Journal of the Korea Institute of Rubber Industry
Vol. 27, No. 4, 1992
Printed in Republic of Korea

反應性 可塑劑의 效果에 관한 硏究

朴 健 綠·金 洪 宣·崔 世 永
淸州大學校 化學科
(1992年 11月 23日 接受)

A Study on the Effect of Reactive Plasticizer

Gun-Rok Park, Hong-Sun Kim, Sei-Young Choi
Department of Chemistry, Chungju University, Chung Ju 36, Korea
(Received November, 23. 1992)

ABSTRACT

The purpose of this dissertation is to study the vulcanization characteristics, compression set and other physical properties of NBR vulcanizates according to the various plasticizer and its content.

Vulcanization characteristics were investigated by using cure that has obtained by means of rheometer and Mooney viscometer.

The result of physical properties, vulcanization characteristics are as follows.

1. The results of test for optimum cure time in vulcanization characteristics of NBR compounds indicated the rapidity of scorch time according to the increase of amounts of plasticizer.
2. In the test of compression set property, LCR was the best effect.
3. In the test of oil resistance, LCR was the best effect.

I. 緖 論

고무는 대단히 길고 屈曲이 많은 分子로 되어 있어 變形流動에 對한 抵抗이 크다. 따라서 機械的으로는 素練에 依해 適當한 크기로 切斷하여 分子量을 減少시켜 可塑性을 增大시키기도 하지만, 添加劑로서 可塑劑를 써서 分子間의 引力을 弱化시키는 方法도 있다.[1,2]

이러한 作用을 하는 可塑劑는 可塑化效率이 좋아야 하고, 可塑化速度도 빨라야 하며, bleeding 現象이나 加工低下를 防止하기 위해서 可塑劑의 代表的인 特性인 相溶性이 좋아야 하고, 耐揮發性, 耐移行性, 耐寒性, 耐水, 耐油抽出性, 耐熱性, 耐光性이 좋아야 한다. 또한 化學的으로 安定되어 있을것 等의 여러가지 갖추어야 할 條件이 있으나 아직까지 이러한 條件을 모두 滿足할만한 可塑劑는 생산되지 않고 있는 實情이다.[3,4]

近來에 와서는 可塑劑를 添加한 加黃고무製品은

引張强度, 硬度 등의 低下라든가 可塑劑의 損失에 의한 體積收縮 및 變形을 막기 爲하여 加工時에는 可塑劑로서 作用하고, 加黃時에는 고무와 약간의 化學結合을 形成하거나 加塑劑 相互間에 架橋를 일으키는 反應性 可塑劑인 conjugated diene oligomer類, 含 halogen 化合物, vinyl 化合物 等도 生産되고 있다.[5~20]

한편 nitrile系 고무와 같이 極性이 強한 고무는 一般的으로 nitrile含量이 높을수록 耐油性, 耐熱性, 가스非透過性 等이 좋아지나 nitrile含量이 높은 만큼 고무分子間 結合力이 커지기 때문에 物理的 特性 즉, 硬度가 增加하고 耐寒性이 나빠지며 고무分子間 結合力으로 인해 nerve가 強하여 加工性이 低下되고 또한 油·溶劑 等에 오랜 時間동안 接觸되어 使用하면 그들 기름에 非抽出性이어야 하기 때문에[21~23] 耐油, 耐移行性, compression set property 等이 요구되는 어려움이 많이 따르고 있다.

우리나라에서는 팩킹, 가스켓, 오일실, 호오스, 로울러 등의 生産技術이 國際水準에 미치지 못하고 있는데 그 重要한 原因의 하나가 加黃體의 特性中 set property, 耐熱, 耐油老化性 等이므로 이를 解決하는데 있어서 그 主鎖構造에서 由來한 優秀한 物理的 特性 즉 耐候性, 難燃性, 接着性 等의 維持와 그 流動特性 때문에 無溶劑形의 接着劑, 塗膜防水材, sealant, 高分子 材料에 對한 改質劑나 혹은 binder 等의 分野에 應用이 되는 利點 等을 갖고 있는[24] LCR의 使用이 可能할 것이라고 생각되어 NBR 基本配合에 $-\overset{\overset{S}{\|}}{SCOR}-$를 作用基로 갖는 LCR을 適量配合하고 一般的으로 많이 쓰이는 可塑劑 DOP, DOA를 選擇하여 物性試驗을 통해 LCR의 效果를 比較檢討하였다.

本 實驗은 대략 다음과 같은 順으로 進行하였다.

첫째는 rheometer와 Mooney viscometer를 써서 各種의 可塑劑가 scorch time, 適正加黃時間, 加黃速度 등에 미치는 影響을 檢討하였다.

둘째는 hardness tester, tentiometer 等을 써서 物理的特性 즉, hardness, 200% modulus, tensile strength, elongation, compression deflection 等을 比較檢討하였다.

셋째는 ASTM No. 3 oil, Soxhlet抽出機를 써서 耐油性과 抽出率을 比較檢討 하였다.

II. 實 驗

1. 試料 및 材料

1) NBR(acrylonitrile-butadiene rubber) : 日本 Zeon社 製品, Nipol N-32 Nitrile含量 : 31%

2) SRF(semi-reinforcing furnace black) : 제철화학, 比重 1.8

3) 酸化亞鉛 : 한일화학, 比重 5.47~5.61

4) Stearic acid : PAN CENTERY EDIBLE OILS SDN, BHD.(말레이지아 劑), 比重 0.94

5) 黃(Sulfur) : 고무用 1種

6) MgO : Kyowa Chemical Industry Co. Ltd(日), 比重 3.2~3.7

7) DM(dibenzothiazyl disulfide) : 川口化學(日), 比重 1.45~1.50

8) TT(tetramethylthiuram disulfide) : 川口化學(日), 比重 1.38~1.44

9) Plasticizer

a) DOP[Di-(2-ethylhexyl) phthalate], $C_6(COOH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_2$: 삼경화성, 比重 0.978 120℃

b) DOA[Di-(2-ethylhexyl) adipate] : 三建化工, 比重 0.92 120℃

c) Liquid chloroprene rubber(LCR)

DENKA LCR X-050 DENKA 電氣化學株式會社 製品(日本) M.W. : 2500± 200 比重 : 1.24, 粘度 : 50000± 10000

2. 實驗機器

a) Open mill : 8″×22″, 봉신기기

b) Rheometer : Monsanto M-100, Monsanto CO.

LTD

c) Mooney viscometer : Monsanto MV-2000, Monsanto CO. LTD

d) Hardness tester : JIS-A

e) Tentiometer : Monsanto T-10, Monsanto CO. LTD

3. 實驗方法

a) 配合表

本 實驗에 適用한 고무配合은 Table 1과 같다.

b) 混練 및 加黃

混練은 지름 8″, 길이 22″, 回轉比 1 : 1.25의 roll을 使用하여 混練하였다. roll 間隔은 2.5mm로 調整하고, roll 溫度는 50℃로 하여 고무와 carbon black, 加塑劑 DOP, DOA, LCR를 各各 넣은 다음 酸化亞鉛, 스테아르酸을 넣고 混練하고나서 黃과 促進劑 順으로 配合하였다.

이 配合物을 sheet로 뽑아서 24時間동안 熟成시켜 加黃時間 測定用으로 試驗片을 만들어 使用하고 나머지 sheet를 油壓 press로 溫度 150℃에서 5分間 加黃시켜 物理的 試驗을 하였다.

c) 試驗方法

1) 加黃特性試驗

i) 適正加黃時間 試驗

適正加黃時間試驗은 다음과 같이 行하였다.[25,26]

디스크를 試驗溫度까지 올리고 記錄針의 펜을 차아트의 제로토르크線에 맞춘다. 다이스를 열고 試料고무를 디스크위에 올려놓은 다음 5秒 以內에 다이스를 닫는다. 디스크의 振動은 다이스가 닫힌 즉시 또는 적어도 1分以內에 시작하여야 한다. 이때 注意하여야 할 것은 cavity內에 空氣의 빈칸이 없도록 하는 것이다. 이 操作은 ASTM D 2048-75와 SRIS 3102-1977에 따라 150℃에서 30分間, Range sel 100으로 하여 t_{10}, t_{90}, t_{80}, ML(minimun torque), MHF(maximum torque) 等을 測定하였다.

ii) 무우니 點度試驗

KSM 6605(未加黃고무 物理試驗方法)에 따라 로울러 L型 豫熱時間 1分, rotor作動時間 4分으로 하여 試驗溫度 100±1에서 무우니 粘度를 測定하였다.

2) 기타 物理試驗

加黃고무物理試驗方法에 따라 永久壓縮줄음率, 硬度, 引張强度, 伸張率, 引張應力은 KSM 6518에 따랐으며, 耐油試驗은 ASTM D 471-79[27]에 따라 行하였고, 고무製品分析方法에 따라 抽出率은 KSM 6519에 따라서 試驗을 行하였다.

Table 1. Recipe for NBR vulcanizates

(unit : phr)

Recipe No. / Materrial	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SRF	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Stearic aicd	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Sulfur	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
MgO	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DM	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
TT	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
DOP	0	10	20	30	–	–	–	–	–	–
DOA	–	–	–	–	10	20	30			
LCR	–	–	–	–	–	–	–	10	20	30

Ⅲ. 結果 및 考察

合成고무 NBR에 Table 1과 같이 可塑劑 DOP, DOA, LCR을 各各 變量配合하여 加黃工程에 影響을 미치는 scorch time, 適正加黃時間, 加黃速度 等의 加黃特性을 Mooney viscometer와 rheometer를 써서 究明하였고, 다음으로 永久壓縮줄음率, 硬度, 引張强度, 伸張率, 引張應力, 耐油試驗, 抽出率 等의 物理的 性質을 比較檢討 하였다.

1. 加黃特性試驗

Table 1에 따른 NBR 配合에서 加塑劑 DOP, DOA, LCR을 各各 使用하여 溫度 170℃에서 測定한 rheometer와 100℃에서 測定한 Mooney viscometer의 scorch time, 適正加黃時間, 加黃速度, Mooney viscosity等을 Fig. 1, 2, 3과 Table 2에 나타내었다.

Scorch time에 있어서는 配合量에 따라 一般 可塑劑인 DOP, DOA는 scorch time이 느려지는 것을 볼 수 있고 LCR은 配合量에 따라 scorch time이 빨라지는 것을 볼 수 있다.

適正加黃時間에 있어서는 一般 可塑劑인 DOP, DOA는 配合量에 따라 빨라지는 것을 볼 수 있고 LCR은 顯著히 느려지는 것을 볼 수 있다.

또한 加黃速度에서 一般 可塑劑 DOP, DOA는 配合量에 따라 빨라지는 것을 볼 수 있고 LCR은 顯著히 느려지는 것을 볼 수 있다.

ML(minimun torque)와 MHF(maximum torque)에서는 配合量에 따라 DOP, DOA, LCR의 전반적인 傾向은 配合量을 增加시킴에 따라 점점 낮은 값을 나타냈다.

Mooney viscometer는 Table 2에서 보는 바와 같이 LCR을 使用한 경우가 높은 값을 보이며 配合量을 늘여감에 따라 점점 낮은 값을 나타냈다.

이와 같은 結果를 綜合해 보면 LCR이 可塑劑의 效果로 因한 硬度의 低下와 柔軟하고 良好한 加工性을 기대할 수 있다고 본다.

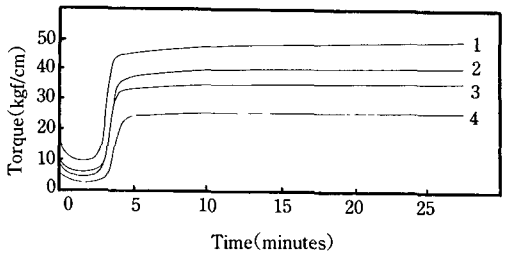

Fig. 1. Cure curves for NBR compounds curing temp. 170℃.

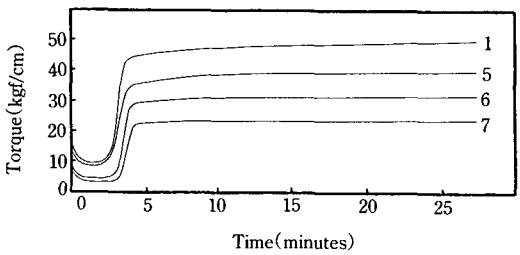

Fig. 2. Cure curves for NBR compounds curing temp. 170℃.

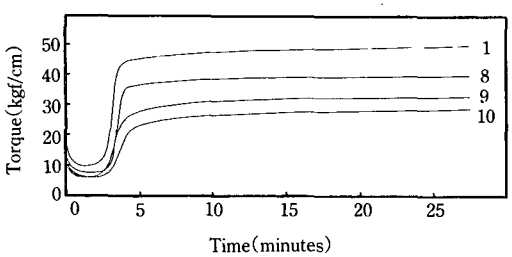

Fig. 3. Cure curves for NBR compounds curing temp. 170℃.

2. 物理的 特性

a) 永久壓縮줄음率(Compression set property)

Fig. 4는 KSM 6518에 따라서 行한 25% 永久壓縮줄음率의 試驗結果를 나타낸 것이다. 一般的인 可塑劑 DOP와 DOA를 配合했을 때는 配合量의 增加에 따라 그 變化率이 점점 커지는 傾向이 있는 反面에 分子量이 2500程度인 LCR을 配合했을 경우에는 配合量의 增加에 따라 變化率이 점점 낮아지는 가장

Table 2. Vulcanization characteristics of NBR compounds

Recipe No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Plasticizer	Blank	DOP	DOP	DOP	DOA	DOA	DOA	LCR	LCR	LCR
Amount(PHR)	–	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Mooney viscosity at 100℃	91.9	61.8	51.4	29.1	58.9	36.1	21.7	76.0	60.2	46.0
Cure value										
t_{10}	2′ : 36″	2″ : 47″	2′ : 51″	3′ : 15″	2′ : 35″	3′ : 05″	3′ : 14″	3′ : 01″	2′ : 53″	2′ : 59″
t_{90}	5′ : 52″	4′ : 38″	4′ : 13″	4′ : 25″	5′ : 38″	4′ : 17″	4′ : 14″	4′ : 54″	7′ : 34″	8′ : 36″
t_{80}	3′ : 16″	2′ : 31″	2′ : 02″	1′ : 10″	3′ : 03″	1′ : 12″	1′ : 00″	1′ : 53″	5′ : 21″	6′ : 17″
ML	10	6	5	3	9	5	4	8	6	6
MHF	50	41	36	26	40	32	24	40	33	29

좋은 結果를 보여주고 있는데 이는 良好한 set property를 要求하는 NBR 製品에 가장 適合한 可塑劑라고 볼 수 있겠다.

이와 같이 LCR이 一般的인 可塑劑 DOP와 DOA보다 set property가 좋아지는 原因은 LCR이 고무분자에 浸透해서 고무分子間의 引力을 弱하게 하고 더불어 分子量의 크기로 因해서 고무分子와 分子사이에 서로 얽히기 때문이라고 생각한다.

b) 硬度, 引張應力, 引張强度, 伸張率

硬度는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 一般的인 可塑劑 DOP와 DOA는 비슷하게 낮은 값을 보이고 LCR은 큰 變化를 보이지 않고 있으나 다른 可塑劑보다 配合量의 增加에 따라 높은 값을 보이고 있다.

引張應力은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 基本狀態나 熱老化後의 變化가 DOP, DOA, LCR 모두가 비슷한 값을 나타내고 있다.

引張强度는 Fig. 7에서 보는바와 같이 基本狀態에서의 DOP, DOA는 配合量의 增加에 따라 비슷한 값을 보이고 있고 LCR은 점점 낮아지는 값을 보이고 있다. 熱老化後의 變化도 基本狀態와 비슷한 傾向을 보이고 있다.

伸張率은 Fig. 8에서 보는 바와 같이 基本狀態에서의 DOP, DOA는 配合量에 따라 높은 값을 보이고 있으나 LCR은 一定한 값을 配合量에 따라 보이고 있다. 熱老化後도 基本狀態와 비슷한 傾向을 보이고

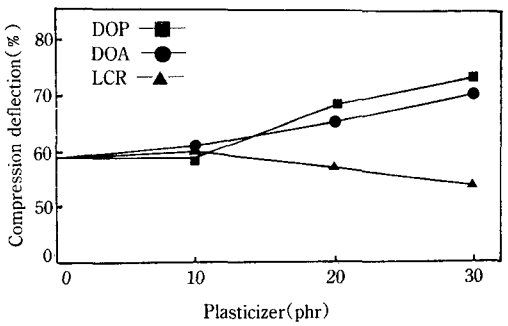

Fig. 4. Comparison of the compression deflection, 25% deflection at 100℃ for 72hrs, Max. %.

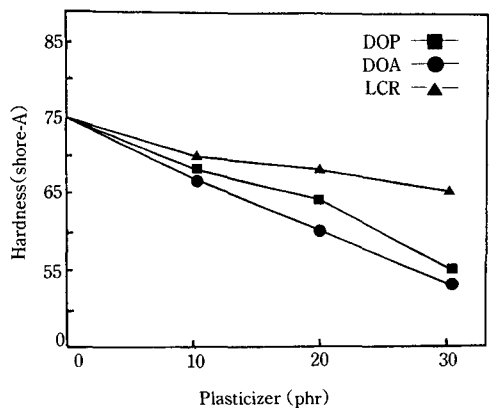

Fig. 5. Comparison of the hardness on various plasticizer and its content.

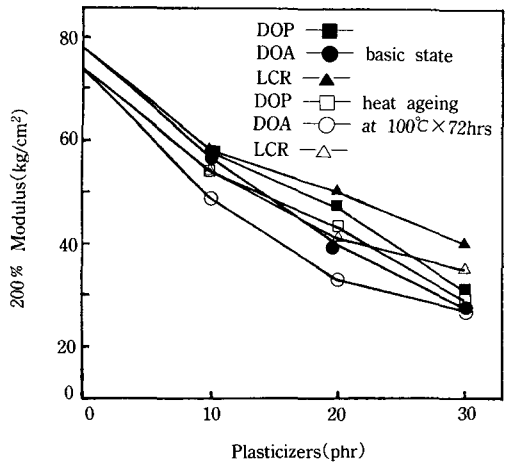

Fig. 6. Comparison of the 200% modulus on various plasticizers and its content.

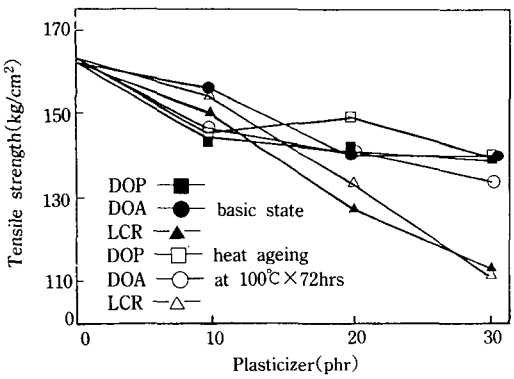

Fig. 7. Comparison of the tensile strength on various plasticizers and its content.

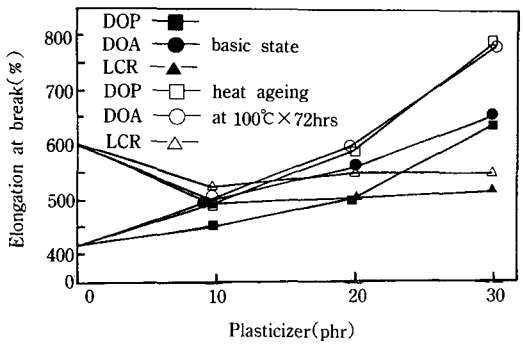

Fig. 8. Comparison of the elongation on various plasticizers and its content.

있으나 熱老化後의 값이 基本狀態보다 全體的으로 높은 값을 보이고 있다.

이와 같이 可塑劑의 量이 增加함에 따라 硬度가 낮아지는 것을 보면 可塑劑 分子가 고무重合體 사슬의 mobility를 높여주는 作用을 하고 고무重合體의 結晶度를 줄이는 作用을 하기 때문이라고 생각한다. 또한 引張應力과 引張强度, 伸張率은 基本狀態에서나 熱老化後에 고무分子가 서로 미끄러져 運動하기 쉽게 되므로서 mobility을 附與하기 때문에 낮아진다고 생각된다.[28,29]

c) 耐油試驗, 抽出率

耐油試驗과 抽出率은 Fig. 9, 10에서 보는 바와 같이 一般 可塑劑인 DOP, DOA는 모두가 顯著히 減少하는 것을 볼 수 있고, LCR은 그와 反對로 顯著히 增加하는 것을 보이고 있다.

이것은 一般 可塑劑가 갖는 油, 溶劑에 대한 耐油性의 缺乏을 $-\overset{S}{C}OR-$를 作用基로 갖는 LCR이 補完해 줌으로써 可塑劑 流出에 의한 加黃體의 收縮을 防止해 주는 非流出性의 重合形 可塑劑라고 생각된다.

Ⅳ. 結 論

本 硏究에서는 NBR의 可塑劑種類에 따르는 永久壓縮줄음率이나 耐油, 抽出率 등의 變化를 究明하였으며, 또한 使用했던 可塑劑의 種類別 效果의 差異를 確認究明하여 加黃體의 特性中 最適條件을 確立하였다.

1. Rheometer와 Mooney viscometer에 依해서 加黃特性을 調査한 바 Mooney viscosity와 maximum torque, minimum torque는 LCR이 一般 可塑劑와 비슷한 傾向을 보이고 있고, scorch time은 LCR이 가장 빠르게 나타났다.

2. 基本狀態나 熱老化後의 硬度, 引張應力, 引張强度, 伸張率은 LCR이 一般 可塑劑와 비슷한 傾向을 보이고 있다. 耐油抽出性은 LCR이 一般 可塑劑보다

Table 3. Physical properties of NBR vulcanizates

Test item \ Recipe No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Basic state										
Hardness(Shore A)	75	68	64	55	67	60	53	70	68	65
200% Modulus(Kg/cm^2)	78	58	47	31	57	40	28	58	50	40
Tensile strength(Kg/cm^2)	162	144	141	139	156	140	140	150	127	113
Elongation at break(%)	417	453	504	634	500	559	651	492	504	517
Heat aging at 100℃ for 72hrs										
200% Modulus(Kg/cm^2)	74	54	43	29	49	33	27	54	41	35
Tensile strength(Kg/cm^2)	163	145	149	140	146	141	136	154	133	111
Elongation at break(%)	600	493	590	784	498	598	770	523	548	548
Compression deflection, 25% Deflection at 100℃ for 72hrs, Max. %	59	59	68	73	61	64	70	60	57	54
Oil-aged, 72hrs at 85℃ change in weight in ASTM oil-No. 3 (limits)%	15.0	11.9	8.9	2.9	11.2	7.8	3.2	18.3	19.7	22.2
Benzene extraction(%)	16.67	36.01	25.57	20.71	34.81	12.91	0.58	24.22	27.97	53.27

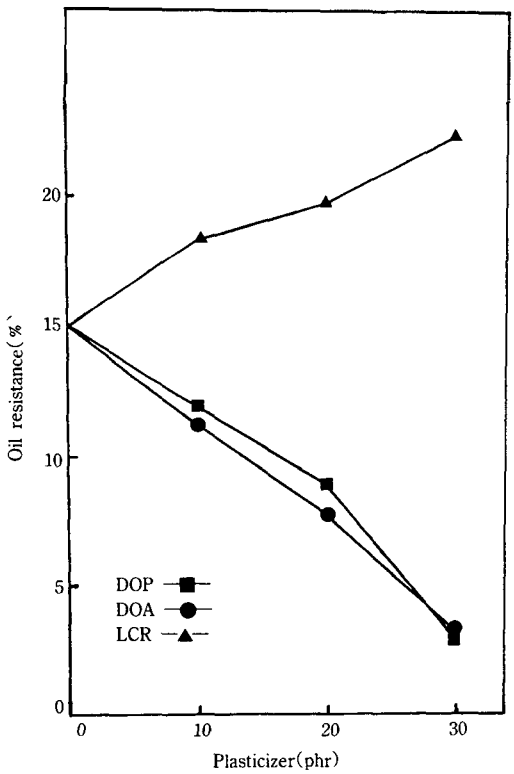

Fig. 9. Comparison of the oil resistance on various plasticizers and its content.

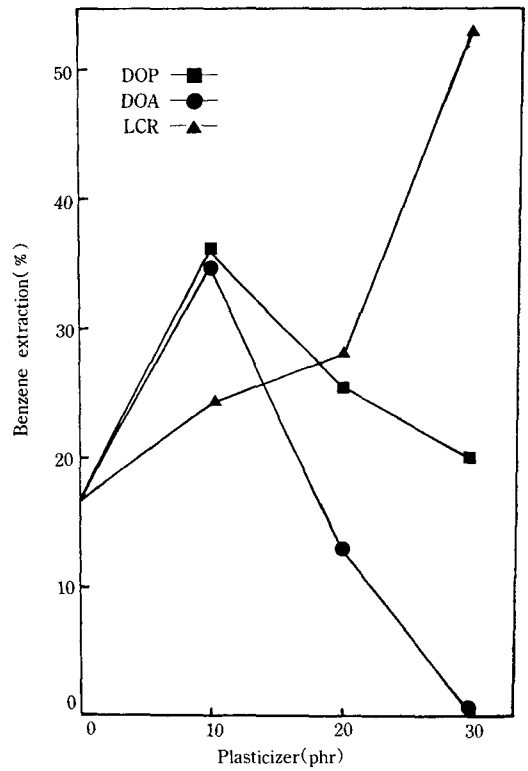

Fig. 10. Comparison of the benzene extraction on various plasticizer and its content.

훨씬 좋아짐을 볼 수 있다.

3. 壓縮永久줄음率은 LCR이 훨씬 좋아짐을 알았다.

4. 以上의 結果로 보아 現在 國內에서 生産되고 있는 工業用品中 팩킹, 가스켓, 오일실, 호오스, 로울러 等의 製造를 위한 配合에 LCR을 使用하면 永久줄음率, 耐油性과 品質이 월등히 改選된 製品을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

參 考 文 獻

1. Buttery, D. N. Plasticizers, 2nd ed. CleaverHume, London, 213pp 1958, plasticizers for rubbers and related polymers : cellulosics and acryics.
2. Gould, R. (ed). Plasticization and Plasticizer processes(Advances in Chemistry No. 48), American Chemical Society, Washington, 200pp 1967.
3. Beradd, J. J. and Burrell, H. Plasticization, In : Jenkins, A. D.(ed.) Polymer Science, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam, pp 537-78 (1972).
4. Burins, P. F. (ed.) Plasticizer technology, Reinhold, New York : Chapman & Hall, London, 213 pp 1958,
5. Polysar Hand-book, **1**, 246-259 (1956).
6. 古谷正之 : ラバーダイジエスト **11**(10), 48 (1959).
7. 古谷正之 : ラバーダイジエスト **11**(9), 37 (1959).
8. D. B. Forman : *Ind. Enf. Chem.*, **36**(8), 738 (1944).
9. L. R. Mayo : *ibid*, **42**(4), 696 (1950).
10. 春藤 穗ら : 日本特許公報 昭44-20219號.
11. 春藤 穗ら : 日本特許公報 昭45-11812號.
12. 佐夕土四朗ら : 日本特許公報 昭46-24504號.
13. 屋茸英二ら : 日本特許公報 昭45-22617號.
14. 神原 周ら : 日本特許公報 昭48-7496號.
15. 神原 周ら : 日本特許公報 昭48-7497號.
16. 岡本 弘, 稻垣愼二, 尾之內干夫 : 日本 ゴム協誌, **46**, 866 (1973).
17. 岡本 弘, 稻垣愼二, 尾之內干夫 : 日本 ゴム協誌, **47**, 116 (1974).
18. 其島保彦ら : 日本特許公報 昭45-8340號.
19. 天羽隆男ら : 日本特許公報 昭48-31745號.
20. 金泉修一ら : 日本特許公報 昭51-149337號.
21. W. A. Woodcock : *Rubber Age*, **69**, 51 (April), (1951).
22. S. J. Fusco, R. C. Maggart : Linier Oxo Phthalate Plasticizers, p. 61 (1965).
23. Fordyce, C. R. & Meyer : *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 32 (1940).
24. デンカ 電氣化學株式會社, デンカ LCR Technical Report. Technical Information, 東京.
25. ASTM D2084-75 "Tentative method for Mesurement of Curing Characteristics with Cure Meters".
26. 日本고무協會 標準規格 "Mesurement of Curing Characteristics with Cure Meters" SRIS-3102-1977.
27. ASTM D471-47 "Standard Test Method for Rubber Property-Effect of Liquids".
28. PIKUP, B. Plasticizers, Softeners and Extenders. (In : BLOW, C. M. 9ed.) Rubber technology and manufacture. Butterworth for IRI, London 1971, pp. 198203. Peptizers, Procress oils and extender oils, ester plasticizer, factice, fatty acids, pine tar, wax, bitumen, coumarone and petroleum resin.
29. Plasticizers : Guidebook and directory. Noyes Data Corp., Park Ridge, N. J., p 291 (1971).