

## 클로로프렌고무의 내열성과 배합에 대하여

金 駿 洙

### 1. 序 言

고무재료는 인류문명이 발전됨에 따라 우리 생활에서 떼어놓을 수 없는 중요한 역할을 하고 있다. 일상생활에서부터 고도의 정밀과학 제품에 이르기까지 고무部品이 소요되지 않는곳이 없다 하겠다. 특히 공업이 발달됨에 따라 工業用品의 수요는 증가 일로에 있으며 使用環境이나 사용방법도 크게 변화하여 요구특성의 폭이 넓어지고 또 엄격하여 지고 있는 실정이다. 그 가운데에서도 고무部品の 耐熱性에 대하여는 혹독하리 만큼 고도의 것이 요구되고 있는 실정으로서 여기에서는 클로로프렌고무에 대한 耐熱성과 그 향상책을 소개하고자 한다.

클로로프렌고무는 耐熱老化性, 耐오존性, 耐油性 등이 뛰어나며 그 이외에도 우수한 물리특성을 특징으로 되어 있기 때문에 이들 여러가지 특성이 複合적으로 요구되는 고무제품에 널리 사용되고 있으며 工業用品 분야 특히 自動車産業에 依存度가 높아서 50% 이상이라고 추정되고 있다.

클로로프렌고무는 自動車 部品으로서 엔진 주위에 많이 사용되어 왔으며 自動車の 排氣가스 대책이나 燃料對策에 따라 엔진주위의 溫度上昇은 피할수 없게 되었고 이 때문에 耐熱性이 우수하고 효과있는 배합제를 첨가하여 실용성있는 耐熱配合를 확립하기 위한 노력이 계속되어 왔다.

클로로프렌고무의 熱老化에 관하여 配合面에서 耐熱성을 개선하는 방법으로서 다음의 여섯가지 방법을 들 수 있다.

#### 1) 鹽酸捕促劑의 첨가

\* 洪陵機械工業會社

- 2) 不安定構造(아릴位 鹽素)의 제거
  - 3) 공기와의 접촉방지
  - 4) 노화방지제의 첨가
  - 5) 加黃系의 선택
  - 6) 耐熱性이 좋은 polymer 와 blend
- 여기에서는 위의 6 가지 방법을 중심으로 클로로프렌고무의 耐熱성과 배합에 대하여 소개한다.

### 2. 클로로프렌고무의 耐熱性

#### 2.1 클로로프렌고무의 分子構造

클로로프렌고무는 2-chloro-1-3-butadiene( $C_4H_7Cl$ )을 원료로하여 乳重合法으로 제조되는데 이때 重合溫度와 分子量 調節劑에 의해서 分子構造는 크게 변화한다.

重合溫度와 分子構造의 관계를 들면 表1과 같다.

1,4結合 가운데 trans型은 結晶化하기 쉽고 短時間에 強度의 發現이 요구되는 接着 grade는 10°C 부근의 온도에서 중합된다. 1,2結合에 함유되는 아릴位 鹽素는 反應性이 풍부하고 脫鹽酸 혹은 架橋反應의 開始點이 된다.

일반용 클로로프렌고무는 重合溫度 40°C 부근에서 제조되므로 1,2結合에 함유량은 대개 1.6%이다. 1,2結合이 活性鹽素가 架橋에 미치지 않고 未反應인 未加黃物中에 남아 있으면 脫鹽酸의 원인이 되어 耐熱성에 나쁜 영향을 미치게 된다.

클로로프렌고무는 分子調節劑에 의해서 黃變性과 非黃變性의 두가지 type 이 있으며 그들의 특징을 들면 表2와 같다.

表1. 重合溫度와 分子構造 組成率

重合溫度 (°C)	1,4 結合 (%)			1,2 結合 *3 (%)	3,4 結合 *4 (%)	合計
	Cis *1	Trans *2	計			
- 40	5	94	99	0.9	0.3	100
- 10	7	—	—	—	—	—
+ 10	9	84	93	1.1	1.0	95
+ 40	10	86~81	96~91	1.6	1.0	93~99
+ 50	11	—	—	—	—	—
+ 80	—	87	87	2.0	2.1	91
+ 100	13	84	84	2.4	2.4	89

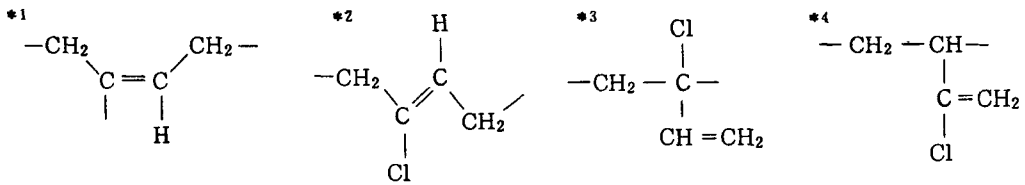


表3. 各種 고구의 物性比率

特 性	NR	SBR	CR	NBR	IIR	ACM	EPT	POR	CHR	CHC
比 重	0.91	0.96	1.23	0.98	0.92	1.09	0.87	1.02	1.36	1.27
耐 油 性	D	D	B	D	B	A	A	A	A	A
耐 熱 性	D	C	B	B	A	A	A	A	A	A
耐 寒 性	A	B	B	B	B	C	A	A	C	B
耐 炎 性	D	C	A	D	D	D	D	D	A	B
耐 가스 透過 性	C	C	B	B	A	C	C	C	A	B
耐 摩 耗 性	A	A	A	A	A	C	A	B	C	B
耐 水 性	A	A	B	B	A	C	A	B	B	C
壓 縮 歪 性	A	A	A	A	A	C	A	B	C	B
彈 性	A	A	A	B	D	C	A	A	C	A

A: 優      B: 良      C: 可      D: 不可

表2. 黃變性 CR과 非黃變性 CR의 加黃物性

黃 變 性 *1	非 黃 變 性 *2
高 彈 性	耐 熱 性 良 好
高 引 裂 強 度	壓 縮 永 久 變 形 性 良 好
屈 曲 龜 裂 抵 抗 性 大	引 裂 強 度 比 較 的  낮 음.
高 溫 時 強 度 良 好	低 硬 度
耐 熱 性 比 較 的  낮 음.	低 引 張 應 力
壓 縮 永 久 變 形 率 低	高 溫 時 強 度  낮 음.

\*1. 加黃促進劑를 사용하지 않고 金屬酸化物만 사용

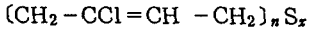
\*2. 加黃促進劑系

ethylene thiourea(EU) 0.5<sup>phr</sup>

tetramethyl thiuram disulfide(TMTI) 0.5<sup>phr</sup>

黃變性은 아래와 같은 구조로서 分子鎖中에 polysulfur를 含有하고 있기 때문에 熱에 의하여 S結合 위치에서 절단되기 쉬우며 耐熱性은 polysulfid를 含有하지 않은 非黃變性에 비하면 낮은 편이다.

黃變性的 구조



n : 80 ~ 100 , S<sub>x</sub> : 2 ~ 6

클로로프렌 고무는 分子鎖中에 Cl을 함유하고 있기 때문에 表 3에서 보는 바와같이 diene系 고무와 鹽素系 고무의 특징을 共有하고 있다.

2.2 클로로프렌고무의 熱老化

클로로프렌고무는 chip狀으로 시판되고 있는데 熱, 光, 酸素등에 폭로하여 두면 脫鹽素色을 일으켜 변색, 무우니粘度 增加, gel化등으로 진행한다. 클로로프렌 고무의 脫鹽素色을 조사하는 방법으로서 클로로프렌 고무에서 발생하는 鹽素의 측정이나 熱天秤에 의한 重量變化

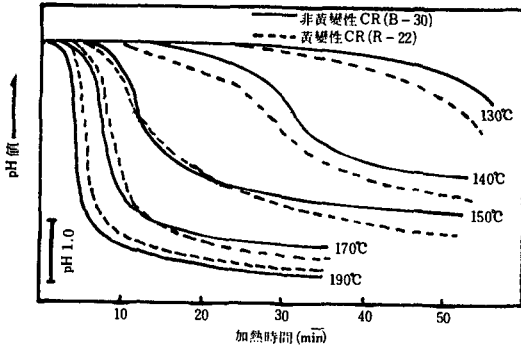


그림 1. 여러가지 加熱溫度에 따른 CR 原料고무의 pH 값의 經時變化.

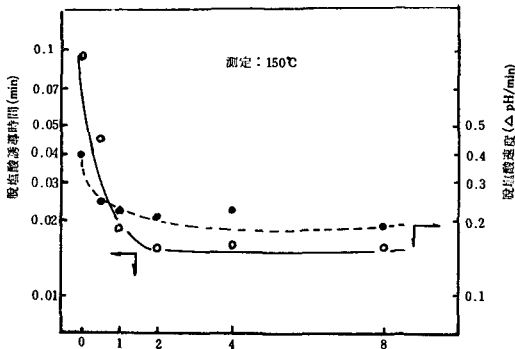
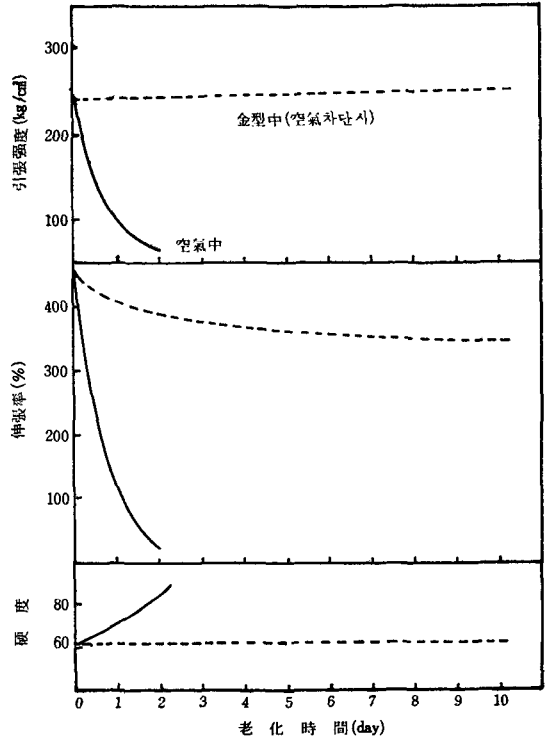


그림 2. 非黃變性 CR의 脫鹽素에 미치는 MgO의 添加 영향

등을 들 수 있으며 고무에서 발생하는 鹽素를 KCl 용액에 흡수시켜 용액의 pH가 저하하는 모양을 보면 그림 1과 같다. 온도가 높아지면 pH 값은 단시간에 급속히 저하한다.



클로로프렌 고무 (M-40)	100
스테아르산	0.5
노화방지제 PA	1
산화마그네슘	4
FEF black	40
Vinimizer # 20	10
산화아연	5
가황촉진제 EU	0.5

그림 3. 150°C에서 CR 加黃物의 物性變化

pH가 급격히 저하할 때의 接線에서 求한 脫鹽素速度의 溫度依存性은 직선으로 나타나며 活性化 energy는 24Kcal/mol로서 ZnO/ethylene thiourea 加黃系에서의 架橋反應速度의 活性化 energy 23Kcal/mol과 거의 같은 값이 얻어지고 있다.

클로로프렌 고무에서 발생하는 鹽素의 捕促劑로서 일반적으로 MgO가 사용되고 있으며 그 變量效果를 보면 그림 2와 같다.

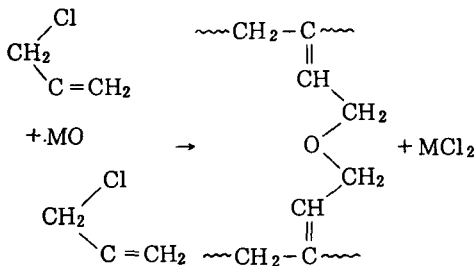
色の 발생은 초기에는 약하며 MgO 1~2Phr에 상당하는 鹽素量이 발생하고 이 量은 活性鹽素量과 거의

같다. 계속 일어나는 脫鹽色은 MgO 8 Phr에서는 捕捉되지 않을 정도로 많이 발생한다. 일반적으로 사용되고 있는 MgO가 4 Phr이면 초기에 발생하는 鹽色을 捕捉하는데는 충분하다. 한편 amine系 노화방지제를 2 Phr 첨가하여도 鹽色の 捕捉効果는 나타나지 않는다.

클로로프렌고무 加黃物의 노화는 色素에 의하여 촉진되며 色素와 접촉하지 않도록 金型中에서 熱老化 시켰을 때에는 그림 3에서 보는 바와 같이 空氣中일 때에 비하여 인장강도, 신장율 및 경도의 변화가 매우 적다.

클로로프렌 고무의 加黃은 일반적으로 金屬氧化物에 의하여 그 架橋反應은 아래와 같고 아릴位 鹽素가 反應하며 架橋는 ether 結合이 된다. 그 加黃舉動은 시간과 더불어 modulus와 경도가 증가하고 平衡點이 없는 硬化型을 나타낸다.

클로로프렌고무의 金屬氧化物에 의한 架橋反應.



클로로프렌고무의 加黃物中에 아릴位 鹽素가 미반응 상태로 남아 있으면 耐熱性에 손상을 줌으로 이를 제거하기 위하여 加黃을 타이트하게 하거나 dodecyl mercapthane을 첨가하는 등의 방법이 있다. dodecyl mercapthane을 1.5 Phr 첨가하므로써 熱老化后의 신장율의 殘留率이 크며 硬度的 변화는 적고 耐熱性은 향상된다. mercapthane은 냄새가 있으므로 냄새가 나 것을 피해야 하는 제품에는 적합하지 못하다.

클로로프렌고무는 熱老化에 의하여 modulus와 경도가 증가하고 신장율은 감소하므로 소위 硬化老化型 고무에 속한다. 따라서 耐熱性은 熱老化后의 modulus, 경도 및 신장율의 변화가 적은것일 수록 좋은것이라고 할 수 있다.

### 3. 클로로프렌고무의 耐熱配合

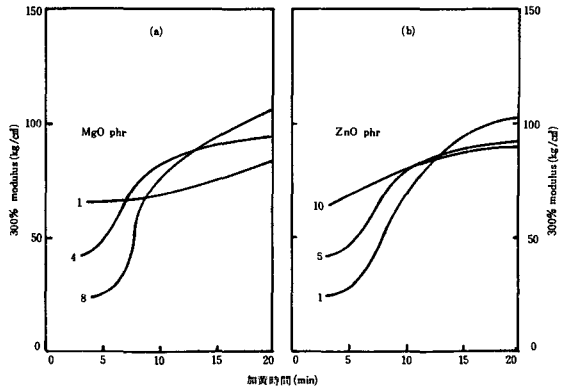
#### 3.1 Grade의 선택

클로로프렌고무의 내열배합에는 黃變性 보다 非黃變性이 좋다. 최근 非黃變性으로서 다스 내열성이 향상된 grade가 발표되고 있다.

#### 3.2 鹽酸捕捉劑 (금속산화물)의 사용

클로로프렌 고무의 배합에는 鹽酸捕捉劑로 산화마그네슘이 보통 4 Phr 첨가된다. 산화아연은 클로로프렌고무의 架橋劑로서 사용되며 가교시에 발생하는 염산과 반응하여 ZnCl<sub>2</sub>가 된다.

일반적으로 MgO와 ZnO를 병용하며 그 병용효과는 그림 4에서 보는 바와 같이 ZnO를 증량하면 가황이 빨라지는데 MgO는 반대로 느려진다. 내열성을 높이는 데는 가황이 타이트하고 또 平坦加黃이 바람직하므로 가공안정성을 가미하여 MgO : 4 Phr, ZnO : 10 Phr의 비율로 사용된다. 최근 ZnCl<sub>2</sub>와 같은 금속염화물은 클로로프렌 고무의 탈염산을 촉진하여 노화를 빠르게 한다고 하고 있어 MgO와 더불어 ZnO의 효과를 증진시킬 필요가 있을 것이다.



	a	b
클로로프렌 고무(GNA)	100	100
노화방지제	2	2
스테아르산	0.5	0.5
SRF black	30	30
산화아연	5	변량
산화마그네슘	변량	4

그림 4. MgO 및 ZnO 使用量과 Modulus의 關係 (加黃溫度: 153°C)

#### 3.3 가황촉진제의 선택

클로로프렌 고무의 가황촉진제로서는 내산성 이외에 다른 물성과의 밸런스등으로 미루어 ethylene thiourea (EU)가 효과적이다. 사용량은 0.5~1.0 Phr이 바람직하다. tetramethyl thiourea는 열노화에 따른 신장율 변화를 적고 내열성은 좋지만 독성문제가 있다.

황 또는 황을 방출하는 가황촉진제는 내열성에 대하

여 나쁜 영향을 미치므로 사용하지 않는것이 좋다. Pe-oxide 가황에 대하여는 後述하겠으나 앞으로의 문제점으로 대두되고 있다.

3.4 軟化劑, 可塑劑의 선택

고무의 내열노화성은 연화제나 가스제의 휘발성에 의존하므로 휘발이 잘되지 않는것이 좋다고 하고있어 植物油나 脂肪酸 ester 이 내열성 향상에 효과가 있다.

클로로프렌 고무의 내열노화성에 효과가 있는 식물유

로서의 rape oil 이나 아마인유가 있으며 이들은 그림 5에서 보는 바와 같이 140°C에서 방치하여도 중량변화가 없으며 gel化하여 남는다. 또 이들은 乾性油 혹은 半乾性油로서 酸素의 受容體로서의 역할도 한다.

植物油 가운데에서는 表 4에서 보는 바와 같이 rape oil 은 열노화후의 신장율의 잔유율이 크고 耐熱性은 좋은 편이며 첨가량은 10~15 Phr이 적당하다. 결점으로서는 가황을 느리게 하거나 곰팡이가 발생하기 쉬운 것들을 들수 있다. rape oil 과 DOP 를 併用할 때는

表 4. Carbon black 및 軟化劑의 效果

	1	2	3	4	5	6	7	8
CR (B - 10 H)	100	100	100	100	100	100	100	100
스테아르酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
산타이트	2	2	2	2	2	2	2	2
Kenflex - A	10	10	10	10	10	10	10	10
t-dodecylmercapthane	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Octamine	4	4	4	4	4	4	4	4
Aranox	1	1	1	1	1	1	1	1
노화방지제 D	1	1	1	1	1	1	1	1
산화아연	10	10	10	10	10	10	10	10
가황촉진제 EU	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化마그네슘	4	—	4	4	4	4	4	4
酸化칼슘 (CML 21)	—	5.6	—	—	—	—	—	—
MT carbon black	70	70	100	—	—	—	—	—
FT "	—	—	—	50	—	—	70	70
FEF "	—	—	—	20	25	25	—	—
SRF "	—	—	—	—	30	30	—	—
炭酸칼슘	40	40	—	20	—	—	—	—
菜種油	8	8	8	8	10	—	8	—
T - P - 90 B oil *1	—	—	—	—	—	10	—	8

加 黃 條 件

160°C × 20 min

160°C × 10 min

物 性	300% modulus (kg/cm <sup>2</sup> )		인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )		신장율 (%)		경도 (Hs)	
		58	39	86	132	136	141	85
	110	103	112	162	188	188	196	187
	660	830	510	360	430	420	520	490
	59	57	60	63	61	62	56	55

老 化 條 件 (gear oven)

120°C × 150 hr

120°C × 200 hr

耐 老 化 性	인장강도 잔유율 (%)		신장율의 잔유율 (%)		경도변화 (Hs)			
	85	84	96	94	90	94	82	95
	82	72	94	90	90	67	86	76
	+ 5	+ 10	+ 6	+ 6	+ 10	+ 18	+ 7	+ 16

\* 1. 耐熱性 可塑劑: di(butoxy-ethoxy ethyl) formal.

DOP 만 단독으로 사용하였을 때에 비하여 내열성과 내한성은 향상된다.

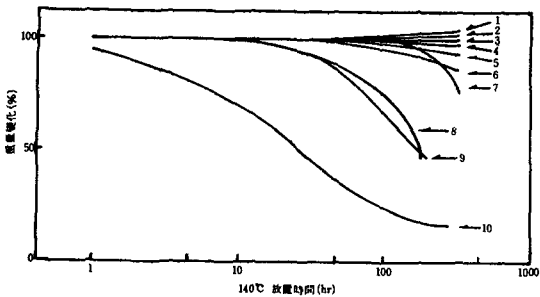
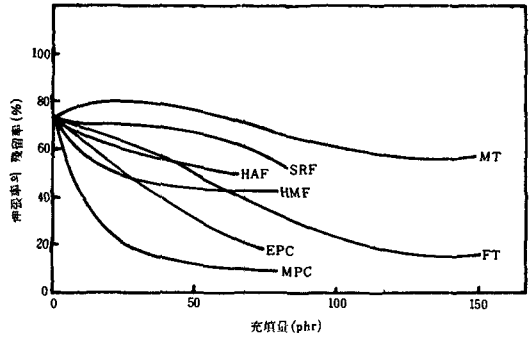


그림 5. 可塑劑, 軟化劑의揮發 減量

그림 5의 可塑劑 및 軟化劑

1. Rape oil
2. 아마인 油
3. Paraplex G-25; polyester MW = 8,000, Rohm & Hass
4. Polysizer P-202.; sebacic type polyester MW=8,000, 大日本 ink
5. ADK cizer P-200.; adipic type polypropylene MW=2,000,旭電化
6. 야자油
7. Vinisizer #20.; di-tridecyl phthalate
8. 可塑劑 DOZ
9. 可塑劑 DOP
10. Light process oil



클로로프렌 고무 (M-40)	100
노화방지제 PA	1
산화마그네슘	4
산화아연	5
가황촉진제 EU	0.5
Carbon black 變種	變량

加黃 : 150 °C × 20 min  
 熱老化 : 120 °C × 168 hr

그림 6. 熱老化後의 伸張率의 變化에 미치는 Carbon black의 영향.

白色充填劑 가운데 微粉달크, 실리카, 微粒子탄산칼슘, 클레이 등은 신장율이 크고 熱老化後의 신장율의 변화도 적으며 내열노화성은 좋은 편이다. 白色充填劑는 단독으로 사용하는 일은 적으며 요구물성에 따라서 carbon black 과 併用되는 일이 많다.

### 3.5. 충전제의 선택

충전제로서 carbon black 과 白色充填劑가 있으나 클로로프렌 고무의 일반적인 물성에 대하여 제일 영향을 미치는 배합제이다.

carbon black 이 클로로프렌 고무의 耐熱老化性에 미치는 영향을 보면 그림 6 과 같다. 熱老化後의 伸張率의 殘留率에 대하여는 furnace black 이 좋으며 그 가운데에서도 粒子徑이 거치른 thermal 系 carbon black 이 良好하다. 같은 thermal 系 carbon black 에서도 MT carbon 과 FT carbon 은 物性에 미치는 영향이 달라서 表 4 에서 보는 바와 같이 MT carbon 단독으로는 충분한 인장강도를 얻을 수가 없다. 物性의 balance를 취하기 위하여는 thermal 系 carbon black 과 SRF나 FEF와 併用하면 효과가 있다.

### 3.6. 노화방지제의 첨가

노화방지제를 사용하므로써 내노화성이나 내오존성이 개선된다. 각종 노화방지제가 클로로프렌 고무의 특성에 미치는 효과를 보면 表 5 와 같다.

Radical 連鎖禁止 및 過酸化合物分解의 양쪽 作用을 가진 amine 系, diamine 系, amine 反應生成物 및 이들의 blend 系는 내노화성 또 내오존성 개선의 효과가 있으나 汚染性인 缺點이 있다. 기타 노화방지제는 耐熱性에는 별로 효과가 없다.

대표적인 노화방지제들이 단독으로 클로로프렌고무의 내노화성에 미치는 효과를 보면 그림 7 과 같다. 경도 변화와 신장율의 殘留率의 관계에서 내노화성을 보면 octamine, OD, D 및 B 가 좋은 편이다. 3C 나 RD와 같이 耐오존性을 고려하여 노화방지제를 사용하는 경우 저장중 compound 가 스코오치를 일으키기 쉽

表5. 老化防止劑의 種類에 따른 加黃物性에 미치는 영향

種 類	特 性 *1	加黃速度	耐老化性	耐오존性	金型汚染性	市 販 品 *2
Amine 誘導品		○	◎	○	×	D, PA
Diamine 誘導品		△	○	◎	×	Aranox, 3C, OD, TP
Amine 의 反應生成物		○	○	○~◎	△	B(BA), Octamine, RD
Blend 物		○	○~◎	○~◎	△	HP
Phenol 誘導品		◎	○	△~○	◎	BHT
Thiourea 系		×~△	△	△~○	×	NS-11
Imidazol 系		◎	○	△~○	○	MB

\* 1. 判定: ◎ 効果가 큼, ○ 効果多少 있음, △ 効果 없음, × 劣 영향을 미침.

配合: ASTM D 15 carbon black 표준배합.

- \* 2. 組成: D : Phenyl-β-naphthyl amine (PBN)  
 PA : Phenyl-α-naphthyl amine (PAN)  
 Aranox : P-(P-tolyl-sulfonylamino)-diphenylamine  
 3C : N-isopropyl-N-phenylene diamine (IPPD)  
 OD : Diphenylamine derivative (ODPA)  
 TP : Mixture of diaryl-P-phenylene diamine  
 B : High temperature reaction product of diphenylamine and acetone (ADPAR)  
 Octamine: Reaction product of diphenylamine and diisobutylene  
 RD : Polymerized trimethyl dihydroquinoline (TMDQ)  
 HP : Blend of D and diphenyl-P-phenylenediamine  
 BHT : 2,6-di-tert-butyl-cresol (DTBMP)  
 NS-11 : Thiourea derivative  
 MB : 2-Mercaptobenzimidazole (MBI)

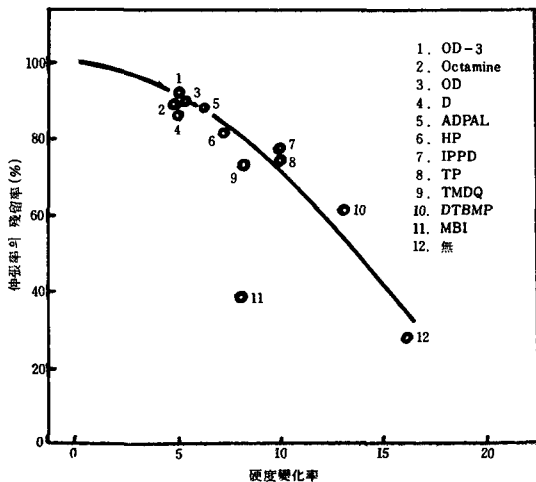


그림 7. CR의 耐熱老化性에 미치는 老化防止劑의 効果

그림 7의 配合 및 老化

클로로프렌고무(B-30)	100
산화마그네슘	4
스테아르산	1
SRF black	30
산화아연	5
가황촉진제 EU	0.5
노화방지제(各種)	2

熱老化: 120 °C × 70 hr, 시험관 노화

계 되므로 주의가 필요하다.

Octamine은 단독으로도 내노화성을 향상시키는데 Aranox 및 D 혹은 PA를 併用하면 더욱 향상시킬 수 있다. 이들의 비율은 表6에서 보는 바와 같이 Octamine : 4, Aranox : 1, D : 1의 비율이 적당하다. Aranox는 1Phr 이상 첨가하면 blooming을 일으킨다.

表 6. 老化防止劑의 併用效果

		1	2	3	4	5	
CR (B-10 H)		100	100	100	100	100	
酸化마그네슘		4	4	4	4	4	
스테아르산		5	5	5	5	5	
선 타이트 S		2	2	2	2	2	
Kenflex A		10	10	10	10	10	
FT carbon black		60	60	60	60	60	
炭酸칼슘		40	40	40	40	40	
Rape oil		10	10	10	10	10	
Dioctyl phthalate		5	5	5	5	5	
酸化亞鉛		10	10	10	10	10	
促進劑 EU		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
老防劑 D		1	1	—	—	1	
" Aranox		1	1	—	4	4	
" Octamine		4	4	1	—	—	
" MB		—	—	4	5	1	
" NIDBC		—	—	1	1.1	2	
" 3C		—	—	2	1	—	
t-dodecyl mercaptane		1.5	—	—	2	6	
未加黃物	ML 1+4 (100 °C)	23	27	25	24	23	
	Scorch time (125 °C) t <sub>5</sub> (min)	11.5	10.5	9.7	9.8	9.8	
	t <sub>35</sub> (min)	18.4	18.0	16.2	15.8	16.0	
加黃物性 (160 °C × 15 min)	300 % modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	51	53	50	45	52	
	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	163	163	175	168	168	
	신장율 (%)	540	530	580	740	560	
	경도 (Hs)	53	54	54	56	54	
耐老化性 (gear oven)	120 °C × 200 hr	引張強度 殘留率 (%)	82	83	75	75	77
		伸張率 殘留率 (%)	85	83	62	62	68
		硬度 變化 (Hs)	+14	+13	+17	+14	+16
	150 °C × 24 hr	引張強度 殘留率 (%)	83	86	71	81	74
		伸張率 殘留率 (%)	78	81	62	62	70
		硬度 變化 (Hs)	+13	+12	+12	+12	+12
	150 °C × 48 hr	引張強度 殘留率 (%)	68	67	58	67	61
		伸張率 殘留率 (%)	58	55	43	43	47
		硬度 變化 (Hs)	+19	+18	+18	+17	+19
	150 °C × 72 hr	引張強度 殘留率 (%)	54	49	44	50	46
		伸張率 殘留率 (%)	17	19	17	18	20
		硬度 變化 (Hs)	+29	+29	+28	+26	+25



3.7 기타 배합제의 첨가

亞鉛粉末 및 高分子 可塑劑(resin)의 내열성에 대한 효과를 들면 表 6 및 表 7 과 같다. 亞鉛粉末은 내열노화성에 대하여 효과가 있으며 高分子 可塑劑는 10 phr 첨가 하므로서 熱老化後의 신장율의 변화는 적어 지지만 低溫脆化溫度가 3~4°C 높아진다.

3.8 耐熱配合例

클로로프렌 고무의 耐熱配合 예를 들면 表 8 및 그림

表 7 軟化劑, 高分子 可塑劑의 効果

	1	2	3	4	5	6	
Skyprene B-10 H	100	100	100	100	100	100	
산화마그네슘	4	4	4	4	4	4	
스테아르 酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
선타이트 S	2	2	2	2	2	2	
노화방지제 D	-	-	1	1	1	1	
" MB	1.5	1.5	-	-	-	-	
" TP	2	2	2	2	-	-	
" Aranox	1	1	1	1	1	1	
" Octamine	4	4	4	4	4	4	
Kenflex A *1	-	-	10	-	10	-	
FEF carbon black	30	30	20	20	20	20	
M T carbon black	35	35	35	35	35	35	
Rape oil	15	10	10	10	10	10	
Process oil	-	5	-	-	-	-	
산화아연	10	10	10	10	10	10	
가황촉진제 EU	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
未 加 黃 物	ML 1+4 (100°C)	37	38	38	47	42	49
	스쿠오치타임(125°C): t <sub>5</sub> (min)	9.5	9.5	9.7	8.8	10.0	8.9
	: t <sub>35</sub> (min)	14.7	14.7	14.2	12.8	14.7	13.2
加 黃 物 性 (160°C×15 min)	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	182	186	172	178	170	181
	300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	118	124	90	107	92	118
	신장율 (%)	560	580	550	480	500	450
	경도 (MS)	65	66	56	60	57	61
耐 老 化 性 (120°C×200hr)	인장강도 잔유율 (%)	79	81	84	89	84	84
	신장율 잔유율 (%)	57	47	69	59	82	78
	경도변화 (MS)	+11	+14	+15	+16	+13	+11
壓縮永久歪 (120°C×22 hr) (%)	脆化溫度 (°C)	53	53	27	24	27	25
				-37	-41	-38	-42

\* 1. dimethylnaphthalene 과 formaldehyde 의 축합물

8과 같다.

호오스 관제로서 120°C의 實用에 건디는 것을 목표로 하였다. gear oven에서 熱老化한 후에 硬度的 변화와 신장율의 殘留率에서 클로로프렌 고무의 내열성을 판정하면 대개 120°C에서 500 시간, 130°C에서 200 시간, 150°C에서 50 시간으로 추정된다.

개선된 grade의 클로로프렌 고무를 사용하고 tetramethylurea 加黃系를 쓰면 表 9에서 보는 바와 같이 내열노화성이 다소 향상된다.

表 8 CR의 耐熱 配合例

Skyprene B-10 H		100		
스티아르 酸		0.5		
산화마그네슘		4		
선타이트 S		2		
노화방지제 D (또는 PA)		1		
"    Aranox		1		
"    Octamine <sub>7</sub>		4		
Kenflex: A		10		
F E F carbon black		20		
M T carbon black		35		
Rape oil		10		
산화아연		10		
가황촉진제 EU		0.75		
未加黃物	ML <sub>1+4</sub> (100 °C)	42		
	스코오치타임, t <sub>5</sub> (125 °C) (min)	10.0		
加黃物의物性 (160°C×15min)	300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	92		
	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	171		
	신장율 (%)	500		
	경도 (MS)	57		
	壓縮永久歪 (%) *1	27		
	내오존성 *2	균열 없음		
	脆化溫度 (°C)	-38		
耐屈曲性 (龜裂發生回數) (回)*3	> 5 × 10 <sup>5</sup>			
耐老化性	老 化 條 件	A (gear oven) 120 °C × 200 hr	B (gear oven) 130 °C × 70 hr	C (test tube) 130 °C × 70 hr
	인장강도 잔유율 (%)	84	91	85
	신장율 잔유율 (%)	82	91	98
	경도 변화 (MS)	+ 13	+ 7	+ 4
耐油性	試 驗 條 件	# 1 oil	# 3 oil	
	인장강도 잔유율 (%)	92	47	
	신장율 잔유율 (%)	64	67	
	경도 변화 (MS)	+ 4	- 25	
	용적변화율 (%)	- 4	65	

\* 1. 加黃 : 160°C × 25 min

\* 2. 오존시험 : 50 ppm × 20 %신장 × 70 hr × 38 ± 3°C

\* 3. 加黃 : 160°C × 20 min

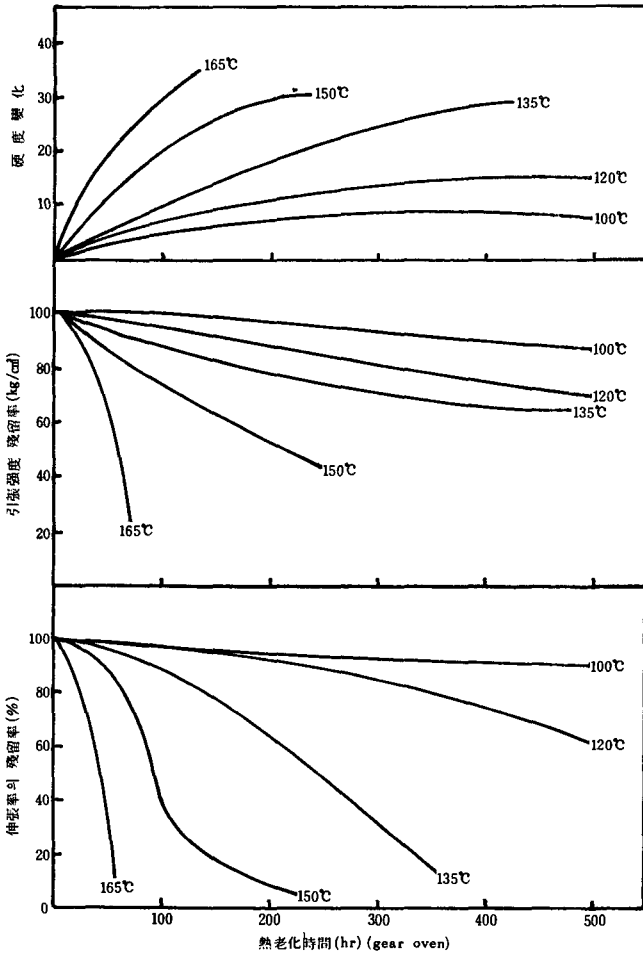


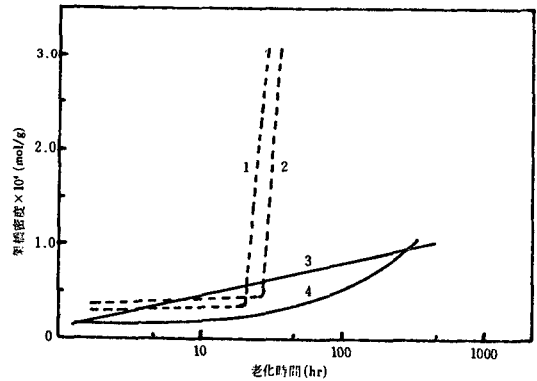
그림 8의 配合

클로로프렌 고무(B-30)	100
산화마그네슘	4
노화방지제 D	1
노화방지제 aranox	1
노화방지제 octamine	4
스테아르 酸	0.5
왁 스	2
FEF black	20
SRF-LS black	30
Kenflex A	10
rape oil	10
산화아연	10
가황촉진제 EU	1

그림 8. CR 耐熱配合의 耐熱老化性

#### 4. Peroxide 加黃

클로로프렌의 加黃은 peroxide 로 가능하며 MgO/ZnO/EU 加黃系 보다도 이른적으로 보아서 耐熱性은 향상된다. DCP (dicumyl peroxide) 단독가황에서는 가황시에 탈염산을 일으켜 mold 를 부식시킨다. 脫鹽酸捕捉劑로서 MgO 를 첨가하면 mold 부식은 없어지고 EU 加黃 만큼의 일반물성을 얻을 수 있다. 산화아연의 첨가는 그림 9에서 보는 바와 같이 peroxide 가황물의 내열노화성에 대하여 gel化를 誘引하게 되므로 피하고 있다. peroxide 가황물의 내열노화성을 향상시키는 안정제로서는 radical 禁止能을 가진 노화방지제 NiDBC (Ni-dibutyl dithiocarbamate)가 좋은 편이다.



	1	2	3	4
클로로프렌 고무(B-30)	100	100	100	100
산화마그네슘	-	4	4	4
산화아연	5	0.5	-	5
가황촉진제 EU	-	-	-	0.35
DCP	0.68	0.68	0.68	-

加黃 : 150 °C × 10 min

老化 : 120 °C, Gear oven

그림 9. ZnO, MgO 의 老化에 미치는 영향

실용배합으로서 EU 가황물과 peroxide 가황물의 제반 물성을 비교한 예를 들면 그림 10과 같다. peroxide 가황용 compound의 스코오치타임은 길고 가황물의 내열노화성, 압축영구줄음율, 내오존성등은 개선된다. 일반물성 가운데 경도와 30% modulus는 pe-

表 9 CR의 耐熱配合例

Denka chloroprene	DCR - 34	100	-	
"	M - 40	-	100	
스테아르 酸		0.5	0.5	
산화마그네슘		4	4	
Octamine		4	4	
Trinonyl 化 phenyl phosphide		4	4	
FT carbon black		70	70	
Rape oil		10	10	
Tetramethyl thiourea		10	10	
n-Dodecyl mercaptan		1	1	
MBI		1.5	1.5	
未加黃物	ML <sub>1</sub> + ML <sub>1+4</sub> (100°C)	34	28	
	스코오치타임, t <sub>5</sub> (125°C) (min)	13	11	
加黃物의 物性	200% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	42	42	
	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	210	200	
	신장율 (%)	510	450	
160°C × 20 min	경도 (MS)	60	61	
	인열강도 (A형) (kg/cm)	59	56	
	壓縮永久歪 (100°C × 70 hr) (%)	47.7	36.5	
耐老化性	140°C × 6 日	인장강도 잔유율 (%)	68	62
		신장율 잔유율 (%)	99	86
		경도 변화 (MS)	+ 13	+ 14
	140°C × 10 日	인장강도 잔유율 (%)	69	43
		신장율 잔유율 (%)	54	27
		경도 변화 (MS)	+ 26	+ 28
	150°C × 4 日	인장강도 잔유율 (%)	71	66
		신장율 잔유율 (%)	71	53
		경도 변화 (MS)	+ 20	+ 22

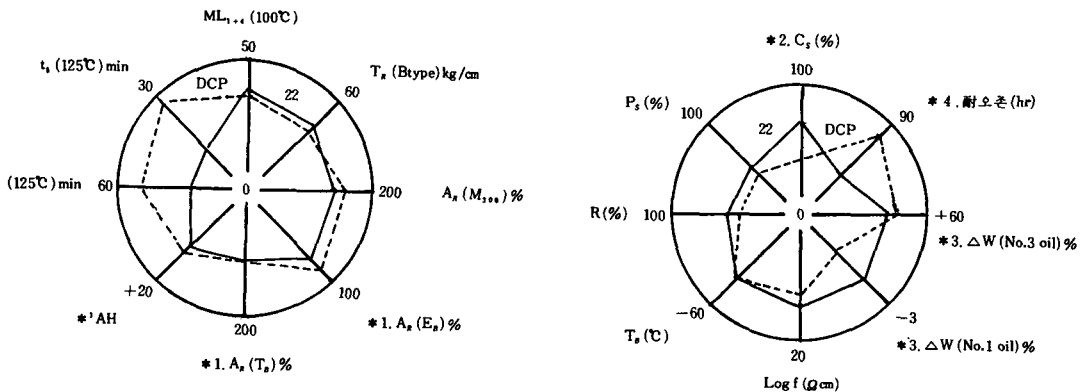


그림 10. 實用配合에서의 EU 加黃物과 Peroxide 加黃物의 諸物性 比較

그림 10의 配合

	EU 系	DCP 系
클로로프렌고무 (B-30)	100	100
산화마그네슘	4	4
산화아연	5	-
스테아르산	0.5	0.5
노화방지제 D	2	-
"      NiDBC	-	2
염화파라핀 70	5	5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3
SRF black	10	10
Hard clay	70	70
白艶華 A	20	20
Process oil	15	15
가황촉진제 EU	0.7	-
DCP	-	1

- \* 1. 老化 : 100°C × 90 hr , Gear oven
- \* 2. Compression set : 100°C × 70 hr × 25% 압축
- \* 3. 耐油 : 100°C × 70hr, Na 1, Na 3 oil
- \* 4. 耐오존 : 50 pphm × 40°C × 20% 신장

roxide 가황물 쪽이 낮다. peroxide 가황물에서는 스코오치타임과 가황속도가 문제가 되므로 peroxide의 선택에서 조정이 필요하다.

### 5. Polymer blend 효과

#### 5.1 EPDM 과의 blend

클로로프렌고무와 EPDM의 blend 系의 共加黃은 그림 11에서 보는 바와 같이 EU/黃加黃系에서는 어렵지만 peroxide 加黃系에서는 blend 비에 대하여 인장강도가 향상되기 때문에 黃에 의한 가황을 하고있는 것으로 판단된다.

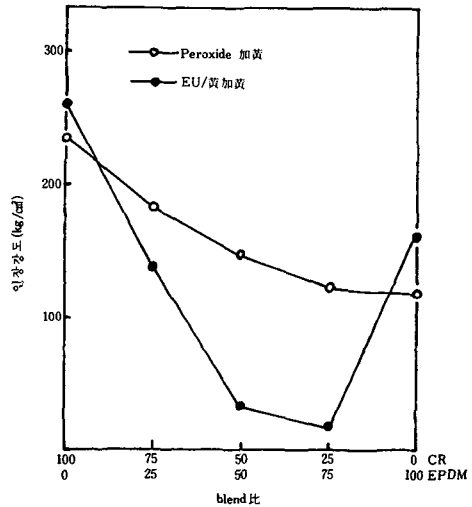
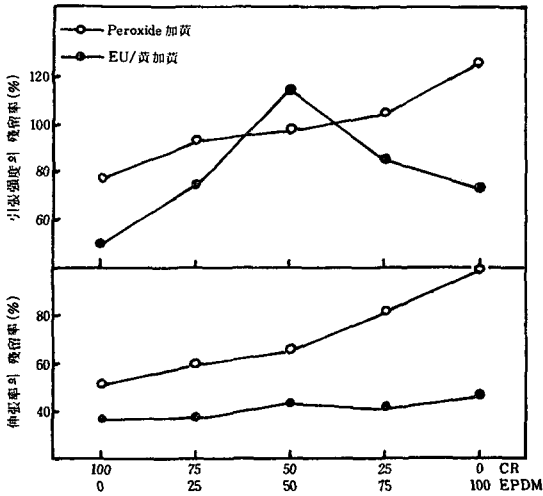


그림 11. CR 과 EPDM의 blending 加黃物의 引張強度

그림 11의 配合

	peroxide 加黃		EU / 黃加黃	
클로로프렌고무 (B-30)	100	-	100	-
EPDM (EPT-3045)	-	100	-	100
산화마그네슘	4	-	4	-
노화방지제 D	-	-	2	2
"      NiDBC	2	2	-	-
스테아르산	0.5	0.5	5	0.5
SRF black	0	0	0	30
산화아연	-	-	5	5
DCP	1	5	-	-
황	-	-	-	0.25
가황촉진제 EU	-	-	0.5	-
"      TMTD	-	-	-	0.5
"      MBT	-	-	-	0.25



配合: 그림 11 과 같음

老化: 150°C × 24hr · gear oven

그림 12. CR과 EPDM의 blending 加黃物의 耐熱 老化性

EPDM의 blend 와 blend 한 제품의 가황물에 대한 내열노화성의 관계를 보면 그림 12 와 같다. peroxide 가황물은 EU / 黃加黃物에 比하여 EPDM의 blend 比에 비례하여 내노화성은 현저하게 향상된다.

5.2 ACM 과의 Blend

클로로프렌 고무와 ACM의 blend 물에 대한 共加黃

그림13의 配合

	Peroxide 加黃		EU / 加黃	
	100	—	100	—
클로로프렌고무 (B-30)	100	—	100	—
ACM (Hycar 4021)	—	100	—	100
산화마그네슘	4	4	4	4
노화방지제 D	—	—	2	2
” NIDBC	2	—	—	—
스테아르산	0.5	0.5	0.5	0.5
SRF black	30	30	30	30
닛소 PE	—	2	—	—
DCP	1	3	—	—
산화아연	—	—	5	—
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	20
가황촉진제 EU	—	—	0.5	5

은 그림 13 에서 보는 바와 같이 EU 加黃系 및 peroxide 加黃系 공히 ACM의 blend 比에 대하여 인장강도가 향상되기 때문에 共加黃 하고 있는 것이다.

ACM의 blend 比와 blend 물의 가황물에 대한 내열노화성의 관계를 보면 그림 14 와 같다. peroxide 가황물의 내열노화성이 EU 가황물의 내열노화성 보다 좋은 편이다.

클로로프렌 고무 단독, CR/EPDM 및 CR/ACM-blend 물에 대한 peroxide 가황제에서의 물성을 비교

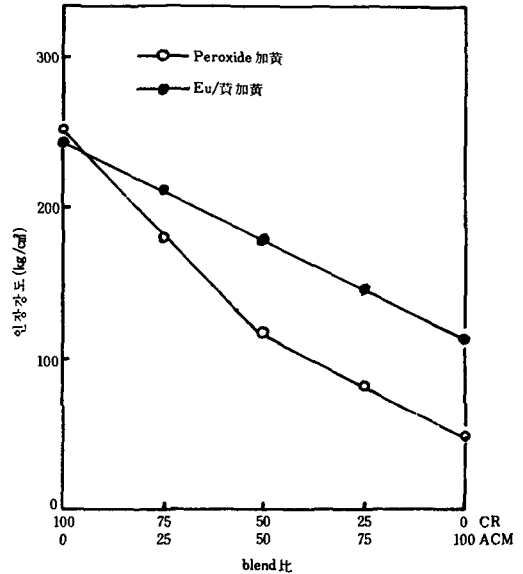
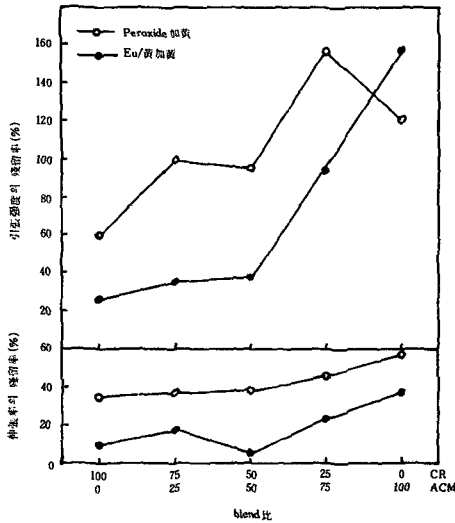


그림 13. CR과 ACM의 blending 加黃物의 引張 強度



배합: 그림 13의 기준  
 노화: 150°C × 48hr, gear oven

그림 14. CR과 ACM의 blending 加黃物의 耐熱老化性

하여 보면 그림 15와 같다. blend 비는 EPDM 및 ACM 공히 25%이다. 클로로프렌고무만 단독으로 한것에 비하여 blend 物의 Compound의 scorch가 길고 일반 가황물성 가운데 modulus, 인장강도, 인열강도 등은 낮으나 내열노화성은 좋은 편이며 EPDM blend 物의 耐油性과 압축영구줄음율은 떨어진다.

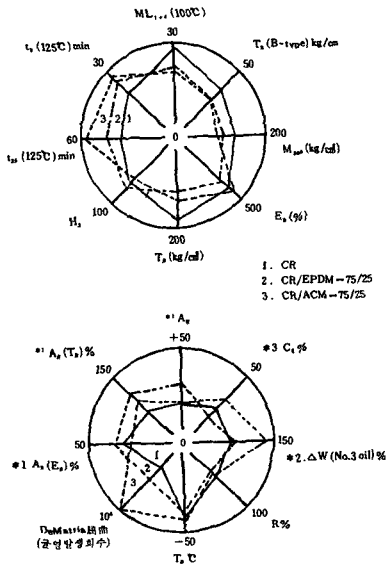


그림 15. CR, CR/EPDM 및 CR/ACM blend 物의 Peroxide 加黃에 따른 諸物性 比較

그림 15의 配合 및 老化

	1	2	3
클로로프렌고무 (B-30)	100	75	75
EPDM	—	25	—
ACM	—	—	25
산화아그네슘	4	4	4
스테아르산	0.5	0.5	0.5
Suntite S	2	2	2
Kenflex A	10	10	10
FEF black	20	20	20
rape oil	35	35	35
노화방지제 NiDBC	10	10	10
DCP	2	2	2
닛소 PB	2	2	1.5
FT black	—	—	0.5

\* 1. 노화: 150°C × 48hr

\* 2. 油: 100°C × 70hr

\* 3. Compression set: 100°C × 70hr × 25% 압축

## 6. 結 論

클로로프렌 고무의 내열노화성은 가황제의 선택, 각종 노화방지제의 併用, 식물성油 및 고분자가소계의 사용등 적절한 방법에 따라 향상시킬수 있으며 실용성있는 배합물로서의 臨界耐熱溫度는 130~140°C 이지만 150°C의 내열온도에 있어서도 단시간이면 충분히 실용성이 있다는 것을 알수 있다. 한편 靜的인 내열성 뿐만 아니라 動的 혹은 복잡한 요인을 포함한 내열성의 향상을 위하여 polymer의 改質과 병행하여 배합면에서도 연구들이 진행되고 있으나 실용화 되기까지는 아직 이르지 못하고 있는 실정이다.

## 文 獻

- 1) 佐藤昌利: 日本ゴム協會誌, 53, 341 (1980)
- 2) 電氣化學: 電化クロロpren技術資料, No. 50
- 3) 兼重洋右等: 東洋曹達研究報告, 19, 13 (1975)
- 4) 日本ゴム協會編: 特殊合成ゴム10講 (1970)
- 5) 出口正太郎: 日本ゴム協會誌, 47, 474 (1974)
- 6) S. W. Schmitt et al.: Rubber Chem & Tech., 51, 888 (1978)
- 7) 郷田兼成: クロロprenゴム, (1972) 大成社刊.