀한 협력관계를 유지하여 각 분야에서 요구하는 폴리머의 설계와 배합 설계가 기대되는 바이다.

참 고 문 헌

- 1). 小谷悌三 등 : 日ゴム協會誌, 53, 350 (1980)
- 2). 前田明夫 : 日ゴム協會誌, 53, 341 (1980)
- 3). J. R. Dunn : *Rubber Chem Tech.*, 51, 389 (1978)
- 4). 山下普三 : 日ゴム協會誌., 42, 661 (1969)
- 5). 近藤曉夫 : *ポリマ-の友.*, 15, 533 (1978)
- 6). 稲上昌秋 등 : 日ゴム協會誌., 51, 280 (1978)
- 7). G. Walter : *Rubber Chem. Tech.*, 49, 778 (1976)