

아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR)의 응용기술

梁 時 鉤

I. 개 요

아크릴로니트릴 부타디엔고무(acrylonitrile-butadiene rubber, NBR)는 1930년 독일의 Konrad가 처음 합성하였으며, 1937년도에 I. G. Farbenindustrie에서 상업생산을 시작하였다.

NBR은 부타디엔(butadiene, BD)과 아크릴로니트릴(acrylonitrile, AN)의 공중합에 의하여 제조되는데, 가황후 윤활유, 그리이스, 연료유 등에 대한 내유성이 매우 좋으며 내노화성, 내마모성 및 내가스투과성 등이 매우 좋아서 자동차, 기계공업의 발달과 제 2차 세계대전을 거치면서 꾸준히 수요가 증가하였다.

NBR은 부타디엔과 아크릴로니트릴의 공중합비의 변경이나 배합처방의 활용으로 물성을 조절할 수 있으며, polymer의 개질, 다른 polymer와의 혼합 사용 등으로 응용범위를 확대시킬 수 있다.

NBR의 사용에는 어느 정도의 제약이 있으나 비교적 싼 가격에 손쉽게 구할 수 있으며 가공도 용이하여 현재에는 매우 널리 사용되는 고무 소재가 되었다.

II. 생산공정 및 물리, 화학적 특성

1. 생산 공정

NBR은 단량체 BD와 AN을 주원료로 하여, 유화제로서 물속에 단량체를 유화시킨 상태에서 중합반응을 일으키는 방법(emulsion polymerization)으로 제조하는 것이 보통이다.

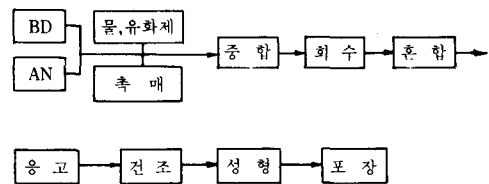
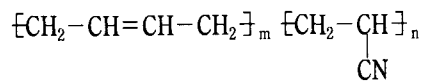


그림 1. NBR 제조 공정도.

2. AN 함량

NBR은 BD와 AN이 아래와 같은 구조로 랜덤공중합되어 있다.



AN 중의 $-C\equiv N$ 기는 극성이 강하여 폴리머에 극성을 부여하고 석유류에 대한 내유성을 가지게 한다. 또한 이 $-C\equiv N$ 기는 폴리머의 고무탄성을 가지게 하며, 유리전이점(T_g)을 상승시키는 작용을 한다.

그림 2에서 보는 바와같이 T_g 와 고무탄성은 NBR 중의 AN 함량과 깊은 관계가 있다.

NBR은 보통 AN 함량에 따라 아래와 같이 분류하고 있다.

Table 1. AN함량에 따른 NBR의 분류

	극고 니트릴	고 니트릴	중고 니트릴	중 니트릴	저 니트릴
AN함량 (%)	43이상	36~42	31~35	25~30	24이하

NBR 에 있어서 가장 중요한 특성인 내유성도 AN 함량(또는 T_g) 과 가장 연관이 깊다. 대체로 AN 18%의 내유성이 클로로프렌고무(CR)와 비슷하며(T_g 는 $8^\circ C$ 정도 더낮음) AN 48%의 NBR은 내유성은 매우

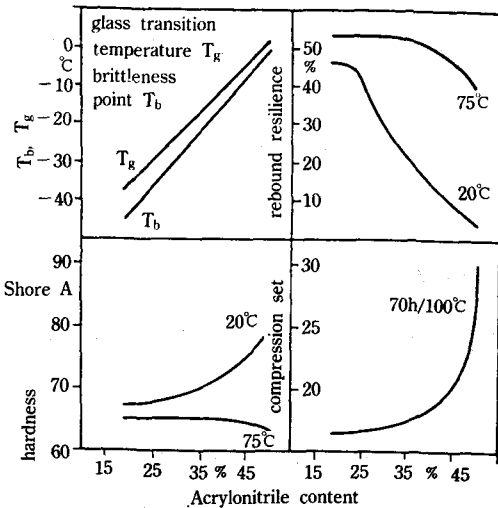


그림 2. AN함량에 따른 유리전이점(T_g), 브리틀점(T_b), 반발탄성, 경도, 영구압축 줄음을 변화.

좋으나 T_g 가 상온에 근접하여 고무용도로는 부적합해진다. 따라서 NBR은 AN 함량 28~40%의 제품이 일반적으로 사용된다.

3. NBR의 기본적인 특성

NBR의 물리적 특성은 AN 함량에 따라 달라진다.

배합고무의 물리적 특성은 배합처방에 따라라도 달라지는데 열전도도의 경우 보강충전제의 양이 많을수록 커지며, 카이본블랙의 경우가 화이트카이본보다 다소 크다. (HAF 25 phr에서 열전도도가 무첨가의 약 2배 수준)

Table 2. NBR의 기본특성

	고AN	중고AN	중AN	저AN
비 중	0.999	0.987	0.968	0.959
선행창계수 ($\times 10^6$)($^\circ C^{-1}$)	150	170	175	
비열(cal/g·deg)	0.471			
유리전이점($^\circ C$)	-22	-38	-46	-56
SP치	10.30	9.64	9.38	8.7
체적고유저항($\Omega \cdot cm$)	$10^9 \sim 10^{10}$			
역율(60Hz)	0.3			
유전율(1,000Hz)	19			

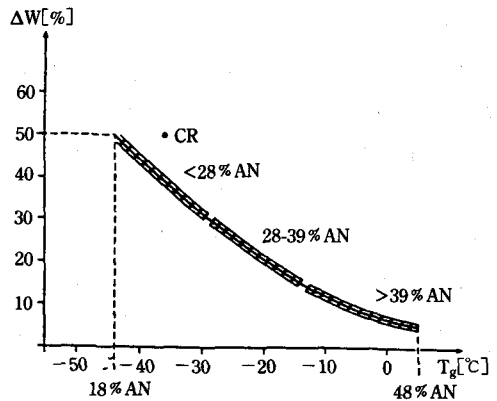


그림 3. AN함량 및 T_g 에 따른 내유성(ASTM#2 oil 침적).

III. NBR의 일반적 특성

NBR은 여러가지 특성을 가지고 있는데 중요한 특성은 다음과 같다.

- 오일, 연료유, 그리이스 등에 대한 내유성이 좋다
- 가공성이 좋다
- 가황방식이 다양하다
- 내열노화성이 좋다
- 영구압축율이 낮다
- 내마모성이 좋다
- 기체투과성이 낮다
- 극성 열가소성수지와의 혼화성이 좋다
- 저온특성, 내오존성(PVC blend 제외), 접착성 등은 중간정도이다

1. 내유성

NBR은 비극성이고 방향족 함량이 낮은 각종 석유류에 대한 내팽윤성(swelling resistance)이 매우 좋다. 그러나 에스테르나 케톤류와 같은 극성용제는 쉽게 팽윤되며 방향족 탄화수소류에도 비교적 약하며, 방향족 함량이 50% 이상이 되거나 알코올등이 혼합된 연료유의 경우에는 사용이 적합하지 못하다.

윤활유와 유압오일의 경우에는 첨가제의 종류와 양에 따라 NBR의 팽윤성에 영향을 줄 수 있다.

따라서 NBR은 접촉되는 용액의 성질에 따라 적절히 선택되어야 한다.

그림 4는 고무의 내유성과 사용온도를 나타내고 있다.

2. 내열성

NBR은 천연고무나 이소프렌고무(IR) 등에 비하면 내열성이 매우좋다. 그러나 배합처방의 조절이나 노화방지제 첨가 공중합법 등에 의하여 얻을 수 있는 내열성의 범위는 약 125℃ 정도이다. NBR폴리머중 제3 단량체의 도입이나 수소부가 등의 방법으로 내열성은 약 135℃까지 향상이 가능해 진다.

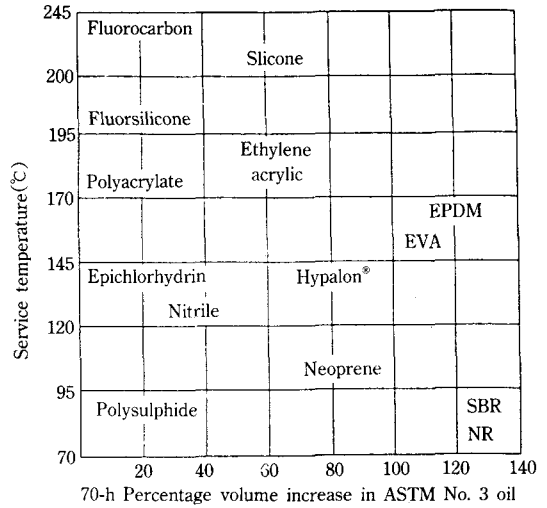


그림 4. 각종 고무의 내유성 및 내열성 비교.

3. 내오존성

NBR의 내오존성은 다른 디엔계 고무와 비슷하다. 그러나 천연고무 SBR등과는 달리 파라핀이나 내오존화제의 배합으로도 크게 개선되지는 않는다. 내오존성을 향상시키기 위해서는 NBR에 PVC를 혼합하는 방안이 일반적으로 쓰인다. 이때에는 제품의 열가소성이 증대되지만 저온탄성이 나빠진다.

IV. NBR의 종류

NBR은 세계적으로 여러합성고무 회사에서 각각 다른 분류기준으로 여러가지 제품을 생산하여 판매하고 있다. 각 제품은 아크릴로니트릴 함량, 무우니 점도, 노화방지제(오염성여부), 중합반응 온도, 제3 모노머의 종류, 형상, 다른 폴리머와의 혼합 등에 따라 각각 다른 상품명으로 명명한다.

아크릴로니트릴의 경우 상업생산되는 함량 범위는 18~50%이며, 무우니 점도는 20~140(ML1+4, 100℃) 정도이나, 대부분은 아크릴로니트릴 함량 28~40%, 무우니점도 25~100의 제품이 사용된다. 제3 단량체로서 디비닐벤젠등이 사용된 제품은 폴리머중

Table 3. 각종폴리머의 내유성과 내약품성 <평윤도 비교>

	온도 (°C)	NBR			CR	NR	SBR	IIR	규소 고무	하이 파론
		중AN	중고AN	고AN						
가소린	50	15	10	6	55	250	140	240	260	85
ASTM#1오일	50	-1	1.5	-2	5	60	12	20	4	4
ASTM#2오일	50	0.5	-0.5	-1.5	20	100	30	250	15	75
ASTM#3오일	50	10	3	0.5	65	200	130	120	40	65
디젤오일	50	20	15	5	70	250	150	250	150	120
올리브유	50	-2	-2	-2	27	100	50	10	4	40
포름알데히드	50	10	10	10	25	6	7	0.5	1	1.2
에탄올	50	20	20	18	7	3	-5	2	15	5
글리콜	50	0.5	0.5	0.5	2	0.5	0.5	-0.2	1	0.5
디에틸에테르	20	50	30	20	95	170	135	90	270	85
에틸·에틸케톤	50	250	250	250	150	85	80	15	150	150
트리카프로에틸렌	50	290	230	230	380	420	400	300	300	600
사염화탄소	50	110	75	55	330	420	400	275	300	350
벤젠	50	250	200	160	300	350	350	150	240	430
크실렌	50	150	100	80	300	350	320	240	260	480
아닐린	50	360	380	420	125	15	30	10	7	70
페놀	50	450	470	510	85	35	60	3	10	80
시크로핵산올	50	50	40	25	40	55	35	7	25	20
시크로핵산	50	360	370	385	430	350	280	55	125	520
실리콘오일	50	-1.5	-2	-2.5	-1	-2	-2.5	-0.5	30	-0.5
증류수	100	10	11	12	12	10	25	5	2	4
해수	50	2	3	3	5	2	7	0.5	0.5	0.5

부분적인 가교가 형성되어 가공성이 매우 좋아진
다.

여러가지 특수한 종류의 NBR을 소개하면 다음과
같다

1. 크럼형 고무

고무를 입자상으로 절단하여 문침방지제로서 처리
한다. 용제에 쉽게 용해시킬 수 있다

2. 분말형 고무

라텍스의 응고시 특별한 공정을 활용하거나, 기계
적으로 분쇄하여 생산한다. 열경화성 수지의 개질제
로 사용할때 생산성과 에너지 절감에 유리하다.

3. NBR카이본 블랙 마스터 배취

SBR 등과 같이 NBR도 블랙 마스터 배취가 가능
하다. 제조방법은 합성고무 생산공정중 카이본 블랙
을 혼합하는 방법과, 생산된 NBR에 기계적으로 혼
합하는 방법이 가능하다. 블랙 마스터 배취는 배합
시간을 절약하고 작업환경을 개선하는 잇점이 있으
며, 다른 첨가제를 미리 배합시켜 사용할 수도 있다.

4. 가소제 첨가 NBR

SBR에 신전유를 첨가하는 것과 같이 NBR에도
생산공정중 가소제를 첨가하여 생산할 수 있다. 이
러한 제품은 배일(bale)상 고무에 비하여 배합시간을

단축하여 작업성을 향상시킨다. NBR 생산공정중 연화제의 첨가 방식은 일반적인 배합법보다 많은 양의 가소제의 첨가가 가능하다. 인쇄물과 같은 부드러운 제품생산시 유리.

5. 카르복시 변성 NBR

NBR제조시 BD,AN 이외에 제 3단량체로서 아크릴산이나 메타크릴산을 첨가하여 공중합하여 제조한다. 이 제품은 일반 NBR에 비하여 내마모성이 좋고 인장강도 및 인열강도가 높다. 이러한 잇점은 ZnO와 카르복실기의 이온 가교에 기인 하는데, 이온가교는 열안정이 좋지 못하므로 고무에서 영구압축 줄임율은 크게 개선되지 않는다.

이 제품은 일반 ZnO를 사용할 경우 ZnO의 가교 작용에 의하여 스크치가 쉽게 발생하는 문제가 있다. 이러한 경우 황화아연(ZnS)이나 인산아연($Zn_3(PO_4)_2$)으로 고팅처리한 ZnO를 사용한다.

이와는 다소 다르지만 아크릴레이트를 첨가 공중합한 NBR은 내열성이 매우 향상된다.

6. 산화방지제 결합 NBR

고무제품에 있어서 뜨거운 공기나 윤활유 중에서 내산화성을 오래 유지하는 것이 요구되는 경우가 많다. 이를 위해서 고무의 배합시 처방을 적절히 선정하거나, 폴리머 중합시 공중합이 가능한 산화방지제를 첨가하여 폴리머 분자에 결합시켜 산화방지제의 휘발이나 추출 등에 의한 손실이 없게하여 내산화성을 지속적으로 유지시키는 방법이 있다.

폴리머와 공중합시키는 산화방지제로는 N-(4-anilinophenyl) methacrylic amide 등이 쓰인다.

7. 수소화 NBR(hydrogenated NBR)

내열산화성의 향상을 위하여 NBR 폴리머의 이중 결합 부분에 수소를 부가시켜 제조한 고무이다. 제조 기술적으로 힘든 방법이나 이러한 폴리머는 내열성이 향상될 뿐만 아니라 인장강도와 내마모성 등 기계적

특성이 향상되며 내오존성과 내한성도 향상된다.

그러나 과산화물 가황을 시켜야 하는 등 가공기술이 필요하며 가격이 비싼 단점이 있다.

8. 액상 NBR

액상 NBR은 분자량의 조절과 카르복실기나 히드록실, 메르캅탄, 아민기와 같은 관능기의 도입으로 상온에서 액체상태를 유지한다. 이 제품을 일반 NBR 가공시 적당량 배합하면 가공시 가소제의 역할을 하는 동시에 가황후 폴리머와 가교를 형성하여 용제에 의한 추출이 방지되므로 내용제성을 향상시킬 수 있다.

카르복실 단말기를 갖는 NBR의 경우 에폭시 수지와 이소프로필 페놀을 혼합하여 주조품을 제조(castable)할 수 있다. 액상 NBR은 열경화성수지의 강도 개질제로도 사용이 가능하다.

9. 아크릴로니트릴/이소프렌 고무(NIR)

이 공중합체는 엄밀히 말해서 NBR이 아니다 그러나 NBR과 비슷한 점이 많아 여기에서 언급한다.

NIR은 NBR에 비하여 폴리머의 해리가 용이하여 압출성이 좋고 점착성이 좋다는 점과 보강제 없이도 인장강도가 높은 장점이 있으며, 탄성과 저온유연성이 나쁘다는 단점이 있다.

V. 다른 폴리머와의 브렌딩

NBR은 여러종류의 다른 고무나 열가소성 혹은 열경화성 수지와 혼합사용이 가능한데, 가격의 절감이나 가공성의 개선 또는 최종 제품에 물리적, 화학적으로 어떤 특성을 부여하기 위하여 사용된다.

1. 혼합 일반

폴리머 브랜드물의 특성은 일반적으로 많이 사용된 폴리머쪽의 물성에 영향을 많이 받는다. 따라서 NBR이 주로 혼합된 브랜드물의 물성은 NBR의 전 형에 가까워진다. 만일 열가소성 수지에 소량의

NBR이 브랜드 되는 경우에는 열가소성 수지가 되지만, 일부의 특성이 개선된 상태로 나타난다. 여기서는 NBR을 주로하여 제조되는 브랜드물에 대해서만 언급한다.

모든 폴리머 브랜드물의 물성은 혼합과정의 기계적인 효과에 의하여 달라질 수 있다. 또한 각 폴리머가 완전혼합이 이루어 졌는가 혹은 불완전혼합(heterogeneous mixture)인가에 따라 달라진다.

탄성체의 경우 생산과정중 가교반응이 매우 중요한데, 그결과 매우 복잡한 불완전 혼합체가 얻어진다. 그 이유는 첫째로 서로 다른 고무는 서로 다른 가황속도를 가지기 때문이며, 둘째로는 가교제와 가소제의 용해도가 각 고무간에 서로 다르기 때문이며, 셋째로는 충전제와 각 고무간의 작용력이 서로 다르기 때문이다.

2. NBR과 다른 고무와의 혼합

2.1 NBR/NR및 NBR/SBR 브랜드

NBR/SBR 브랜드는 주로 가격절감의 목적으로 쓰이며 어떤 특정한 내팽윤성을 얻고자 할때도 쓰인다. NBR/NR브랜드의 목적도 NBR/SBR과 비슷하나 조금 더 점착성이 큰 배합물을 얻을 수 있다.

2.2 NBR/CR 브랜드

이것은 내유성을 대체로 유지하면서 내오존성과 내피로성을 개선할 목적으로 쓰인다. 그러나 이것은 내오존성에 있어서 NBR/PVC 또는 NBR/EPDM 브랜드물에 비하여 떨어진다.

2.3 NBR/EPDM 브랜드

이 브랜드물은 EPDM의 내오존성과 NBR의 내유성을 결합시킨 것이다. NBR과 EPDM은 서로 극성이 다르므로 불균일 혼합체가 형성된다. 따라서 내오존성의 향상을 위해서 가능한한 EPDM을 잘게 분산시킬 필요가 있다. 이를 위해서 배합시 카이본블랙과 가소제, 촉진제를 EPDM보다 먼저 배합하는 방법이나 분산효과를 부여하는 약품을 가하는 방법이 사용된다.

좋은 내오존성을 얻기 위해서는 EPDM 함량이 30~35% 정도되어야 한다. 그러나 내유성이 중요한 경우에는 EPDM을 20%이상 사용할 수 없는데 이 경우에는 내오존화제와 파라핀 왁스를 같이 사용하여야 한다.

NBR/EPDM의 사용시 폴리머간 가황속도의 차이와 촉진제 용해도의 차이로 NBR은 과가황되고 EPDM은 미가황되는 문제를 피하기 어렵다.

2.4 NBR/BR 브랜드

BR브랜드물은 약 10%의 BR혼합에 의해서도 내한성이 매우 개선되며 20% 혼합에서는 현저히 개선된다. BR혼합의 또다른 효과는 사출성형성이 좋아져서 에너지 절감에 유리하다는 것이다. 그러나 앞의 EPDM 혼합의 경우와 마찬가지로 NBR/BR간의 서로 다른 극성으로 인하여 혼합상태가 나쁘고 가교후 물리적특성이 다소 나빠지는 경향이 있다.

2.5 NBR/EVA 브랜드

NBR에 30% 정도의 EVA(비닐아세테이트 함량 40% 이상품)를 브랜드하여 가교시키면 내유성과 내오존성이 NBR/PVC 브랜드 보다 더 좋은 고무가 만들어진다.

이때 가교제는 티우람디설파이드 또는 과산화물이 쓰이는데 물성은 NBR 단독제품보다 다소 떨어진다. EVA에 NBR을 소량 첨가하면 금형의 탈착성이 좋아진다.

2.6 NBR/CIIR 브랜드

이 브랜드물은 CIIR을 많이 사용했을 때 내오존성이 매우 좋아진다. 그러나 앞의 몇 경우와 같이 혼합불량에 따른 문제와 가교반응이 불량한 문제가 있다.

2.8 NBR/NBR 브랜드

서로다른 종류의 NBR끼리의 브랜드는 가공성의 조절을 위하여 자주 쓰인다. AN함량이 서로 크게 다른 NBR끼리는 균일 혼합물을 형성하지 못한다. 예를 들어 AN함량 18%와 28%의 경우는 균일혼합물이 형성되지만 18%와 34%의 경우는 불균일 혼

합물이 형성된다.

불균일 혼합물은 저온특성이 다소 향상되지만 내유성이 감소한다.

3. NBR 과 플라스틱과의 브렌드

작은량의 NBR을 열가소성이나 열경화성 플라스틱에 블렌드하여도 고무특성에 의한 물성상의 증가가 잘 나타난다. 그러나 이분야에 대한 검토나 적용은 비교적 많이 이루어지지 않고 있다.

3.1 NBR/PVC 브렌드

NBR과 PVC의 브렌드는 일찍부터 연구되었다. 여기서의 장점은 PVC의 내오존성과 NBR의 가공성 및 내유성이다.

두 폴리머의 혼합방법은 대체로 두가지로 나눌 수 있는데 한 가지는 PVC의 유리전이점(T_g) 보다 높은 온도에서 고무가공 설비를 사용하여 기계적으로 혼합하는 방법이며, 다른 하나는 NBR 라텍스에 입자상태의 PVC를 분산시킨후 응고시키는 방법이다.

NBR/PVC 브렌드물의 물성은 혼합비의 변화에 따라 대체적으로 일정하게 변화한다. 그림 5에서 보는 바와 같이 AN함량 28%인 NBR에 PVC가 약 50% 이상 혼합되면 상온에서 수지성이 강해지고 가공방법은 가소성수지와 같아진다 이때 NBR은 폴리머 가소제 또는 보강개질제의 역할을 하게 된다. 이 경우

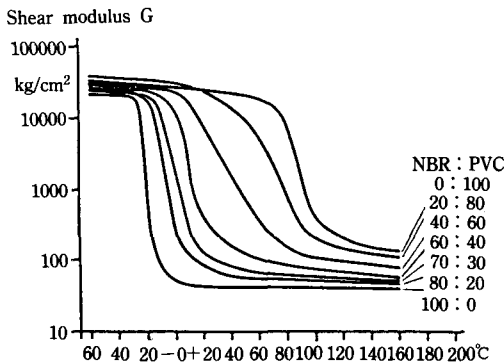


그림 5. PVC/NBR(AN 28%) 혼합비별 온도에 따른 비틀림 전단응력.

가교작업은 생략할 수 있다. 이러한 용도의 NBR은 입자의 크기나 부분가교정도, 분기(branching)의 정도등이 물성에 영향을 미치게 된다.

PVC 50% 이하 혼합물은 고무의 성질을 띄게된다.

NBR은 PVC를 30% 이상 사용하여야 충분한 내오존성이 나타나는데, 내오존성의 원인은 PVC가 NBR중의 이중결합 부분을 보호하기 때문인 것으로 추측된다.

따라서 가능한한 NBR과 PVC가 잘 혼합되는 쪽이 내오존성에 좋다. 좋은 혼합상태를 얻기 위해서는 혼합시의 온도를 160~170°C 정도로 비교적 높게 유지시키고 시간을 길게하는 편이 좋다.(이때 PVC 안정제 첨가)

적당한 가공성과 가황특성을 얻기 위해서는 PVC의 Fikentscher viscosity가 60~70, NBR의 Mooney viscosity가 30~45이고 AN함량이 28~34%인 제품을 사용하는 것이 좋다.

NBR/PVC 브렌드물은 발포단열재, 용수용 호스, 연료용 호스, 전선피복, 방적에프론, 연질롤러, PVC의 개질제 등에 중요하게 쓰이는데 저온특성, 영구압축줄음, 반발탄성 및 내노화성 등에서 사용에 제약을 받는다.

3.3 NBR/PVA(polyvinyl acetate) 및 PVA공중합체의 브렌드

NBR/PVA 브렌드물은 NBR/PVC 브렌드물에 비하여 저온 유연성이 좋고, 영구압축 줄음이 적으며 내노화성이 좋으나 물성과 내오존성은 떨어진다.

NBR/PVA 브렌드물은 극성지수(solubility parameter)가 서로 비슷하여 균일혼합이 이루어질 것 같으나 실지로는 비닐아세테이트/말레인산 공중합체를 제외하고는 불균일 혼합체를 형성한다.

3.3 NBR/셀룰로우스 에스테르 브렌드

셀룰로우스 에스테르(cellulose acetate, propionate, butylate 등) 브렌드물은 좋은 반발탄성을 유지하면서도 고경도의 물성을 나타낸다. 그러나 콤팩트물의 점도가 매우 높아 가공이 어려운 단점이

있다.

3.4 NBR/PA(polyamide) 브랜드

이 브랜드물은 벤젠에 대한 내성이 매우 좋다 그러나 내마모성, 인장강도 등이 떨어지고 가공성이 나쁘다.

3.5 NBR/페놀수지 브랜드

NBR에 페놀수지를 브랜드하는 것은 오래전부터 생산에 적용되어 왔는데 대체로 두 가지 방법으로 활용된다.

첫번째 활용방법은 활성화제와 함께 반응성 페놀수지와 혼합사용하여 가교결합을 형성시키는 것이고, 두번째는 노블락(novolacs)과 같은 반응성이 없는 페놀수지를 보강 충전제와 같은 목적으로 첨가하여 아민(hexamethylene tetramine)으로 경화를 시키는 것이다. 보강효과는 수지의 종류와 양에 따라 달라진다.

이 브랜드제품은 NBR제품에 있어 경도를 높이고 내팽윤성을 좋게하며 페놀수지 제품에 있어서는 내충격성을 향상시킨다.

VI. NBR 배합기술

NBR용 배합약품 및 배합법은 기본적으로 NR, SBR 등 다른 고무들과 크게 다를 바 없으나 NBR 제품의 용도로보아 배합의 응용상 달리 하여야 할 점들이 있다.

1. 가황제

일반적으로 가황제의 주류는 황이나 함황 유기화합물이나, NBR은 용도가 공업용품이 많으므로 특히 영구압축 변형율을 적게하기 위하여 SBR에 비하여 무황(황0.5phr이하)-함황 유기화합물이 많이 적용된다.

황의 사용에 있어서 NBR은 NR이나 SBR보다 황의 용해도가 작으므로 사용에 주의하여야 한다.

황의 사용량이 증대하면 인장응력과 경도가 커지고 영구 변형율이 커진다. 함황 유기화합물 가황제로는 티우람계(TT, TET, TRA 등)나 모르포린 디설파이드가 사용되는데, 티우람계는 가황물에 블루밍이 생기기 쉬우므로 외관이 중요한 제품에는 사용시 주의가 필요하다. 티우람계 가황제는 가황공정중 ZnO와 반응하여 아연화물을 생성하므로(예를들면-TT의 경우 디메틸 디티오카르바민산아연) 가황물의 내노화성이 매우 향상된다.

황이외의 가황제는 유기과산화물(DCP 등)이나 수지가교제가 있다. DCP 가황의 경우 영구변형이 적고 내노화성이 좋다. 영구변형율을 적게하기 위해서는 소량의 황(0.5phr 이하)과 티우람계 가황제를 병용하는 것이 효과가 있다.

촉진조제는 아연화화 금속산화물, 스테아르산 등 지방산이 쓰인다.

내노화성의 향상을 위하여 카드메이트(cadmate)처

Table 4. 각종 고무에 대한 황의 용해도 및 용해열

고 무	용해도(g/고무100g)				용해열 (Cal/mol)
	25°C	40°C	50°C	80°C	
NR	1.3	2.0	3.3	5.1	5,000
NR(가황)	1.2	1.8	3.4	6.3	6,200
SBR 1006	1.0	1.8	3.4	6.1	7,300
니트릴25%NBR	0.4	0.8	1.5	3.0	7,500
니트릴39%NBR	0.3	0.5	1.1	2.1	7,400
IRR	—	.056	0.8	1.7	11,900
EPM	—	0.5	0.9	2.0	6,400

방이 이용되는데, 산화카드뮴과 카드뮴디에틸 디티오카아바메이트를 사용하여 일반 TT를 사용한 내열노화처방에 비하여 월등히 좋은 품질의 제품을 만들 수 있다. 그러나 이 경우 카드뮴에 의한 공해문제가 있다.

2. 노화방지제

노화방지제의 내열노화성은 대체로 오염성 제품이 비오염성 제품보다 좋다. 그러나 같은 계열의 제품은 비슷한 수준을 유지한다. NBC의 경우 내오존성에 비교적 효과가 좋다.

3. 보강제, 충전제

NBR용 보강, 충전제는 SBR과 거의 같이 쓰인다.

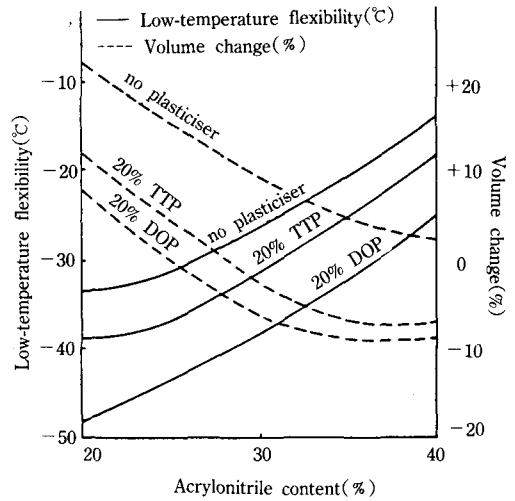


그림 6. 가소제에 의한 AN함량별 체적변화율 및 저온특성.

Table 5. 각종 가소제의 SP 값

Solubility parameter (Cal ^{1/2} /cm ^{3/2})		Solubility parameter (Cal ^{1/2} /cm ^{3/2})	
<i>Process aids</i>		<i>Solvents</i>	
Petroleum jelly	7.5	Propane	6.0
Paraffin wax	7.7	N-Hexane	7.3
<i>Low molecular weight</i>		N-Octane	7.6
Polyethylene	7.8	Cyclohexane	8.2
Stearic acid	8.5	Xylene	8.8
Polyethylene glycol (M=400)	9.0	Toluene	8.9
Polyethylene glycol (M=1500)	8.8	Benzene	9.2
Diethylene glycol	10.4	Methyl ethyl ketone	9.2
<i>Plasticisers(ester type)</i>		Ethylene dichloride	9.8
Diocetyl sebacate	8.7	Methyl isobutyl ketone	9.8
Dibutyl sebacate	8.9	Acetone	10.0
Diocetyl phthalate	8.9	Ethanol	12.9
Dibutyl phthalate	9.4	Methanol	14.3
Tritolyl phosphate	9.8	Water	23.5
Trixylenyl phosphate	9.9		
Petroleum oils	Viscosity gravity constant	Aniline point (°C)	Solubility parameter (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})
Paraffinic	0.78	115	7.2
Naphthenic	0.89	71	8.2
Aromatic	0.96	21	9.2

주로 쓰이는 카이본블랙의 경우 입자경이 작을때 인장강도, 경도, 인장응력이 커지고 내마모성도 커진다. 그러나 반발탄성이 작고 배합물의 무우니 점도가 높지 않다. 스트러처가 큰 카이본 블랙은 압출시 팽창이 적고 무우니 점도가 높으며, 인장응력이 커진다.

표면 pH가 낮은 채널블랙은 가황속도가 느리고 인장응력이 낮다.

무기보강제의 성능은 종류에 따라 큰 폭의 차이가 있다. 내열노화성은 보강, 충전제의 영향을 크게 받는데 카이본블랙쪽이 약하고 산화마그네슘이 강하다. 내유성은 보강제의 종류에 영향이 적다. 보강, 충전제는 기름에 거의 팽윤되지 않으므로 용적분율이 큰 쪽이 전체 팽윤도를 낮게 한다.

4. 가소제

폴리머와 가소제의 상용성은 SP값(solubility parameter)으로서 추정할 수 있다. SP값이 서로 비슷한 물질끼리 상용성이 좋은데 NR, 고니트릴 NBR, 중 고니트릴 NBR, PVC의 값은 각각 약 7.9, 10.3, 9.6, 9.5이다. 각종 가소제의 SP값은 Table 5에 나타나 있다.

NBR용 가소제는 일반적으로 PVC용과 공통으로 사용될 수 있다. 비이행성이 요구되는 경우에는 고분자량의 가소제를 사용한다.

일반적으로 가소제의 첨가로 기름중에서 체적감소가 일어나기 쉬우며, 저온특성이 향상된다.(그림 6 참조)

5. 기타 고무 가공용 배합제

NBR은 대체적으로 점착성이 좋으나 점착성 부여제로서 페놀계수지나 로진, 액상 NBR 등이 쓰일 때 가있다. 또한 고온 소련시 발생하는 겔의 방지를 위한 방지제가 쓰이기도 한다.

VII. NBR의 최적화 응용

NBR의 응용시 중요하게 대두되는 몇가지 점들에 대하여 언급하면 다음과 같다.

1. 사출성형

사출성형 공정에서는 유동성을 좋게하기 위하여 온도를 가능한 한 높게 된다. 이때 문제시되는 것이 공정중 안정성이다. 이와 함께 경제성을 높이기 위하여 가황시간을 짧게하여 생산 사이클을 단축시켜야 한다.

일반적인 티우람 디설파이드를 사용한 가교제는 스코치타임이 짧아 고온을 유지시키는 것이 매우 어렵다. 그런데 NBR배합시 테트라메틸 티우람 디설파이드(또는 디메틸 디페닐 티우람디설파이드)와 N-모르포리닐-2-벤조티아질 설펜아마이드와 지연제(retarder-Valkalent E)와 0.5~0.8phr의 황을 가하였을때 빠른 가황시간에도 불구하고 좋은 공정안정성을 유지한다.(Table 6 및 그림 7 참조)

2. 상온가교

파이프나 큰 용기의 리버라이닝은 수주일 이내의

Table 6. 사출용 가황처방

Vulcanisation system	1	2	3	4
Tetramethyl thiuram disulphide	2.5	1.5	—	—
N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulphenamide	2.0	—	—	—
Dimethyl diphenyl thiuram disulphide	—	—	2.0	—
Caprolactam disulphide	—	—	—	1.5
N-morpholinyl-2-benzothiazyl sulphenamide	—	2.0	2.0	2.0
Vulkalent E	—	1.0	1.0	1.0
Pasted insoluble sulphur(75%)	0.27	0.54	0.8	0.8

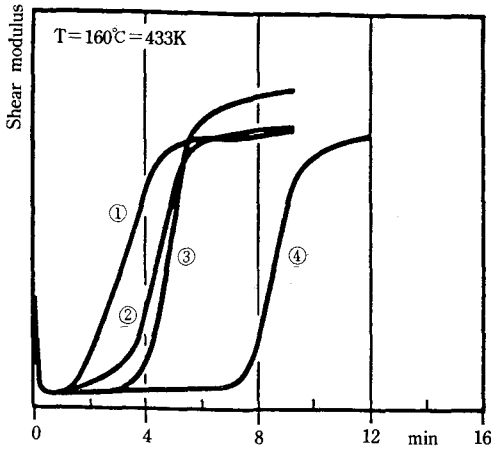


그림 7. 사출용 가황 형태에 따른 가황곡선.

상온가교로서도 충분히 수행될 수 있다.

Table 7의 가황계중 처방 "A"는 비교적 오랫동안 활용되어온 방법이며 "B"~"D"는 그보다 개선된 처방이다.

3. 내열성

고온의 공기 및 유탄유에 대한 내성의 개선은 자

Table 7. 상온가황 가교계처방

	(단위 : phr)			
	처방 A	B	C	D
Sulphur	2.4	2.4	2.4	2.4
Mercaptobenzothiazole	1.0	0.5	—	—
Zinc-n-ethyl-phenyl-dithiocarbamate	—	1.0	0.5	—
Diphenyl guanidine	0.5	—	—	1.0
N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulphenamide	—	—	0.5	—
Mercaptobenzothiazyl disulphide	—	—	—	1.0

동차공업의 발전과 함께 꾸준히 검토되어왔다. 공기가 없는 상태에서 NBR은 열적으로 안정하여 150°C 이상에서도 잘 견딘다.

내열성 향상 방안은 앞의 VI.1에서 언급한 바와 같이 카드뮴 화합물을 이용하는 방안과 산화방지제를 폴리머 측쇄에 결합시키는 방안(IV.6참조)등이 있다. 또한 처방의 개선으로도 어느 정도 향상되는데, 일반적으로 무기충전제의 사용, 실란화합물의 사용, 휘발성이 낮은 가소제의 사용, 티우람디설파이드가

Table 8. 카드뮴 화합물 가황계에 의한 내열노화성의 개선

배 합	1	2
NBR	100.0	100.0
스테아르산	1.0	1.0
SRF 블랙	65.0	65.0
폴리에스테르계 가소제	15.0	15.0
아연화	—	5.0
산화카드뮴	5.0	—
산화마그네슘	20.0	—
황	—	0.5
촉진제 카드뮴디에틸디티오카바메이트	3.5	—
촉진제 DM	0.5	—
촉진제 TT	—	3.0
무우니스코치		
스코치타임 t(min, sec)	4.5	13.0
가황시간 t(min, sec)	6.5	23.0
가황물성 (170°C × 10min)		

배합	1	2
100% 인장응력(kg·f/cm ²)	50	29
인장강도(kg·f/cm ²)	155	181
신장율(%)	240	450
경도(KS)	71	62
열노화(135°C×168h)		
인장강도변화율(%)	+3	+11
신장율변화율(%)	+4	-33
경도변화	+6	+9
압축영구줄임율(150°C×70h)	57	-

고, 메르캅토벤즈이미다졸화아연(zinc mercaptobenzimidazole)의 사용, 아민계 노화방지제의 사용으로 개선된다. 산성충전제를 사용하지 않는 것도 중요하다.

내열성이 좋은 NBR은 IV.5에서 언급한 아크릴레이트 첨가 NBR과 IV.7의 수소화 NBR이 있다.

4. 내한성

내한성의 정도는 시험방법에 따라 다소의 차이가 난다.

NBR의 내한성을 높이기 위해서는 낮은 AN 함량의 NBR사용 또는 BR과 같은 폴리머의 배합(V.2.4 참조), 효과가 좋은 가소제의 증량, 활성카이본블랙의 사용을 들수있다.

5. 영구 압축율

고온에서 영구 압축율을 줄이기 위해서는 과산화물 가황이나 티우람디설파이드와 황공여제(sulpher donor, N,N'-bis-morpholine 또는 caprolactam disul-

phide) 를 조합하여 사용하면 효과가 좋다.

6. 내유성

내유성의 개선과 관계하여 가장 중요한 변수는 AN함량에 따른 NBR의 종류이다. 이때 NBR의 선택은 저온특성과 상반되므로 검토가 필요하다.

다음으로 중요한 점은 가소제의 종류와 양이다. 가소제는 사용량이 많으면 체적감소의 우려가 있으므로 가능하면 가교가 가능한 가소제를 쓰면 좋다. 충전제의 양이나 종류도 적절히 선정해야 한다.

7. 내오존성

NBR은 내오존성이 그리좋은 편이 아니다. 내오존성을 보완하기 위해서는 앞에서 언급한 바와같이 PVC나 EPDM을 혼합하는 것이 좋다.(V.3.1 및 V.2.3 참조), 이렇게 하는 것이 불가능한 경우에는 왁스와 함께 PPD(p-phenylene diamines)계 노화방지제를 다량사용하면 어느정도 효과가 있다.