

Neoprene Rubber

원저. J.P. Mann

E.I. du pont de Nemours & Company, Inc

번역 : 본회 기술과

— 차례 —

- 1. 서 론
- 2. Neoprene 의 제조
- 3. Neoprene 의 종류 및 성능
- 4. 기본배합
- 5. 특수용도를 위한 용용 배합
- 6. 결 론



1. 서 론

Neoprene 은 만능 Elastomer 라 불리워 지는 Chloroprene 중합체의 일반적인 통칭이다. Neoprene 은 Latex 및 dry form 으로 대렬할 수 있는데 중합 Chloroprene 혹은 주성분이 Chloroprene 인 monomer 의 혼합물을 중합하여 만든다.

Neoprene 은 내후, 내열, 내유 및 내약품성이 우수하여 광범위하고 다양한 제품에 이용되고 있으며 특히 전선공업, Sponge 및 잡화 분야, 호스, 벨트, 자동차 부품에 이르기까지 이용되고 있다.

Neoprene 의 이용경도를 간접적으로 설명하기 위하여 1952년도 Neoprene 소비량을 표 1 에 표시하였는데 SBR 및 Butyl 을 제외하고는 합성 Elastomer 중에서 Neoprene 이 가장 월등한 소비량을 보여주고 있다.

표 1. 1952년도 Elastomer 소비량

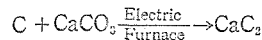
	long. tons	% of Total
첼렌코무	453,588	32.4
SBR	665,939	47.5
Butyl	71,235	5.0
Neoprene	55,452	4.0
N-type	13,874	10.0
총 계	1,400,863	100.0

2. Neoprene 의 제조

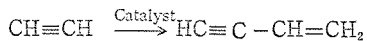
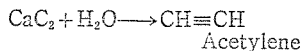
Neoprene 은 다음 과정을 거쳐 제조되는데 첫단계로 Coal 은 Lime stone 과 전기로에서 반응시키면 Calcium Carbide 가 형성되고 이 Calcium Carbide 는 물

과 반응하여 Acetylene 을 발생한다.

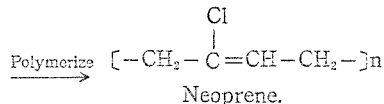
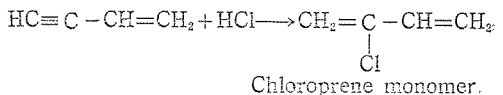
Acetylene 2 분자를 염화 제일구리의 촉매하에 중합시키면 monovinyl Acetylene (MVA)이 얻어진다. 이 MVA 를 염산과 반응시키면 60°C 에서 끓는 Chloroprene monomer 를 형성하고 이를 중합시키면 최종적으로 Neoprene 을 얻을 수 있다. 위에 기술한 각 단계 반응을 화학반응식으로 표시하면 다음과 같다.



Coal Limestone Calcium Carbide



(cuprouschloride) Mono-Vinyl-Acetylene



3. Neoprene 의 종류 및 성능

S type 을 제외한 모든 dry form Neoprene 은 G type 및 W type 의 두 Group 으로 분류되는데 G-group 의 모든 것은 GN-type 과 근본적으로 비슷한 성능을 갖으며 W-group 의 모든 것은 W-type 과 연관성을 갖고 있다.

표 2 Neoprene의 종류

GN	W	S
	WX	
GN-A	WHV	
GR-T	WRT	
CG	AC	
KNR		

GN-A type은 GN type과 거의 비슷한 성능을 갖으며 소량의 phenyl-alpha-naphthyl amine을 부가적 안정제로 함유하고 있는 것은 제외된다.

GR-T type은 내결정성 Neoprene type이다. W type group에는 일반적으로 널리 사용되는 W-type과 내결정성 WRT type, 고결도성 WHV-type 및 새로 개발된 WX type 등이 포함되어 있다. 최근에 알려진 WX는 내결정성이 W type과 WRT type의 중간정도이며 WHV type은 약 125 Mooney 점도의 고결도성을 갖는 것으로 기존 시설에 의해 Oil과 충전제로 신장이 가능하다. 따라서 WHV type은 원가절하 및 가격 경쟁 면에서 유리한 배합으로 사용되고 있다.

상술한 일반적인 용도의 General Purpose type에 부가하여 Special Purpose Neoprene이 있는데 AC 및 CG type이 이에 속한다. 이들 두 type은 결정속도가 빠르며 주로 용매 사용 접착제로 사용되고 있다.

KNR type Neoprene은 유연하고 화학적으로 가소성이 있는 type으로 접착제, 페인트, 및 Spreading Compound에 적합하다.

Neoprene type S는 가황하지 않은 상태로 사용하도록 적절히 안정화시킨 변형되지 않게 튼튼히 가공된 증합체로서 특별히 Crepe Sole로 사용하도록 개발되었다. 또한 S type은 소련작업에 의한 가소성에 대단한 저항력이 있으며 고도로 신장된 배합이 가능함을 나타내고 있다.

즉 400부(part)의 충전제와 150부의 Oil을 사용한

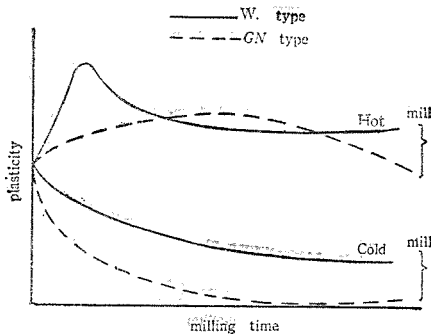


그림 1. Mill Breakdown

실험실 시험이 성공적으로 수행되었다.

이러한 견출한 것처럼 W type과 다른 W type은 raw polymer 형태로서 G type의 Neoprene 보다 안전하고 소련시에 가스도의 변화가 적다.

그림 1에 열소련 및 냉소련시의 가스도를 표시하였는데 GN-type은 W type보다 가스도가 높다.

내결정성 Neoprene 즉 WRT 및 GRT에 대하여 견출하였는데 “결정 혹은 1차전이 (1st order transition)”은 그림 2에서 보는 바와 같이 정도의 증가를 초래하는데 32°F에서 본 내결정성 Neoprene과 일반용 Neoprene의 정도 증가 정도의 차이는 현저하고 WRT 및 GRT 중에서는 WRT type을 최적의 결정저항성이 요구되는 경우에 사용토록 권고하고 싶다.

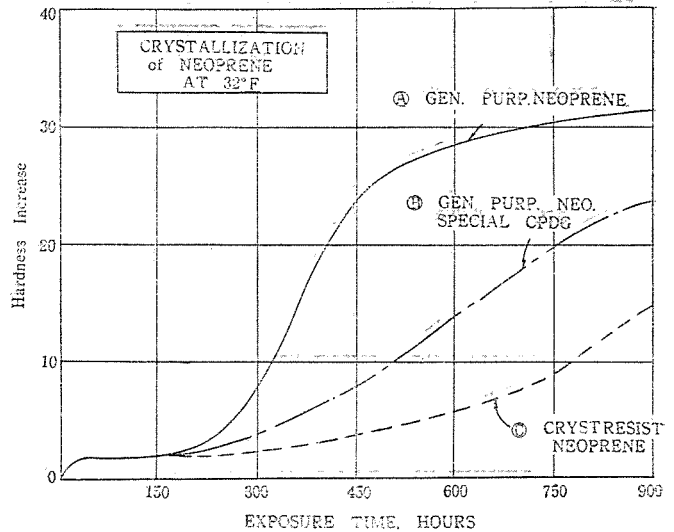


그림 2.

4. 기본배합

Neoprene은 일반적으로 급속의 산화물을 가황촉진 조제제 사용하여 가황하는데 주로 5부의 산화아연과 4부의 산화마그네시움을 혼합한 것이 사용된다. 산화아연은 초기단계에서 가류속도를 높이고 좋은 숙성(熟成) 성능을 보증한다. 또한 Scorch를 증가시키기는 하지만 평단가류 곡선을 나타낸다.

한편 산화마그네시움은 Neoprene에 대하여 작형제로서 작용하고 저장기간과 Scorch에 대한 내구성을 개선하는데 도움을 준다.

아연화에 대한 마그네시움의 혼합비율은 대부분의 적용에 있어서 가공안정성과 가황특성의 고유한 상관성을 고려하여 결정한다. Heavy magnesia는 배합고무를 Scorch가 발생하게 하는 경향이 있는 것과 같이 Neoprene 배합에서는 heavy magnesia가 일반적으로 부적합하다. 따라서 Neoprene 배합에는 회화시킨 light

magnesia 를 추천하고자 한다.

Magnesia 를 사용할 경우 주의할 사항은 수분으로부터 보호해야 하는 점인데 그 이유는 것은 Magnesia 는 가황을 지연시키는 중요한 기능을 갖고 있기 때문이다.

최소한의 수분 흡수를 요하는 특별한 적용의 경우에는 아연화—마그네시아 혼합물을 사용하는 대신에 red Lead (鉛丹)를 사용하는 편이 좋다.

그러나 Lead 의 독성 (toxicity) 때문에 사용이 허용될 수 없는 응용에 있어서는 내수성이 좋은 Hi-Sil 과 같은 Silica type 의 충전제와 더불어 적당한 비율의 Magnesia 와 아연화를 사용하던 소기의 목적을 달성할 수 있다.

가류 속도에 있어서는 W type 이 일반적으로 G type 보다 느리다. 적당한 가류시간에 만족한 가류 고무를 만들기 위하여는 유기 가류촉진제를 사용하는 것이 필수적인데 W type 의 가류를 위하여 세가지 부류의 가류촉진방식이 개발되 었다.

표 3 W type Neoprene 의 가류촉진방법

	Group I	Group II	Group III
가류속도	적당하다	빠르다	아주빠르다
안 전 도	좋다	적당하다	Sdorchiy
	1	1	1
Thionex 0.5	NA-22. 1.0	NA-22 0.5	
DOTG 0.5	MBTS 1.0		
Sulfur 1.0			
	2	2	2
Thionex 1.0	DOTG 3.0	NA-22 0.4	
DOTG 1.0	Thionex 1.0	Thionex 0.5	
Sulfur 0.5	Sulfur 1.0	DOTG 0.5	
		Sulfur 1.0	

가류속도는 표 3에서 보는 바와 같이 3가지로 분류되며 첫째는 guanidine 및 thiuram Sulfide 와 같은 전형적인 고무 가황촉진제와 유허을 사용하는 것이고 두 번째는 MBTS 와 같은 지연제와 더불어 일종의 Imidazole 인 NA-22 와 같은 Neoprene 가황촉진제를 사용한 경우이며 세번째는 NA-22 단독 혹은 Group I 에 기록된 배합을 변형시킨 것이다.

한편 G type 은 무기 충전제가 가류를 지연시키는 경우를 제외하고는 일반적으로 유기 가류 촉진제를 사용하지 않고도 만족할만한 가황 속도로 가황이 가능하다. GN type 과 W type 배합에 요구되는 기본배합 성분을 비교하여 표 4에 표시하였다.

이 표에서 보는 바와 같이 W type 의 배합에서는 NA-22 0.5 부를 사용하였고 GN type 배합에서는 촉진제를 사용하지 않고 서도 만족할 만한 가황이 될 수 있음을 보여주고 있다.

표 4 Neoprene 기본배합

Type GN	100	—
Type W	—	100
PBNA	1	1
MgO	4	4
ZnO	5	5
Na-22	—	0.5

Neoprene 배합 고무에 있어서 중요한 것은 충전제의 선택인데 일반적으로 모든 Carbon black 은 G type 의 배합에서보다 W type 배합에서 보다 큰 보강력을 발휘한다.

Channel 및 Furnace 블랙은 대단히 큰 보강력을 공급하며 내후 및 마모, 인열에 현저한 저항성을 준다.

또한 높은 탄성 및 굴곡 균열에 대한 저항력이 필요한 경우에는 Furnace 및 thermal black 을 사용하는 것이 좋다.

Clay 및 whitening 같은 무기 충전제는 일반적으로 보강력을 발휘하지 못하지만 Neoprene 가황 고무의 물리적인 특성을 변경시키는 회색제로서 작용한다.

Carbon-black 이외의 충전제 중에서는 Clay 가 훌륭한 내후성을 주지만은, Baryte 는 무기산에 저항성이 강하다. 또한 whitening 은 내열성 배합을 위한 충전제로서 좋다.

Neoprene 배합에 가스제로 사용되는 oil 의 선택에 있어서도 충분한 고려를 하지 않으면 안되는데 일반적으로 사용되는 대부분의 가스제는 석유계의 Process oil로서 140~180°F 의 아니린 (Aniline point) 점을 갖는 것들이 가장 적합하다. 그러나 적은 경화를 방지하여야 하는 배합에 대하여는 Ester 계 및 polyester 계 가스제를 사용하는 것이 좋다. 노화방지제는 광, 열, 오존, 및 기후의 영향으로부터 초래되는 고무의 물성 저하를 방지하기 위하여 사용되어야 하는데 특별한 용도를 제외하고서는 1 내지 2부의 phenyl-alpha-naphthylamine 혹은 phenyl-beta-naphthylamine 으로 충분하다.

모든 type 의 Neoprene 은 여러 온도에서 소련할 때 비슷한 열특성 (thermal characteristics)을 갖는데 이러한 특성을 마음 속에 두어서 가공시의 온도가 최적의 성능을 얻도록 조정하는 것이 대단히 중요하다. 즉 160°F 이하에서는 Elastic phase 로 존재하는데 결합력이 강하고 배합 성분을 충분히 분단시킬 수 있는 충분한 내부전단 응력을 갖기 때문에 최상의 분산을 위하여서 Elastic phase (彈性相)에서 소련을 행하여야 한다. 온도에 따른 Neoprene 의 열특성은 다음과 같다.

- 160°F 이하 : Elastic phase
- 160°—200°F : Granular stage
- 200°F 이상 : Plastic phase

Open Roll 에서 혼합작업을 할 경우 배합물을 가하는 순서에 세심한 주의가 하여야 하는데 각해제인 Magnesium oxide 는 Neoprene 이 Roll 에 무전제하계 감길 때 가해야 하며 노화방지제, 지연제와 스테아린산과 같은 Roll 윤활제는 충전제 다음에 가하여야 한다. 충전제를 첨가할 때에는 hard black 을 가한 후에 soft black 및 무기 충전제 그리고 oil 류를 계속하여 가하여야 하며 각 혼합작업은 batch 가 파립상 단계에 도달하기 전에 배합물을 혼합하도록 하여야 한다.

Banbury 에서 혼합할 때는 가능한한 Elastic phase 로 batch 온도를 유지하기 위하여 충분한 냉각수를 공급하는 일이 중요하며 발열을 막기 위하여는 rotor 의 회전속도를 느리게 하는 것이 좋다.

혼합 순서는 Neoprene 을 1,2분 동안 소련한 뒤에 노방제, Magnesium oxide 및 hard black 을 가하여야 하며 수분 후에 잔여 충전제, 다음에 Roll, 아연화 및 촉진제를 계속하여 가한다. 그러나 고촉진 배합의 경우는 아연화 및 촉진제는 Roll 에서 후에 첨가하여야 한다.

5. 특수용도를 위한 응용배합

자동차의 heater 용 호스는 내열성능이 최대한 발휘되어야 함으로 유황 혹은 유황과 같은 성능을 갖는 물질을 포함하지 않는 W type Neoprene 을 추천하려 한다. 노화방지제에 있어서는 보통 사용하는 양보다는 많은 양을 필요로 하는데 Octamine (diphenylamine-diisobutylene)과 같은 노화방지제 4부를 가하는 것이 효과적임이 알려졌다.

충전제의 내열성(Heat Resistance)은 그림 3에서 보는 바와 같이 Whiting 이 가장 우수하다.

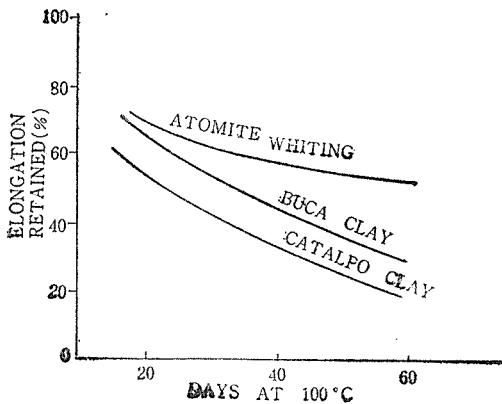


그림 3 Carbon-black 이외의 충전제에 대한 열노화 효과

주 Whiting 배합물을 212°F 에서 60일동안 노화시킨 후 신장율을 측정한 결과 60%에 달하였고 Carbon

black 중에서 내열성이 가장 우수한 MT black 의 경우에는 동일조건하에서 약 30% 정도의 신장율을 보여주고 있다.

Carbon black 의 내열성은 그림 4에 표시하였는데 일반적으로 Channel black 은 내열성 배합의 경우 사용을 피하여야 한다.

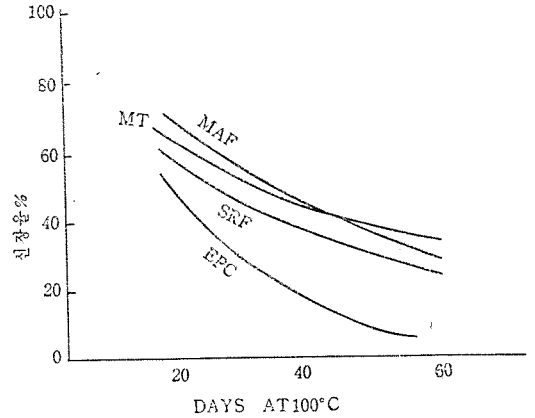


그림 4. 열노화에 대한 C-B 의 효과

가소제로서는 점성의 석유계 oil과 같이 낮은 휘발성을 갖고 있는 것이 사용되어야 한다. 굳는 경향과 노화 후에 신장율의 감소를 최소한도로 억제하기 위하여는 Zinc oxide 의 사용량을 보통보다 증량하여야 하는데 일반적으로 10 내지 15부가 적당하다. 고가가류 상태에서 최대의 내열성을 얻을 수 있어야 함으로 가황촉진제로서 NA-22를 사용하는 것이 좋다.

heater 용 호스의 내수성을 높이기 위하여 Hi-Sil과 같은 Silica type 충전제의 혼합을 전술한 내열성 충전제와 아울러 소개하고자 한다.

Neoprene 가황고무는 유조선의 유출호스의 카바와 같이 사용조건이 가혹한 외부 용도로도 널리 응용되는데 이는 Neoprene 가황 고무의 내후 및 내오존성 때문이며 내후성을 위한 충전제의 선택에 있어서는 미립자의 black 이 Semireinforcing black 및 hard clay 다음으로 좋다. Whiting, Calcium Silicate, baryte 혹은 Magnesium carbonate 의 사용은 피하여야 하며 최적의 내후성을 얻기 위한 가황고무의 Neoprene 의 함량은 용적 퍼센트로 적어도 50% 이상 함유하여야 한다.

또한 Neoprene 배합고무는 내오존성이 현저하지만 비교적 다량의 노화 방지제를 사용하여야 하는 경우에는 diphenyl para-phenylene diamine 을 포함하고 있는 것들이 특히 효과적이며 정적인 노출에 있어서는 표면에 Bloom 을 일으키는 미세결정의 Wax 를 사용하는 것이 대단히 효과적이다. Carbon black 의 충전에 있어서는 증용의 충전이 최상의 내오존성을 얻을 수 있다.

동적 응용에서 요구되는 최고의 탄성 및 내영구압축을 위한 배합에서는 고가황 상태가 필수적으로서 NA-22와 같은 가황촉진제를 사용하는 것이 좋고 MBTS와 같은 지연제는 사용치 않아야 한다.

Neoprené 가황고무는 탄성에 있어서 천연고무와 거의 비슷하지만 그림 5에서 보는 바와 같이 충전을 증가시켰을 경우 탄성에 있어서의 감소 정도가 Neoprene에서 보다 천연고무가 더 크다.

Neoprene 중에서 G type 이 가장 탄성이 좋아서 최고의 탄성이 요구되는 경우에 사용되며 소량의 soft black 으로 충전시키는 것이 좋으나 무기 충전제 및 사부의 사용은 피하여야 한다.

강화류에서는 압축되는 횟수에 관계없이 견고한 접촉을 유지 하기 위하여는 높은 내 영구압축 변형율을 필요로 하는데 이러한 배합에는 W type Neoprene을 사용하는 것이 좋다. W type 가황산고무는 250°F에서도 천연고무보다 낮은 영구변형율을 나타낸다. 유행

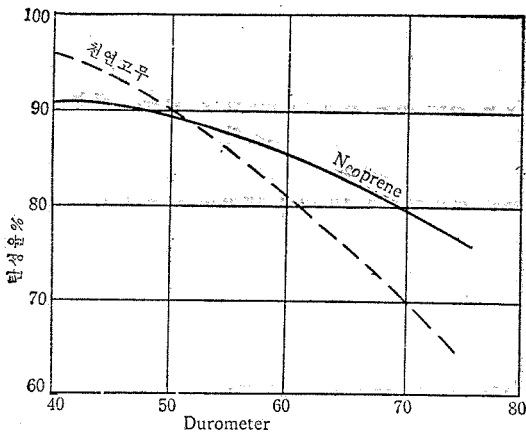


그림 5 탄성율에 대한 경도의 영향

은 특히 높은 온도의 노출에 대하여는 피하여야 하고 Channel black 을 제외하고는 Carbon black 의 충전은 좋으나 높은 변형을 주는 Clay 와 같은 무기충전제의 사용은 피하는 것이 좋다.

열가소성 수지 및 사부는 내변형성을 저하시킴으로 가스제는 최소한으로 보유하여야 한다.

Neoprene 은 그의 분자에 다량의 염소를 포함하고 있기 때문에 연소(combustion)성이 없다. 이 특성 때문에 화염에 견디어야만 하는 mine conveyer Belt 에 사용된다. antimony oxide 및 clay 와 같은 열전도성이 있고 증량도 할 수 있는 물질을 첨가함으로써 불연소성을 높여줄 수도 있다.

만일 가스제가 필요할 경우에는 tricresol phosphate 와 같은 불연소성 재료를 사용하는 것이 좋고 염소가 첨가된 paraffin 유도체도 배합제로서 효과적이다.

6. 결 론

Neoprene 의 화학적인 성질은 거의 만능에 가까운 elastomer 로 만드는 근본적인 특성을 지니게 하며 배합제의 적당한 조합을 선택함으로써 배합사는 독특한 특성을 개발할 수 있을 것이다.

그리고 Neoprene 의 여러 가지 저항성 때문에 앞으로 Neoprene 의 소비량은 점점 증가할 것으로 기대된다.

(참고문헌)

- (1) "Encyclopedia of chemical Technology," Interscience Publishes, Inc Vol. II, p. 852
- (2) Thompson, D.C, Mechanical Molded Goods-Neopren and Hypalon," E.I. du pont de Nemeurs and co, Inc, Elastomers Division, 1955
- (3) Whitby, G.S, Editor-in-chief, Syothetic Rubber." John Wiley and Sons, Inc, 1954. (끝)

《全國 불조심 強調期間》

나하나의 불조심 나라살림 이룩한다

(11. 1 ~ 11. 15)