

## 高飽和 니트릴고무(HSN) —自動車部品을 中心으로—

李 仁 圭 譯

### 1. 序 論

1984年 日本의 Nippon Zeon (株)에서는 高飽和 니트릴고무(Highly Saturated Nitrile Rubber), 이른바 Zetpol 이라 부르는 합성고무를 개발하여商品化한 바 있다. 이는 이미 發表된 바와 같이, HSN의 耐燃料性과 耐油性은 NBR과 類似하고 耐熱性은 EPDM과 類似하다는 내용이었는데 이외에도 油田에서 使用되는 고무부품들은 黃化水素와 아민等에 對한 抵抗性이 良好할 뿐 아니라 自動車에 사용하는 潤滑油의 添加劑나 酸敗燃料에도 抵抗성이 良好한 것이다.<sup>1,2,3,4)</sup>

이 報告書는 自動車의 主要部品인 Timing belt에 關한 것으로서 이 Timing belt는 自動車엔진의

譯者註： 이 내용은 1985年 10月1 ~ 4日에 開催된 美國化學會 고무分科委員會 第128次 總會에서 發表된 것으로서 時間의으로 뒤늦은 느낌도 없지 않으나 自動車部品의 現代化 또는 高級化의 段階에 와있음을 감안하여 紹介기로 하였다.

여기에 報告된 配合 data는 model로 定한 것으로 現時點에서 볼 때 讀者的 眼目에 따라 더욱 性能을 改良할 수 있음을勿論이다.

本稿를 翻譯재 할 수 있도록 許諾한 다음 네분에게 感謝의 意을 表해 둔다.

橋本欣郎(\*), 尾山元文(\*\*), 渡邊 昇(\*\*), 戸谷義弘(\*\*).

\* : Nippon Zeon of America, Inc.

\*\* : Nippon Zeon Co., Ltd.

美進通商株式會社

캡軸 全體를 움직여 주고 있기 때문에 騒音이 적고 무게가 가벼워야 하므로 고무로된 Timing belt가 從前의 金屬체인 대신에 使用되고 있다.

近來에는 自動車엔진 部位의 溫度가 從前에 比하여 높아지고 있는 傾向인데 그 理由는 前置엔진 前輪驅動形(Front engine, front drive=FF)의 自動車生産이 擴大되어 가고 있고 디자인 亦是 空氣力學의으로 改善되어서 엔진部位의 空氣순환량을 減少시켜 주기 때문에, 또한 高性能 엔진의 使用이 늘어가고 새로운 裝置들이 附着되기 때문이다<sup>5)</sup>. 이로 因하여, Timing belt를 為始하여 모든 고무製品은 耐熱性 改良을 위한 品質 設計를 다시 하지 않으면 안되게 되었다. 따라서 Timing belt의 品質改良은 Maintenance free(無整備), 壽命의 長期化 要求로 더욱 時急한 問題로 台頭된 것이다.

補強유리 纖維와 Polyamide 纖維로 쌓여진 클로로프렌 매트릭스로 構成된 Timing belt는 두 가지의 重要한 脆弱點이 있다. 그 하나는 Timing belt의 表面에 생기는 龜裂인데 이는 熱老化後에 오는 고무의 伸張率 減少이고 두번째는 톱니의 磨耗인데 이에 따라 纖維의 動的疲勞, 热老化로 因한 物性의 低下 및 톱니形態의 變化에 따른 不完全한 맞물림이 誘發된다는 點이다. 近來 使用되는 新形 엔진은 回轉數가 높고 高出力を 위한 캠 샤프트(DOHC)수가 많아져 있기 때문에 動力傳達을 하는 Timing belt의 性能도 越等하지 않으면 안될 것이다.

이 報告書에서는 Timing belt의 主要 物性에 對

하여 論하고 그 主要 對象이 되는 Polymer 들 卽 HSN, CR, CSM 을 서로 比較 檢討코자 하였다.

## II. Timing belt에 必要한 고무物性

Fig. 1에 보인 것처럼 Timing belt의 전형적인構構는 다음과 같이 4個部分으로 構成되어 있는데 同期回轉하도록 sporcket에 맞물려지는 천(主로 Nylon)으로 쌓여진 고무톱니部分, 코오드를 保護하여 주는 커버部分, 그리고 벨트의 屈曲性을 위하여 코오드와 톱니사이에 있는 얇은 고무層으로 되어 있다.

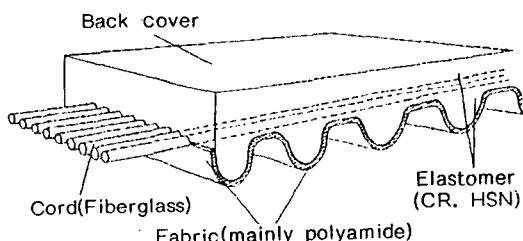


Fig. 1. Structure fo timing belt

Table 1의 “品質機能展開表”는 自動車產業에 쓰이는 Timing belt 가 提示한 基本的 仕様과 고무特性과의 關係를 簡單하게 說明하고 있다.

이 圖表에 나타난一般的 要求事項은 自動車用 고무部品에 쓰일 合成고무나 고무配合의 開發을 為한 根據를 提供하여 준다.

첫째 條件인 高性能 動力傳達性能을 위하여는 스프로켓과 벨트의 回轉時差를 最少로 줄여야 하므로 톱니의 變形 또는 扁向을 防止하거나 最少限으로 줄이기 위하여 必須의으로 톱니의 强韌度가 높아야 한다. 이 强韌度는 硬度와 引張應力뿐만 아니라 動的複素彈性率과도 關係가 있는데 이는 톱니가 作動時 實際로 振動을 하기 때문이다.

다음 둘째 要求條件인 强韌性은 어느 溫度에서 나게 機能을 發揮해야 하기 때문에 높은 硬度, 引張應力 및 動的複素彈性率이 要求되면서 同時에 이들 性能의 溫度 依存성이 작아야만 높은 動力傳達이 可能한 것이다.

세번째로 커버고무의 低龜裂成長速度는 热, 오존, 및 合成고무의 耐龜裂性과 關聯되어 있고 톱니의 破損은 纖維의 疲勞, 톱니의 變形, 고무와 纖維 및 코오드間의 接着力에 關聯關係가 있는 것으로 纖維의 疲勞를 防止하려면 變形을 最少로 해주는 것이 重要

Table 1. Quality function deployment table

<u>Key quality requirement</u>	<u>Elastomer characteristics</u>
1. High transmission power 11. Less deflection of the teeth	111. Dynamic complex modulus 112. Hardness
2. Wider operating temperature 21. Rigidity at high temperature 22. Flexibility at low temperature	122. Temperature dependence of hardness 212. Temperature dependence of modulus 221. Brittleness temperature
3. Longer life 31. Slower rate of crack growth of back cover 32. Less breakage of teeth	311. Heat resistance 312. Ozone resistance 313. Flex crack resistance 321. Hardness 322. Dynamic complex modulus 323. Dynamic permanent set 324. Oil resistance

하므로 고무톱니가 强靱해야 할 것이다. CR로 만든 벨트톱니의 強度는 短時間 热老化에서 最高值에 이르는 것으로 이 報告에서 볼 수 있을 것이다. 톱니의 變形은 一次的으로는 動的壓縮에 依하여 일어나며 벨트에 뛰긴 기름에 依한 體積變化에도 어느程度 基因하게 된다.

Timing belt에 미치는 接着力의 영향은 두말할 필요 없이 매우 크지만 여기서는 言及하지 않기로 한다.

### III. 實驗

#### III-1 合成고무

##### A. HSN의 概要

Table 2와 같이 4品種이 現在 市販되고 있는데 品種番號의 앞의 두자리는 Acrylonitrile 含量을 나타낸다.

Table 2. Polymer properties of HSN

	HSN 1010	HSN 1020	HSN 2010	HSN 2020
Acrylonitrile content (%)	45	45	37	37
Mooney viscosity ML 1+4, 100°C.	85	80	85	80
Specific gravity (gr/cc)	1.00	1.00	0.98	0.98
Degree of unsaturation*	12	25	14	28
Glass transition Temperature (°C)**	-26	-26	-32	-33

\* Iodine value (g/100gr)

\*\* Differential scanning calorimeter

Table 3. Chemical structure of elastomer

Elastomer	Chemical structure	Specific gravity (g/cc)	Mooney viscosity ML-4
HSN	$\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}}{\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{---}}})_m\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\text{CH}=\text{CH---CH}_2)_n\text{---}$	0.98	80
CR	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{C}=\text{CH---CH}_2}{\underset{\text{Cl}}{\text{---}}})_n\text{---}$	1.23	50
CSM	$\text{---}[(\text{CH}_2)_3\text{---}\text{CH---}(\text{CH}_2)_3]_{12}\text{---}\overset{\text{CH}}{\underset{\text{SO}_2\text{Cl}}{\text{---}}}\text{---}]_{17}\text{---}$	1.18	55

Table 3은 Polymer의 化學構造와 3種類 合成고무의 特性을 簡單히 나타내고 있는데 Zetpol 2020 (HSN)은 黃加黃 할 수 있고 耐油性과 耐寒性의 均衡이 좋으며, Neoprene GRT는 良好한 物性과 低溫性이 있고, Hypalon 40(CSM)亦是 耐熱性이 良好한 關係로 選擇하여 比較하게 되었다.

### C. 試驗配合

Table 4는 이 試驗에서 다룬 HSN, CR, 및 CSM의 配合과 加黃狀態이다. 이 配合고무들의 硬度는 實際 Timing belt의 硬度에 가까운 Shore A  $70 \pm 2$ 에 맞춘 것이다.

Table 4. Formulations and cure conditions

	HSN	CR	CSM
Zetpol' 2020	100	-	-
Neoprene GRT	-	100	-
Hypalon 40	-	-	100
Zinc oxide	5	2	-
Magnesium oxide	-	7	-
Lead monoxide	-	-	27.8
Stearic acid	1	0.5	-
N-770 (SRF)	40	60	25
Thiokol TP-95	5	-	-
DOP	-	-	5
Sulfur	0.5	-	-
TMTD	1.5	-	-
MBT	0.5	-	-
MBTS	-	0.75	0.5
DPTT	-	-	2.0
TMDQ	1	-	-
IPPD	1	-	-
PNA	-	2	-
Total	155.5	172.25	160.3
Cure conditions			
Temperature (°C)	160	150	150
Time (min.)	20	20	30

### III—2 試驗方法

緩和모듈러스, 動的疲勞, 動的複素彈性率 및  $\tan \delta$ 를 除外하고는 日本工業標準 JIS K 6301 (ASTM과 類似함)에 따랐다.

여기서 緩和모듈러스(Mr—25)란 25% 伸張狀態에서 60분간 維持시킨 後의 引張應力이고, 動的耐疲勞性은 25°C와 120°C에서 DeMattia 屈曲試驗器로 最少 56mm~最高 76mm Stroke로 試驗하여 最初의 龜裂이 發生한 때의 Cycle 數로 하였다. 動的複素彈性率과  $\tan \delta$ 는 粘彈性 spectrometer(이 외 모토 제작소제)로 測定하였는데 試片의 크기는 두께 2mm, 나비 4mm, 길이 30mm이고 試驗條件은 -40°C에서 +150°C까지, 伸張率 15%±2%, 周波數는 100Hz로 하였다.

이 외에 Goodrich flexometer로는 最初溫度 60°, 80°, 100° 및 120°C에서 動的特性을 測定하였고 試驗條件은 Stroke 0.175%, 荷重 25파운드, 回轉數 1800RPM으로 하여 25分間 이었다.

## IV. 結果와 評價

### IV—1 硬度와 引張應力

Table 5는 25°C에서 측정한 HSN, CR 및 CSM의 最初物性이고 Fig. 2는 온도 25~140°C 사이에서 硬度의 溫度依存性을 보이는데 圖表에서 보는 바와 같아 HSN과 CR은 모두 安定되어 있어서 試驗溫度範圍에서는 動力傳達이 良好할 것으로 期待되나 CSM은 溫度가 上昇함에 따라 硬度가 내려감을 알 수 있다.

Fig. 3은 HCN, CR, CSM의 溫度를 25~140°C

Table 5. Original properties

	Properties	Elastomer		
		HSN	CR	CSM
Hardness, Shore A	70	70	68	
100% Modulus (MPa)	2.3	2.8	2.0	
200% Modulus (MPa)	5.4	7.3	5.6	
300% Modulus (MPa)	9.4	12.3	11.8	
Tensile strength (MPa)	26.6	20.1	24.3	
Elongation (%)	510	510	500	

까지 주었을 때 그 온도와 25% 引張應力의 관계를 나타내는데 세 가지 모두 安定되어 있음을 볼 수 있다.

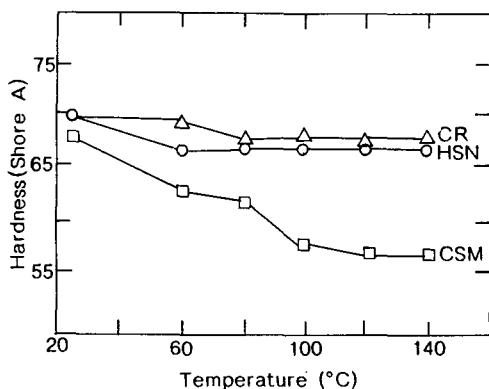


Fig. 2. Hardness vs temperature

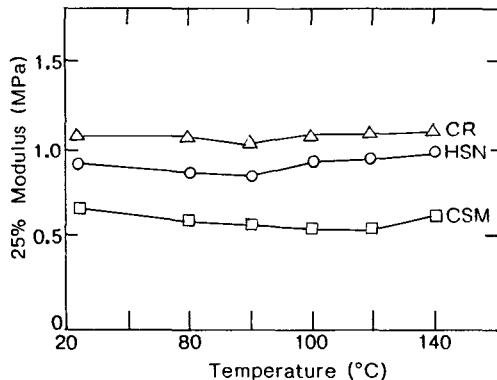


Fig. 3. 25% Modulus vs temperature

Fig. 4는 溫度와 100%引張應力의 關係圖인데 HSN의 M-100만이 溫度가 올라 갈수록 上昇하는 것을 볼 수 있다. 카아본블랙을 配合한 고무의 引張應力의 溫度依存性은 通常의으로 低伸張率에서는 낮고 高伸張率에서는 높다고 할 수 있으며 또한 카아본블랙을 많이 配合할 수록 그리고 補強性이 큰 것 일수록 높다고 할 수 있다. 이러한 現象은 高伸張과 高溫에서는 고무—카아본블랙間의 結合이 減少하기 때문에 일어나는 것이라 할 수 있다.

Fig. 5는 緩和引張應力(Mr-25)과 溫度의 關係인

데 HSN의 緩和引張應力은 이 實驗溫度範圍에서若干의 上昇을 보이지만 CR과 CSM의 경우는 溫度上昇에 따라 低下하고 있다. 이것은 HSN과 카아본블랙 사이의 親和力이, 다른 두 合成고무 보다도 이 測定溫度範圍에서는 더 安定한 것으로 推測된다.

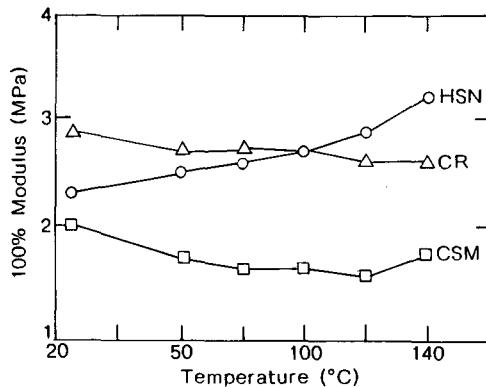


Fig. 4. 100% Modulus vs temperature

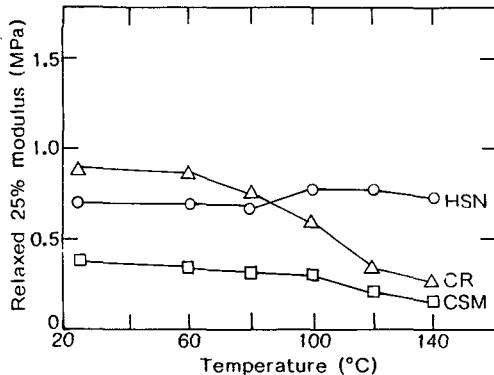


Fig. 5. Relaxed 25% modulus vs temperature

#### IV—2 動的複素彈性率과 $\tan \delta$

Fig. 6은 -60~150°C까지의 動的複素彈性率과  $\tan \delta$ 를 나타낸 것으로 HSN의  $E^*$ 는 0~150°C까지 매우 平坦하여서 톱니의 變形에 별로 支障이 없고 벨트의 動力傳達이 良好하나 CR의  $E^*$ 는 0~40°C의 溫度範圍에서 HSN보다 低下되며 CSM은 20~150°C에 걸쳐서 緩慢하게 下降하고 있

다. CSM의  $\tan \delta$ 는 다른 두 고무들 보다 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 CSM의 發熱性이 큰 性質과 關係되는 것으로 後에 言及 하도록 한다. CR의  $\tan \delta$ 가 130°C 近處에서 頂點이 나타나는 現象은 그 理由가 分明치 않다.

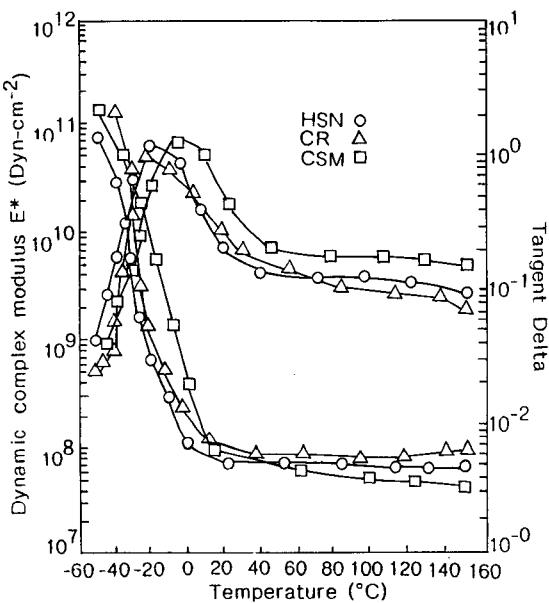


Fig. 6. Dynamic complex modulus  $R^*$ (Dyn-cm<sup>2</sup>)

#### IV—3 低溫物性

Fig. 7은 120°C에서 空氣加熱老化前과 後의 HSN, CR, CSM의 脆化點을 表示하고 있다. 여기서는 HSN의 脆化點이 가장 낮으며, 空氣加熱老化後에도 變化가 없어 低溫物性도 卓越함을 보여 준다.

#### IV—4 耐熱性

黃加黃된 HSN은 126°C에서 1000時間 老化시킨 後에도 그 彈力性을 維持한다는 事實은 이미 말한 바 있다(2).

Fig. 8과 9는 120°C에서 168時間 老化시킨 後의 伸張率과 100% 引張應力を 나타내었는데 HSN과 CSM이 CR보다 變化가 작은 것을 알 수 있다.

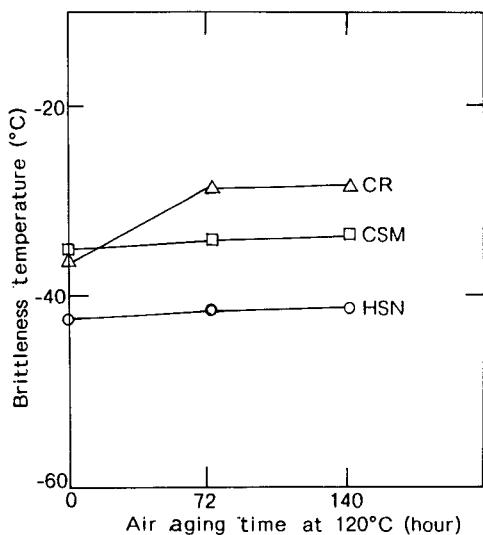


Fig. 7. Brittleness temperature before and after air aging

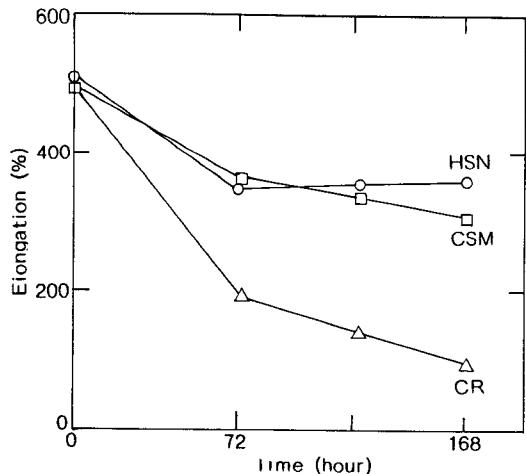


Fig. 8. Air aging at 120°C

#### IV—5 耐오존性

Fig. 10은 HSN과 CR의 動的 耐오존性으로서 오존濃度가 50, 80 및 150pphm, 伸張率 0, 12, 20%, 溫度 40°C에서 每分 30Cycle 때에 最初龜裂發生時間이다. 여기서 보면 HSN의 龜裂發生時間의 傾斜度는 CR 보다 큼데 低伸張 低濃度에서는 HSN이

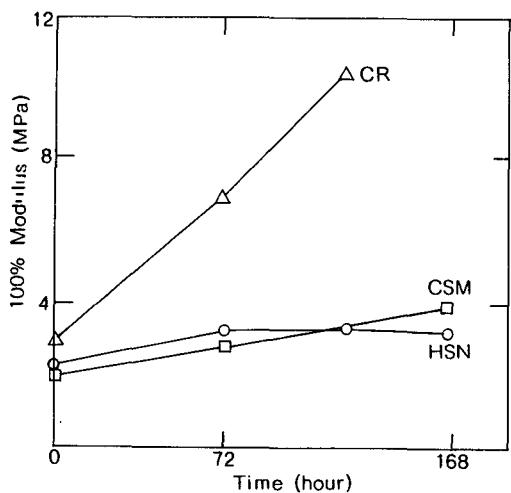


Fig. 9. Air aging at 120°C

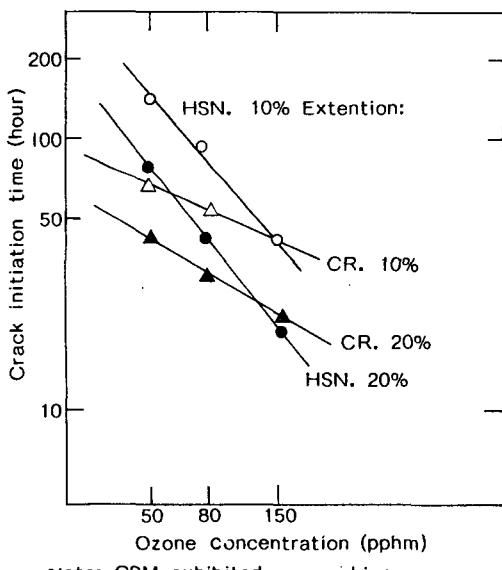


Fig. 10. Dynamic ozone resistance

CR 보다 良好하며 CSM 은 이 조건에서 龜裂이 발생하지 않았다.

#### IV-6 動的疲労試験

Fig. 11과 12는 72시간, 120시간, 240시간 空氣

加熱老化시키기 前과 後의 龜裂發生時間은 120°C 와 25°C에서 DeMattia 屈曲試験機로 測定한 Cycle 數이다. 熱老化前에는 HSN 의 龜裂은 다른 것들보다 빨랐으나 热老化 後의 屈曲龜裂壽命은 前과 別로 變化가 없었다. 反面에 CR 과 CSM 은 热老化後에 急激히 減少되었음을 보게 되는데 CSM 은 耐熱性이 優秀한 合成고무임에도 不拘하고 热老

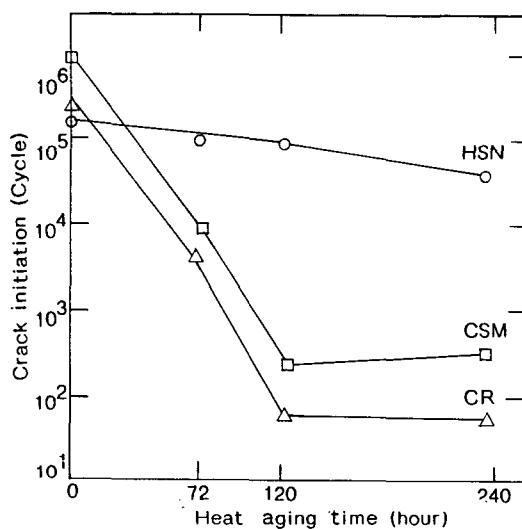


Fig. 11. DeMattia flex cracking at 25°C

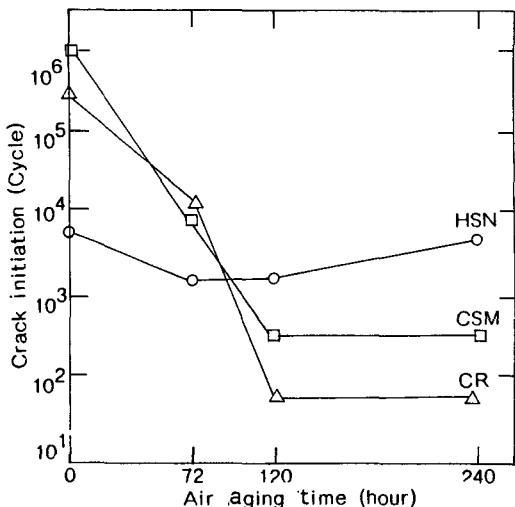


Fig. 12. DeMattia flex cracking at 120°C

化로 因한 屈曲龜裂壽命의 變化가 큰 것은 異常한 現象이라 하겠다.

#### IV—7 Goodrich flexometer 試驗

Table 6은 多樣한 溫度에서 測定한 結果들을 보이고 있는데 CSM은 發熱과 伸張永久伸縮率이 제일 커고 HSN의 伸張永久伸縮率은 Fig. 13에서 보는 것처럼 가장 작았다. 이것은 HSN이 長時間 使用後에도 原來의 모양을 그대로 維持할 수 있음을 意味한다.

Table 6. Dynamic properties from Goodrich flexometer

	<u>HSN</u>	<u>CR</u>	<u>CSM</u>
<u>at 60°C</u>			
HBU, °C	34.3	25.6	47.1
ISC, %	15.4	13.3	19.9
IDC, %	7.4	6.4	11.4
FDC, %	6.3	5.7	18.5
PS, %	1.3	2.2	13.6
<u>at 80°C</u>			
HBU, °C	30.9	24.6	58.3
ISC, %	15.4	13.3	22.7
IDC, %	7.3	5.3	14.8
FDC, %	6.4	7.1	30.9
PS, %	1.8	4.4	28.9
<u>at 100°C</u>			
HBU, °C	28.9	27.9	53.3
ISC, %	15.3	13.1	22.1
IDC, %	7.0	5.2	14.3
FDC, %	6.2	10.5	32.0
PS, %	2.6	9.1	29.6
<u>at 120°C</u>			
HBU, °C	24.9	27.7	49.3
ISC, %	14.3	12.8	21.9
IDC, %	6.3	4.9	14.1
FDC, %	8.3	14.3	34.2
PS, %	3.1	14.6	33.9

#### IV—8 耐油性

HSN의 耐油性, 耐燃料性, 耐酸敗燃料性 뿐만아

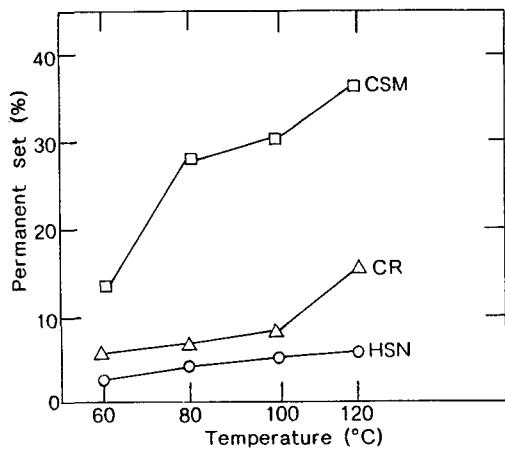


Fig. 13. Dynamic permanent set vs temperature

니라 潤滑油添加劑에도 耐性이 强하다는 것은 이미 報告한 바 있다. Table 7은 HSN, CR, CSM의 SF 級 엔진오일에 對한 耐性을 보여주는 것으로 HSN이 매우 優秀함을 알 수 있다. Timing belt에는 大體로 耐油性이 별로 必要없을 것으로 보이지만 엔진오일이 벨트에 뒤기면 팽윤으로 인하여 벨트의 치수가 變化하기 때문에 試驗한 合成고무 中에서는 HSN의 膨潤이 제일 적어서 엔진오일이 닿을 경우라도 텁니의 모양은 변하지 않게 될 것이다.

Table 7. SF Grade engine oil resistance  
(Immersion in SF grade engine oil  
for 72 hours at 120°C)

<u>Elastomer</u>	<u>HSN</u>	<u>CR</u>	<u>CSM</u>
Volume change (%)	+2	+35	+23
Hardness	-6	-23	-14
100% Modulus (%)	-4	-34	-5
200% Modulus (%)	+15	-11	+38
300% Modulus (%)	+27	+5	+50
Tensile strength (%)	-15	-27	-28
Elongation (%)	-10	-37	-42

#### V. 要約과 結論

Timing belt에 꼭 必要하다고 여겨지는, 고무性

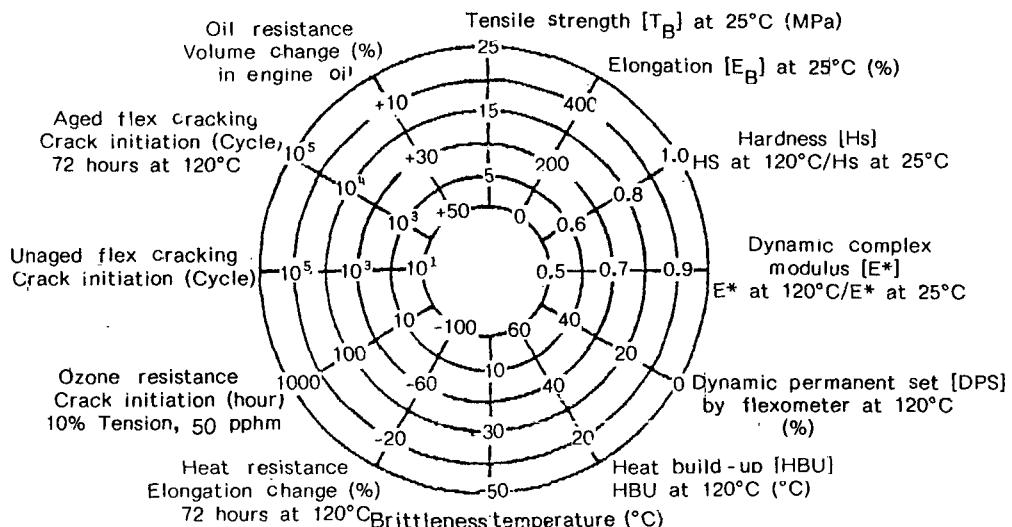


Fig. 14. Key properties for timing belt

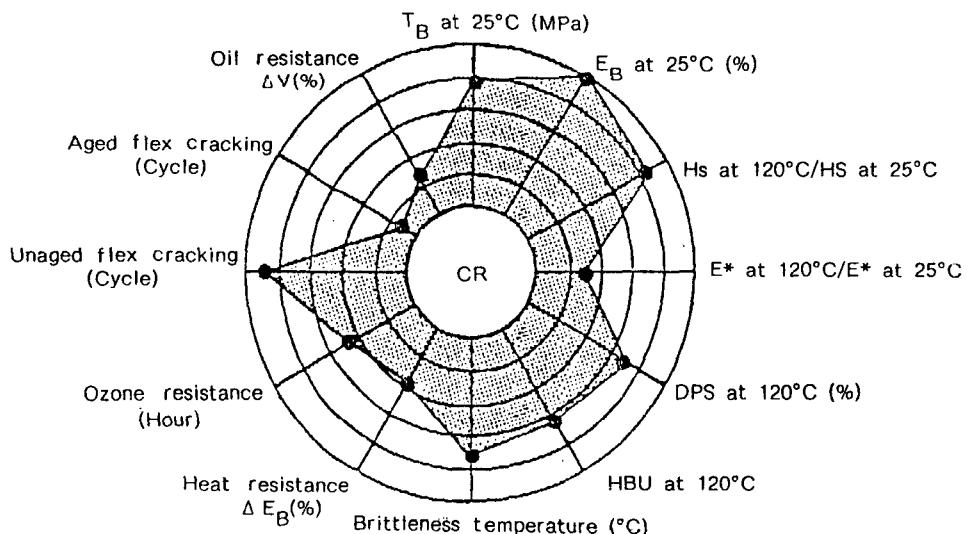


Fig. 15. Key properties of CR for timing belt

能의 12가지 物性을 Fig. 14의 Radar chart에 보였는데 아래와 같이 要約할 수 있다.

1. 引長強度(MPa)
2. 伸張率(%)
3. 120°C와 25°C에서의 硬度變化
4. 120°C와 25°C에서의 動的複素彈性率變化
5. 120°C에서의 伸張永久 늘음율(%)
6. 120°C에서의 發熱性(°C)

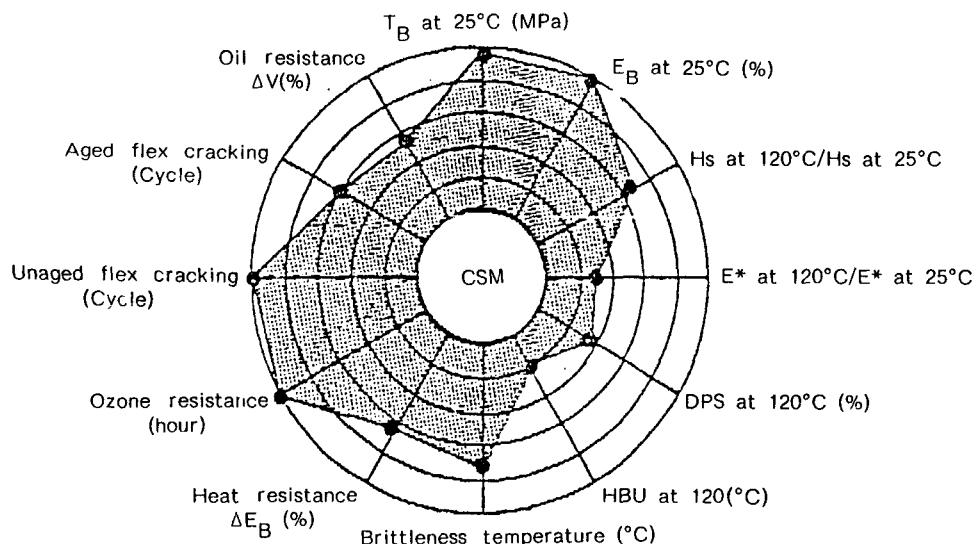


Fig. 16. Key properties of CSM for timing belt

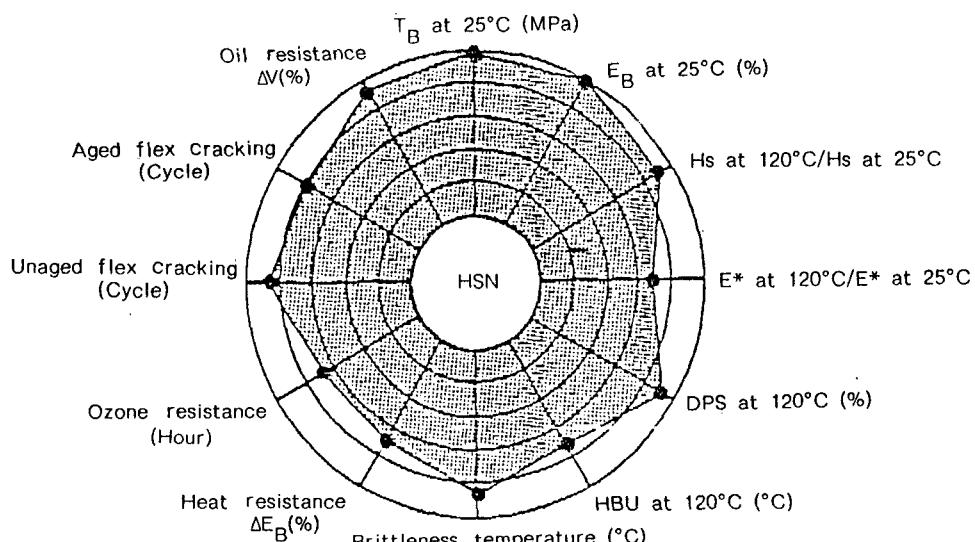


Fig. 17. Key properties of HSN for timing belt

- 7. 脆化點(°C)
- 8. 120°C에서 70시간동안 老化後의 伸張率로 表示된 耐熱性(%)
- 9. 오존濃度 50pphm, 10% 伸張度 時의 耐오존性(龜裂發生時間)
- 10. 老化前의 龜裂發生時間
- 11. 120°C에서 70시간老化後의 屈曲龜裂抵抗
- 12. 엔진오일로 因한 부피變化(%)

圓의 中心으로부터 各方向으로 멀리 갈수록 物性은 더 좋아진다. 따라서 Chart의 圓周線上에 位置한 物性을 나타내는 12개의 點들을 順序대로 連結하여 이 線으로 둘러싸인 面積이 제일 넓은 것이 Timing belt의 用途에 가장 좋다고 볼 수 있다.

Fig. 15, 16 및 17은 세가지 合成고무로된 物性들을 각각 보이고 있는데 이 Radar chart에서 보는 바와 같이 高溫에서 使用하는 Timing belt의 여러가지 要求條件을 考慮할 때 HSN이 넓은 温度範圍의 要素들을 고루 갖추고 있음을 알 수 있다. 卽 넓은範圍의 温度에서도 安定한 動的複素彈性率, 良好한 低溫物性, 耐熱性, 耐오존性에 다 伸張永久 늘음율도 작고 老化後의 龜裂發生速度가 느리며 良好한 耐油性等이 모두 HSN의 長點이라 할 수 있어 日本에서는 HSN材質의 Timing belt가 갖는 긴壽命 때문에 이미 實用化되고 있다.

## VI. 감사말

筆者는 이 内容을 發表할 수 있도록 허락한 Nippon Zeon에 謝意를 表하며 Goldsmith & Eggleton Inc.의 生產部長인 Robert C Klingender氏에게도 그의 細心한 指導鞭撻에 感謝의 뜻을 傳하는 바이다.

## 참 고 문 헌

1. Hashimoto, K. et al, 124th Rubber Division Meeting, ACS Houston, Texas, USA, October 25-28, (1983).
2. Hashimoto, K. et al, The Annual Meeting of the Swedish Institute of Rubber Technology, Gothenburg, Sweden, May 17-18, (1984).
3. Hashimoto, K. et al, 127th Rubber Division Meeting, ACS Los Angeles, California, USA, April 24, (1985).
4. Hashimoto, K. et al, IISRP 26th Annual General Meeting, San Francisco, California, USA, May 13-17, (1977).
5. Aoki, H. SAE Technical Paper Ser. 770859(1977).

6. Yamaguchi, T. et al, *Automotive Engineering, Japan* 39(5), (1985).

## VII. 부록: 配合劑의 化學名과 供給體

商品名	化學名	供給業體
Zetpol 2020	Highly saturated nitrile elastomer(HSN)	Nippon Zeon
Neoprene	Chloroprene(CR)	Showa
GRT		Neoprene
Hypalon 40	Chlorosulphonated polyethylene (CSM)	E.I. DuPont
MgO	Magnesium oxide, high activity	Kyowa magnesium
N-770	SRF Carbon Black	Asahi Carbon
TP-95	Di-butoxy-ethoxy-ethyl adipate	Thiokol
DOP	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	Daihachi Chem.
TMTD	Tetramethyl thiuram disulfide	Ouchi Shinko
MBT	2-Mercapto benzothiazole	Ouchi Shinko
MBTS	Dibenzothiazyl disulfide	Kawaguchi Chem.
DPTT	Dipentamethylene thiuram tetrasulfide	Kawaguchi Chem.
TMDQ	Polymerized trimethyl dihydroquinoline	Ouchi Shinko
IPPD	N-Isopropyl-N'-phenyl- $\rho$ -phenylenediamine	Ouchi Shinko
PNA	Phenyl naphthylamine	Ouchi Shinko