

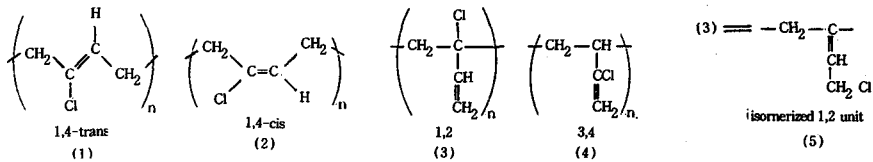
그림 2. (덴카클로로포렌) 각종 가황계와 가공 안정성

표 2. 신품종의 특징

품종	결정성	점도	용도·특징
DCR-76	매우낮다	48+5*1	공업용품, 가황속도 큼
DCR-49	중간	50+10*2	스폰지, 가황속도 큼
PS-40A	낮다	45+10*2	벨트, 저장안정성 개량
DCR-14	빠르다	54+5*3	접착제, 저침투성
DCR-15	빠르다	1500-3000*4	접착제, 고점도, 안가치방
DCR-23	중간	1510-2700*4	접착제, 저침투성
A-90S	빠르다	48+4*3	접착제, 염색폴(CR/MMA 그래프트)

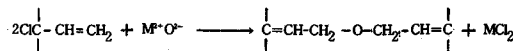
- *1 무니점도(ML1+4, at 100C)
- *2 제조시 무니점도(ML1+4, at 100C)
- *3 무니점도(MS2+2.5 at 100C)
- *4 용액점도(10% 톨루엔용액, mPa. S, at20C)

아릴전이를 일으키는 이성화 1,2,-UNIT가 반응점이 된다.

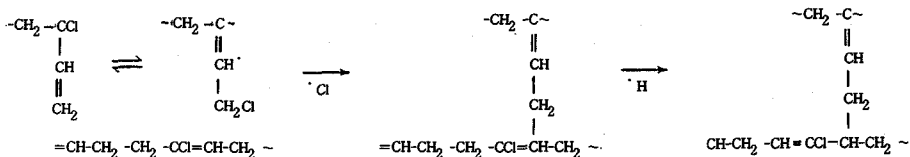


(1) 금속산화물에 의한 가황

CR은 금속산화물의 일부에서도 가교가 발생한다. 이때의 반응은 CR의 1,2-UNIT와 금속산화물의 산소사이에서 에테르 결합을 생성하는 것이라고 설명되어 왔다.



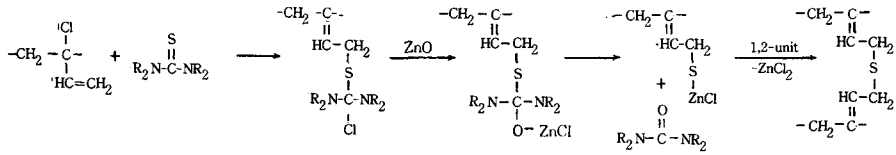
그러나, 최근의 당사 연구에 의해 가황물중에 에케르 결합이 존재하지 않는 것이 명확해졌다. 새롭게 하기처럼 기구가 제안되고 있다. 처음으로 1,2-UNIT 또는 이성화 1,2-UNIT의 염소의 탈이가 일어나고, 리디칼 또는 이온의 탄소활성종이 발생한다. (금속산화물의반응을 촉진하는 것으로부터 양이온(Cation)이라고 생각되어진다) 이 활성종은 아릴전이를 일으킨후, 2,4-UNIT중의 이중결합에 첨가하고, 다음에 수소활성종이 탈이하는 활성종 탈이의 촉진, 및 최종적으로 발생하는 염화수소의 수용체로서 활동하고 있는 것으로 생각되어진다.



(2) 티오우레아류에 의한 가황

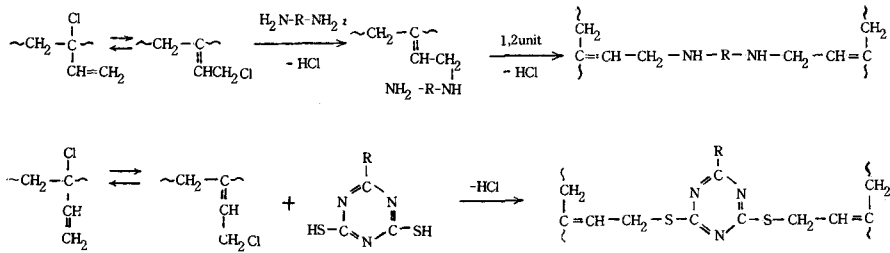
전술한 것처럼 CR은 금속산화물의 부분에서도 가황하지만, 일반적으로는 적합한 가황 속도, 양호한 기계적 특성, 내열성, 내압축영구 줄임성등을 얻기 위해서 가황촉진제를 병용한다. CR의 가황촉진제로는 티오우레아

계 화합물이 넓게 사용되고 있다. 티오우레아계 화합물에 의한 CR의 가교는 다음의 메카니즘과 같이 진행된다.

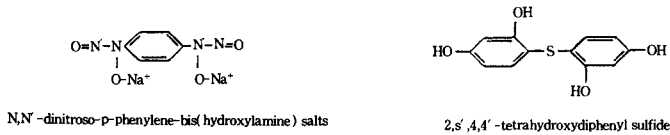


(3) 친핵체의 의한 가황

아민류와 티올류등의 친핵체는 CR의 1,2-UNIT에 대해 친핵치환반응을 일으킨다. 따라서 디아민류와 디티올류는 CR의 가교제로서 활동하고, 다음과 같은 경로에서는 가교를 일으킨다.

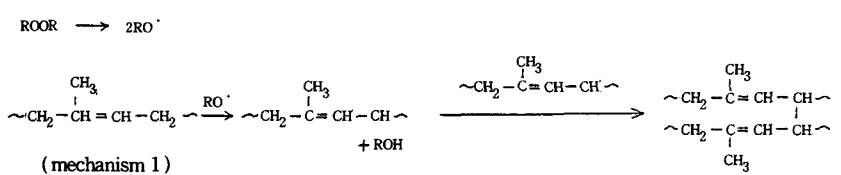


그외에도 N,N'-디니트로소-p-페닐렌비스(히드록실아민) 나트륨염, 2,2',4,4'-테트라히드록시디페닐 슬피드 등이 친핵체로서 CR의 가교제가 되는 것을 알 수 있다.



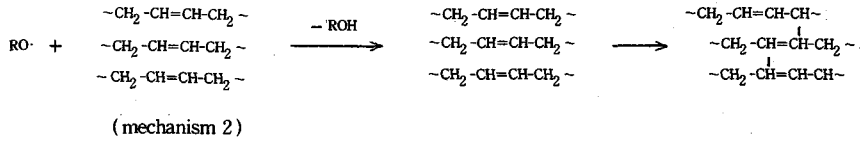
(4) 과산화물에 의한 가교

CR은 과산화물에 의해서도 가교반응을 일으킨다. 과산화물에 의한 고무의 가교는 이소플렌고무와 부타디엔고무의 경우에 상세하게 연구되고 있어 다음의 2가지의 메카니즘이 제안되고 있다. 메카니즘1에서는 과산화물의 분해에 의해서 생성된 라디칼고무분자중의 수소라디칼을 제거하고 발생한 폴리머 라디칼끼리의 결합에 의해 가교가 형성된다. 이 반응에서는 1분자의 과산화물로부터 하나의 가교가 형성되기 때문에 가교효율은 1이 된다.



그것에 대해서 메카니즘2에서는 발생한 폴리머 라디칼이 고무분자중의 이중 결합에 대해 연속적으로 첨가를 일으켜 가교가 형성된다. 이 반응에서는 1분자의 과산화물로부터 많은 가교가 형성되기 때문에 가교효율은 1보

다 크게 된다. CR의 과산화물에 의한 가교에서는 가교효율은 1보다 작기 때문에 주로 메카니즘1의 경로에 의해 가교반응이 진행되고 있다고 생각되어진다. 단, CR의 경우 3,4-UNIT의 3급 아릴수소쪽이 1,4-UNIT의 이중결합주위의 탄소에 결합한 수소에 의해 활성이 높기 때문에 3,4-UNIT이 가교점이 되고 있을 가능성도 높다.

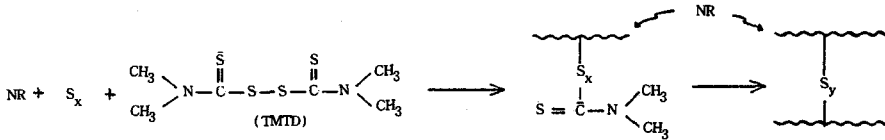


(5) 유황변성 타입의 가황

황변성 CR의 경우 1,2-UNIT외에 폴리머분자 말단도 가교에 관여한다. 황변성 CR의 분자말단은 이하에 나타나는 구조로 되어 있다.



이 구조는 천연고무의 황/티우람계 가황촉진제에 의한 가교때문에 생성하는 가교선구체와 유사한 구조이며, 천연고무의 경우와 유사한 경로로 가교반응을 일으킨다고 생각되어진다.



2.2 금속산화물

CR의 가공에는 금속산화물이 큰 역할을 가지고 있다. CR에 사용되는 금속산화물로서는 ZnO, MgO, PbO, Pb₃O₄, SiO₂, TiO₂, CaO가 예로 들어진다. 이러한 금속산화물중에 CR가황에 영향을 주는 화합물로서 특히, 아연화(ZnO) 및 산화마그네슘(MgO)의 기여가 크다. 여기에서 금속산화물의 가류에 대한 영향을 아연화, 산화마그네슘을 중심으로 서술한다.

(1)아연화(ZnO)

CR에 일반적으로 사용되는 아연화는 아연의 증기를 공기산화해서 제조되고, 비중 5.5-5.6의 백색분말이며, 0.3-0.4M의 침상결정이다. 이외에 분자계가 작고 비표면적이 큰 활성아연화도 시판되어 CR라텍스의 가황에 이용되고 있다. 아연화의 CR에 대한 가교

효과는 옛부터 알려져 있으며, 주쇄에 직접작용해서 에테르결합을 형성하는 것이 제창되고 있다. 그후 유효한 유기가황촉진제의 출현에 의해 이것이 일반적으로 이용된다. 그후 CR과 유기가황촉진제의 가교구조 해석이 진행되고 그 가교반응이 아연화와 유기가황촉진제와의 복합적인 상승작용인 것이 정설로 되어 있다. (그림-3)에 CR에 대한 아연화의 가황거동을 아연화 단독 및 유기가황촉진제와의 병용효과로서 나타냈다. 이 결과 아연화 단독으로도 가황은 진행되고 있음이 보여지고 있지만, 유기가황촉진제와의 조합으로 ODR(OSCILLATING DISK RHEOMETER) 토르크가 한층 높아져, 발란스를 취한 가황형태를 나타내고 있다. 아연화의 첨가량과 가황거동에 관해서(그림-4)에 나타냈다. CR에 대해 5phr의 사용이 제물성의

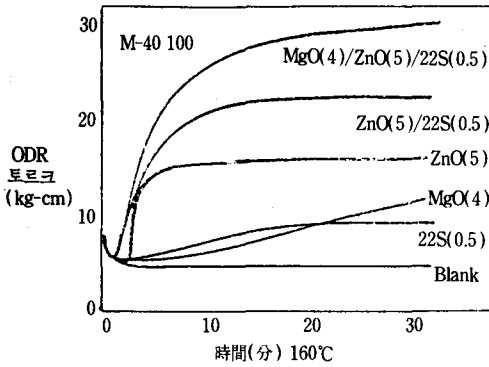


그림 3. 클로로프렌 고무가황에의 금속산화물 효과

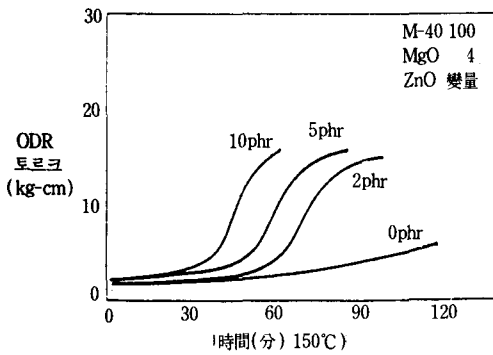


그림 4. 클로로프렌 고무가황에 아연화농도 효과

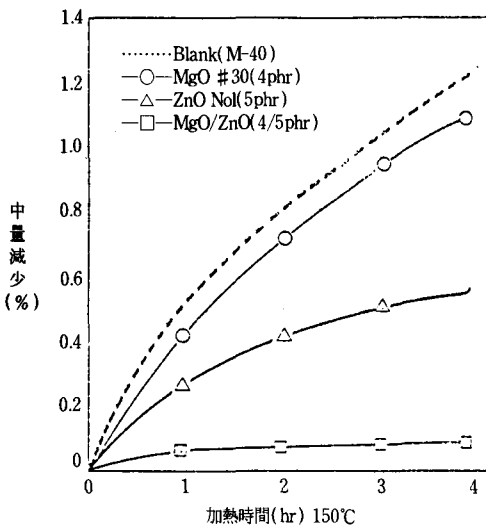
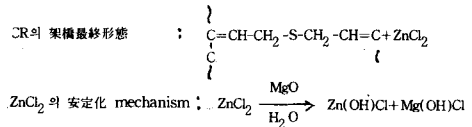


그림 5. 금속산화물의 탈염산보축효과

발란스로 추천된다. 또, 상온가황이 요구되는 접착제 용도와 미분산이 요구되는 라텍스 제품에서는 고활성 아연화의 이용을 권장한다. 더구나 아연화에는 염산보 존작용이 강한것이 알려져 있어 상기의 가황메카니즘 에도 그 효과가 작용하고 있는 것도, 추측되고 있다. (그림-5)에 CR의 열화에 있어서 아연화의 탈염산보 존효과를 나타냈다. (염산을 보충한 아연화는 $ZnCl_2$ 가 되어 이 화합물은 CR의 염소제거작용이 크다)

(2) 산화마그네슘(MgO)

산화마그네슘의 고무가공에 사용되는 제품은 수산화 마그네슘, 탄산마그네슘 500°C-900°C에서 태워 (구워) 만든것이 사용되고 있다. CR에는 비중 3.2-3.7의 백색분말상의 제품이 이용된다. 산화마그네슘은 CR에 있어 가황제로서의 효과보다 가황거동의 발란 스를 도모하는 목적으로 이용되고 그 품위(순도), 활 성도가 중요하다. 이 때문에 순도 표면활성도 표면처 리 등이 다른 여러종류의 제품이 시판되고 있다. 그림 3에 산화마그네슘의 CR에 대한 가교효과를 나타냈 다. 산화마그네슘의 가교효과는 아연화보다 작아 가황 제로서는 기대할 수 없다. 게다가 고온 영역에 달한 때에 처음으로 가교에 도달하지만, 산화마그네슘의 CR가황에 대한 효과는 가황제로서보다 수산제로서 중요한 역할을 가진다. 즉, 아연화/유기가황촉진제의 가황메카니즘에 있어 최종적으로 생성하는 염화아연 ($ZnCl_2$)은 염화마그네슘에 의해 안정화 된다.



이 거동은 그림 6에 의해 설명하겠다. 산화마그네슘이 존재하지않는 계에 있어서는 가황속도가 극히 빠 르고 소위 스크치란 상태에 있다. (가장 안정성이 나 빠 배합물을 형성하기 이전에 부분가황이 생기고, 형 성불량, 표면이상, 압출불량)이 된다. 그림에 나타난 것처럼 산화마그네슘을 첨가 중량하는 것에 의해 스크 치타입이 길어져 가공안정성이 보호된다. 이 효과는

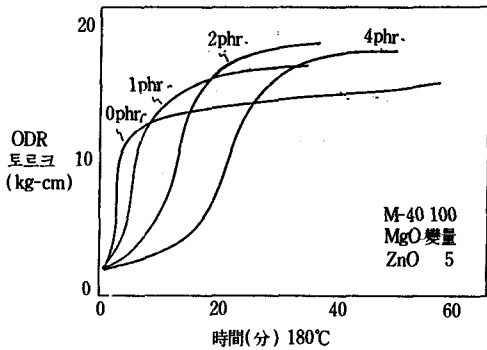


그림 6. 클로로프렌 고무 가황에 산화마그네슘 농도의 효과

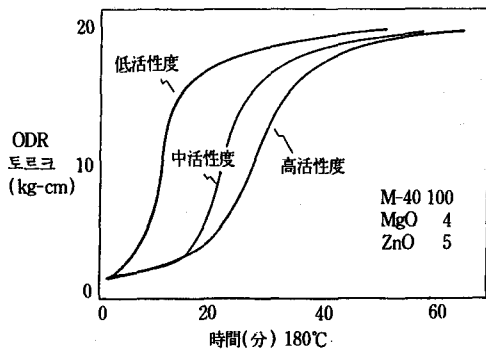


그림 7. 클로로프렌 고무가황에 산화마그네슘 활성화도의 효과

표 3. 산화마그네슘의 흡습에 의한 활성화도 변화

방지일수	0	1	3	7	14
취발분(%)	0.50	1.22	1.52	1.79	1.97
요도흡착량	51.2	43.4	32.5	21.4	19.8

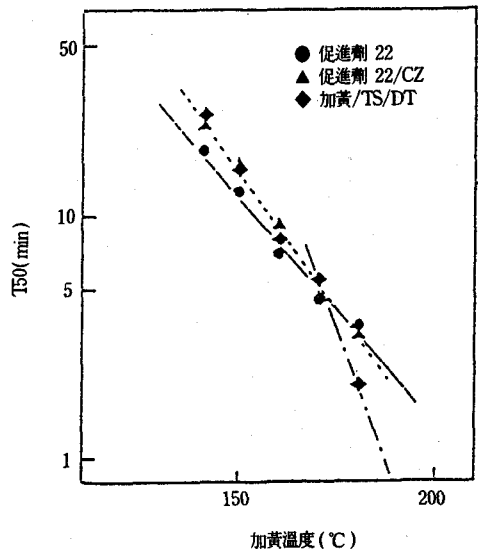
- 1) 방치조건: 온도=15-27C, 상대습도=60-80%
- 2) 취 발 분: 건조온도=105C, 건조시간=2시간
- 3) 요도흡착량: 12mg/g MgO, JIS K 6224

산화마그네슘의 활성화도에 의해서도 영향을 받아 그림 7에 나타난것처럼 활성화도가 높아짐에 따라 스코치시 간의 연장효과로서 나타난다. 산화마그네슘의 표면상태는 다른 무기약품보다 활성화에서 흡습효과가 크다. 이 때문에 대기에 장시간 개방하면 표면활성도가 소실되어 목적효과를 발휘하지 않게 되는 경우가 있기 때

문에 취급에는 주위가 필요하다. 표 3에 산화마그네슘의 대기방치에 의한 표면활성도의 변화를 관찰했다. 이 결과 비교적 단시간에 활성화도가 저하해서 처음 약 5일 동안에 활성화도가 반감되는것을 이해할 수 있다. CR가황에 대한 산화마그네슘의 효과는 일반적인 가황메카니즘이외에도 트리아진계가황에 있어 가황전구체로서의 작용이 보고되고 있다. 산화마그네슘은 이상의 가황메카니즘에 대한 효과외에 CR의 탈염화보존 효과도 있어 이것을 그림 5에 나타내고 있다.

(3) 기타

이상의 CR가황에 대한 금속산화물의 효과를 대표적인 아연화, 산화마그네슘을 예로 설명했으나 이외의 금속산화물의 효과는 아래와 같다.



배합	
덴카클로로프렌 M-40	100
스테아르산	0.5
MgO	4
HAFblack	30
Hardclay	40
LPO	12
ZnO	5
促進劑	表 4參照

그림 8. 각종 가황계와 가황온도 계수

표 4. 각종 가황계와 가황온도 계수

촉진제 종류(PHR)	22.(0.5)	22(0.5) CZ(1)	S8(1)TS (1)DT(1)
t ₅ , MSat121C, (min)	8.3	20.4	31.3
가황온도계수			
141~170°C	1.5	1.7	1.7
170~180°C	1.5	1.7	2.7

i) 리사지(PbO): 과거에는 무기촉진제로서 사용되었으나 현재에는 내수배합에 사용된다. (내수성 배합 참조)

ii) 연단(Pb₃O₄): 이용효과는 상기 리사지와 같고, 특수한 예로서 CR계 접착제의 상온가황제로서 이용된다.

iii) 그의 CaO, SiO₂, TiO₂도 CR 배합약품으로 사용되어지나 가황에 관한 효과는 작다.

2.3 각종 가황계의 가황온도계수

고무의 가황은 화학반응이며 그 반응속도가 아레니우스식에 따른다면 근사적으로 이하의 식이 성립한다.

$$K = K_0 \alpha^{(T-T_0)/10}$$

T₀C, T_C때의 반응속도를 K₀, K_α: 가류온도 계수

CR의 황/TS/DT계에 있어서 가황온도계수를 동일 배합촉진제-22계와 함께 그림 8 및 표 4에 나타냈다. 더루간 가황속도는 ODR T50을 사용하고 있다. 촉진제-22 또는 촉진제-22/CZ계는 이 측정온도범위 내에 거의 일정가류온도계수가 되며 그 수치는 1.5-1.7이 된다. 그것에 대해 황/TS/DT계의 경우에는 170C를 넘으면 가황온도계수가 약 1.5배인 2.7이 된다. 이것은 황의 환상분자(S₈)dl 159C 이상에서 개환하여 라디칼을 생성하기 때문이라고 생각되어진다.

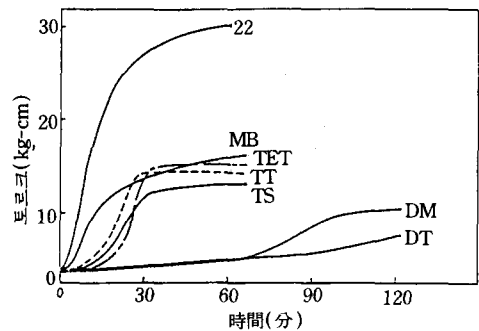
3. 클로로프렌 고무의 각종가황류

CR의 각종가황계를 표 5에 나타냈다. CR의 가황이 낱았기 때문에 티오우레아계 가황촉진제로서 행한다. 티오우레아계 중에서도 에틸렌티오우레아(촉진제-22)가 가공안정성과 가황률 특성이 발란스를 갖고

있기 때문에 가장 많이 사용되고 있다. 또, 가황속도를 빠르게 하기 위해서 에틸티오우레아(촉진제-EUR-DETU), 저압축영구줄음을 얻기 위해서 트리메틸티오우레아(촉진제-TMU, Thiate E)가 사용된다. 티오우레아계 이외의 가황촉진제에 있어서도 CR은 가류하지만 그림 9에 나타날 만한 가황속도와 가황 토크의 양면과도 촉진제-22보다는 떨어진다. 이 때문에 티우람계, 티아졸계, 구아니딘계, 설펜아미드계 등의 촉진제는 단독으로 사용되는 경우는 거의 없고 티오우레아계 촉진제의 스코치 조절용으로 사용된다. 황변 용제는 최대의 가공안정성을 주고 전선이나, 호스 등의 연속가황에 적당하다. 그 외에 살리실산에서도 CR은 심분가황되나 가황 고무제품의 용도가 한정된다. 이하 각종 가황계의 특성 및 가황방법(용도)과 가황시스템에 대해서 서술한다.

3.1 티오우레아 가황

덴카클로로프렌 M-40에 대한 에틸렌 티오우레아(촉진제-22), 제칠티오우레아(촉진제-EUR), 트리메틸티오우레아(촉진제-TMU)의 변량침가 효과를 표 6에 나타냈다. 또, ODR에 의한 가황시간 T₉₀과의



배합		
덴카클로로프렌 M-40	100	
스테아린산	1	
노방-PA	1	
MgO	4	
ZnO	5	
促進劑	1	

그림 9. 각종 가황 촉진제의 비교

표 5. 클로로프렌 고무에 대한 각종 가류계

분 류	품 명	특 징 · 용 도
티오우레아계	촉진제-22	가장 일반적인 클로로프렌의 촉진제이며, 내열성 기계적 특성이 우수하다.
	촉진제-EUR	가류속도가 빠르고, 연속가류 스폰지가공에 적합 단, 가공안정성이 약간 떨어짐.
	촉진제-TMU	내압축 영구줄음성이 뛰어나다. 내열성 기계적 특성도 촉진제-22에 가깝다. 70°C 정도에서 저온 가황성이 우수.
	촉진제-C	가황속도가 낮고 실용성이 빈약
구아니딘계	촉진제-PR	저온가황에 적합. 황결합이 없기때문에 염색제품의 피연가황에 유효.
	촉진제-D, DT	단독사용은 거의 없고 황 티우람계와 병용.
티우람계	촉진제-TS	티우라계 촉진제는 클로로프렌의 가황을 촉진한다. 그러나, 가황이 일어나는데 걸리는 시간이 길기 때문에 촉진제-22 등의 티오우레아계 리타덴트로서 사용된다. 티우람계의 리타덴트 효과는 클레이배합보다도 카본블랙 배합에 유효하다. 티아졸계와 비교해 내압축영구줄음성, 내열성이 우수.
	촉진제-TT	
티아졸계	촉진제-DM, M	클로로프렌에는 주로 촉진제-DM이 사용된다. 티우람계처럼 리타덴트로서 사용. 특히 클레이 배합에 유효.
살리실산		살리실산 첨가로 클로로프렌은 심분 가황한다. 카본블랙 배합에서는 스코치타임이 짧고 실제적이지 않지만 클레이 등의 광물질 충전제 배합, 특히 피연가황에 적합하다.
황병용계	황/촉진제-TS/촉진제-DT병용계	이 조합은 최대의 가공안정을 준다. 단 내열성 내압축 영구줄음이 촉진제-22보다 떨어진다. 이 병용가황계는 160°C이하에서의 가황으로는 촉진제-22보다 늦지만 고온가황이 되면 촉진제-22보다 가황가 빠르게 된다. 게다가 이 병용계에 촉진제-22을 추가하는것도 자주 이용된다.

관계를 그림 10~11에 나타냈다. 각 촉진제의 중량에 의해 가황시간 (T90)이 단축되는것과 함께 모듈라스 (M300), 경도가 상승하고, 영구줄음(CS)가 낮아진다. 반면 스코치타임이 짧아지고, 신장(Eb)은 작아진다. 이러한 3종촉진제중 촉진제-EUR이 가장 빠른 가황속도를 나타내고, 촉진제-TMU는 가공안정성이 뛰어나다.

또, 각촉진제의 첨가량에 대해서는 가공조건, 가공물의 요구특성에 의해 결정되지만 통상촉진제-22에 경우 0.8-1.5phr, 촉진제-TMU에서는 1.0-2.0phr 정도이다.

촉진제-22에 대한 각종 촉진제의 병용효과를 표 7,

그림 12에 나타냈다. 촉진제-TET, TT, TS 등의 티우람계의 병용은 가황속도를 오히려 빠르게하면서 가공안정성을 개량한다. 티아졸계(촉진제-DM)는 스코치타임이 길고 가공안정성을 개량하지만 가황속도가 약간 늦어진다. 설펜아미드계(촉진제-CZ)는 가공안정성이 우수하고, 구아니딘계(촉진제-D, -DM)은 가황를 빠르게 한다. 통상 촉진제-22의 스코치타임 조절로서 촉진제-TT, 촉진제-DM 등이 사용되고, 가공조건에 의해서는 촉진제-CZ도 사용된다.

티오우레아계 촉진제 변량 첨가효과

3.2 고온단시간 가황

CR의 대표적인 가황촉진제의 조합으로서 진술한것

클로로프렌고무의 각종 가황계와 가공 안정성

표 6. 티오우레아계 촉진제 변량첨가 효과

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
덴카클로로프렌 N-40	100	100	100	100	100	100	100	100	100
스테아린산	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MgO	4	4	4	4	4	4	4	4	4
HAF카본	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Hard Clay	40	40	40	40	40	40	40	40	40
light process oil	12	12	12	12	12	12	12	12	12
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
促進劑-22	0.5	1.0	2.0	-	-	-	-	-	-
促進劑-EUR	-	-	-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
促進劑-TMU	-	-	-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
미가황물									
ML+4, 100°C	52	52	52	56	53	48	51	51	48
스코치타임									
t5(分)	10.0	8.0	7.6	13.5	7.3	4.4	15.3	11.4	7.1
ODR T90(分)	37.5	27.6	25.0	22.5	21.8	12.3	43.2	28.6	17.3
加黃物									
加黃時間 at 141°C	38mins.	28mins.	25mins.	23mins.	22mins.	12mins.	43mins.	29mins.	17mins.
M300 (Kg/cm ²)	132	180	182	56	129	142	83	103	152
TB (Kg/cm ²)	195	194	196	189	204	207	197	190	183
EB (Kg/cm ²)	433	336	310	533	438	407	580	481	366
HS (JIS-A)	72	76	76	66	70	72	68	68	74
*PS (%)	12.8	9.3	8.1	17.8	10.3	9.6	23.9	10.5	7.6

* 加黃 : 141°C×40分

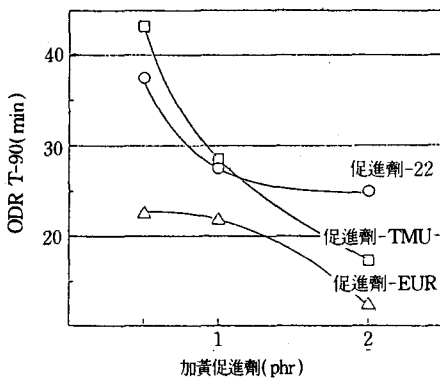


그림 10. 가황 촉진제의 첨가량과 ODR T 90

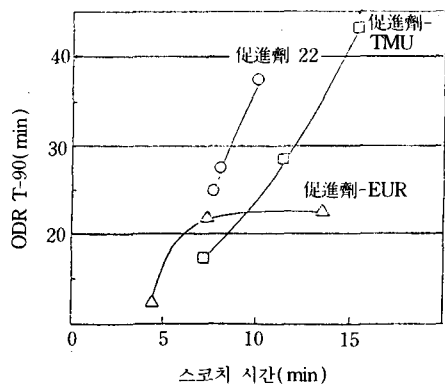


그림 11. 스코치타임과 ODR T 90

과 같이 촉진제-22/ 촉진제-TT=1.0/0.5가 있다. 이 가황계에서 통상 인젝션 형성가황은 충분히 가능하고

현실적으로도 사용되고 있다. 그러나 인젝션 형성가황의 조건(가황온도, 사출스피드, CAVITY 구조등)에

표 7. 촉진제-22에 대한 각종 촉진제 병용효과

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
加黃促進劑-22:	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TET		0.5							
TT			0.5						
TS				0.5					
D					0.5				
DT						0.5			
DM							0.5		
MB								0.5	
CZ									0.5
未加黃物									
ML ¹⁺⁴ 100%	51.8	48.3	52.2	48.5	48.9	47.4	46.9	53.6	52.9
스코치 Time									
t5 (min)	10.0	17.3	17.9	23.2	10.8	10.5	16.2	9.5	20.5
ODR T ₉₀ (min)	37.5	30.3	30.4	36.3	25.7	28.8	39.8	38.7	52.0
加黃物									
加磺時間 141°C(min)	38	30	30	36	26	29	40	39	45
M ₃₀₀ (Kg/cm ³)	132	112	116	109	114	120	107	137	102
TB (Kg/cm ³)	195	196	195	191	188	186	177	187	186
EB (%)	433	530	492	498	481	438	452	391	530
HS (JIS-A)	72	70	71	71	71	71	69	77	70

[配合]

덴카클로로프렌 M-40 100
 스테아린산 0.5
 MgO 4
 HAF카본 30
 Hard clay 40
 light process oil 12
 ZnO 5

促進劑 表參照

의해 스킵타입과 가황속도를 더욱 발란스화 하지 않으면 안되는 경우가 있다. 또 생산 코스트(비용)의 절감에 의해 가황시간의 단축도 요구되는 경우도 있다. 이러한 것에 의해 고온가황용 촉진제로서 각종 가황촉진제의 병용효과를 표 8에 나타냈다. 또 스킵타입과 ODR T90의 관계를 그림 13에 나타냈다. 통상가황촉진제-22/촉진제-TT=1.0/0.5와 각 촉진제계를 비교하면 다음처럼 된다.

* 촉진제-22/촉진제-TT=1.0/0.5와 동등한 스킵타입을 유지하면서 가황속도를 빠르게 하는 것

i) 촉-22/촉-TT=1.5/1.0

ii) 촉-22/촉-TT/촉-CZ=1.5/0.5/0.5

iii) 촉-22/촉-CZ=1.5/1.0

* 스킵타입이 길고 가황속도도 빠른 가황계

i) 촉-TMU/촉-CZ=1.5/0.5/0.5

ii) 촉-TMU/촉-TT=1.5/0.5

이처럼 고온가류에 있어서도 가황계의 선택에 의해 가황시간의 단축은 가능하며, 촉진제-22/촉진제-TT=1.5/1.0의 조화는 가황시간을 30% 단축할 수 있다.

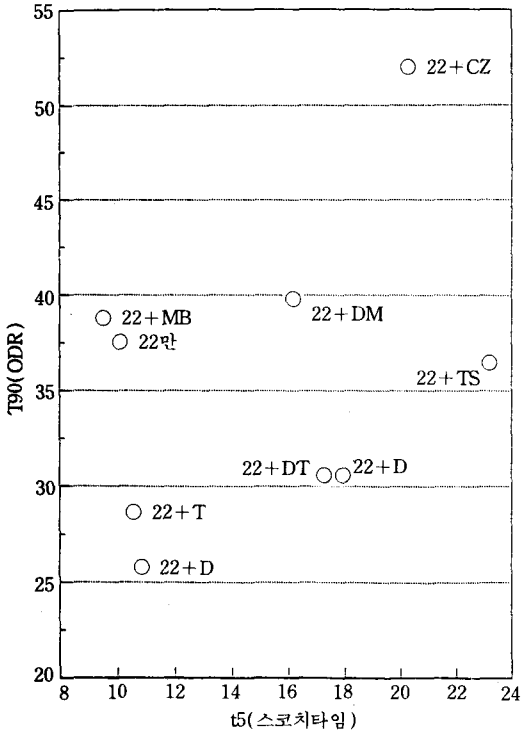


그림 12. 촉진제-22에 대한 각종 촉진제 병용효과 t5(스코치타임)과 T90(ODR)의 관계

3.3 연속가황용 가황제

연속가황법은 다음의 6종류를 분류되며, 클로로프렌고무는 어떤방법으로도 가황이 가능하다.

- (1) 고압증기가황
- (2) 열공기가황
- (3) LCM가황(액체매체가황)
- (4) HFB가황(유동상가황)
- (5) 과식가황(헤리큐어)
- (6) 고주파가황(UHF가황)

이 중에서 클로로프렌고무에 많이 사용되고 있는 고압증기, LCM, HFB, 고주파가황에 대해서 서술하겠다.

(1) 고압증기가황

전선, 호스의 장척물의 연속가황은 옛부터 사용되고 있고, 횡형, 카테나리형, 수직형 3종류가 있다. 어떤

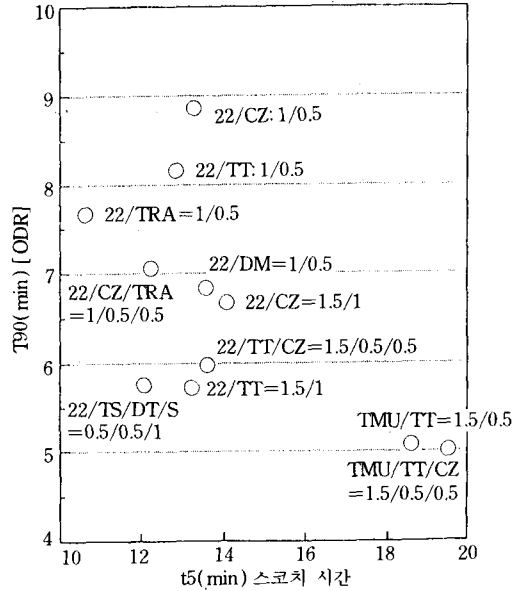


그림 13. 각종 가황 촉진제의 병용효과 t5(스코치타임)과 T90(ODR)의 관계

한 것도 15~25kg/cm²의 가압증기로 가황된다.

고압증기 가황법의 장점은

- (1) 가공에 필요한 인건비가 적다.
- (2) 가열 온도가 높아서 가압하에서 냉각할 수 있다.
- (3) 절연고무중에서 발포가 작다.

즉, 충분히 냉각될 때까지 압력을 가해두는 것이 발포방지에 유효하다. 전선업계에서는 고압증기가황에 의한 생산성 향상을 위해 고온 단시간가황의 방향에 있다. 고온단시간 가황을 행하기 위해서는 가황제의 선택이 중요하고, 가공안정성이 좋고 고온가황시에 날카롭게 나서는 가황제의 선택이 필요하다. 가황제로서는 촉진제-22/TS/DT/황(0.5/0.5/0.5/1)의 조합이 가공안정성도 좋고, 고온가황시의 일어섬도 샤프해서 가황물의 인장강도도 높아진다. 전선배합에 있어 물성을 표 9와 그림 14에 나타냈다.

(2) LCM가황

Liquid Curing Medium(액체매체가황)의 약칭이

표 8. 각종가황 촉진제 병용효과

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
促進劑-22S	1	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5			1
-TMU									1.5	1.5	
-TT	0.5						0.5		0.5	0.5	
-DM		0.5									
-CZ			0.5		0.5		0.5	1		0.5	
-TRA				0.5	0.5						
-TS											0.5
-DT											0.5
-유황											1
未加礦物											
Scorch Time(ML at 125°C)											
t5(min)	12.9	13.6	13.3	10.6	12.2	13.4	13.6	14.0	18.6	19.5	12.1
ODR (at170°C)											
t5(min)	8.1	6.9	8.9	7.7	7.0	5.7	6.0	6.7	5.1	5.0	5.7
加礦物 (Cure : 170°C×6min, CS : 170°C×8min)											
MI100(Kg/cm ²)	25	23	25	25	23	25	25	24	26	25	24
TB(Kg/cm ²)	188	182	188	197	200	194	198	194	181	194	191
EB(%)	419	438	422	399	443	418	436	431	363	409	437
HS(JIS-A)	58	56	58	57	56	57	57	56	58	56	57
PS(%)	2.5	3.1	3.0	2.5	3.0	2.1	2.6	2.5	2.0	2.0	2.9
CS(100°C×22hrs)(%)	31	34	36	35	35	28	28	29	16	16	45
耐油性(No. 3 oil, 100°C×70hrs)											
ΔV(%)	52	56	52	54	57	54	51	52	53	55	68
耐熱性(120°C×48hrs)											
ΔTB(%)	-8	-6	-17	-23	-20	-11	-13	-12	-10	-17	-23
ΔEB(%)	-31	-30	-13	-38	-35	-28	-31	-27	-23	-24	-51
ΔHS(%)	+8	+8	+7	+9	+10	+8	+8	+7	+7	+8	13

[配合處方]

DCR-39	100	DOZ	15
스테아린酸	1	菜種油	15
老化防止製-AW	2	ZnO(#1)	5
MgO(#150)	4	促進劑	表參照
MAF(??116)	50		

다. 이 기구는 명칭처럼 열액체중에 압출고무를 연속적으로 통과시켜 가황하는 방법으로 일반적이며, HITEC(dupont), TOLEC(동경응용화학) 등이 있다. 그림 15에 LCM가황 장치도를 나타냈다.

조성: 질산카리(KNO³): 53%

질산나트륨(NaNO³): 7% 비중 약 2.1
아질산나트륨(NaNO²): 40%

(3) HFB가황

영국의 고무 프라스틱 연구협회(RAPRA)가 개발한 연속가황법으로 Horizontal Fluid Bed의 약칭이

표 9. 가황계와 물성

No.	1	2	3	4	5	6
促進劑-22	1	1.2		0.6	0.5	1
促進劑-TT	0.5	0.5				
促進劑-TS			1	1	0.5	0.5
促進劑-DT			1	1	0.5	0.5
硫黃			1	1	1	1
未加黃物						
MLI+4(at 100°C)	39	41	38	38	41	42
Scorch Time (ML ac 125°C)						
t5 (min)	11	10	32	15	18	13
加黃物 (加磺: ??, 155°C × 20分)						
M200(Kg/cm ²)	65	69	45	52	51	62
TB(Kg/cm ²)	158	159	153	167	168	173
EB(Kg/cm ²)	566	489	689	626	597	546
HS(JIS-A)	66	68	64	66	66	67
配合						
MT-40	: 100	Sunnoc	: 2			
OCTAMINE	: 2	왁스	: 4			
FEF카본블랙	: 25	MgO (#150)	: 4			
Hardclay	: 50	ZnO	: 5			
Light oil	: 14	促進劑	: 上記			

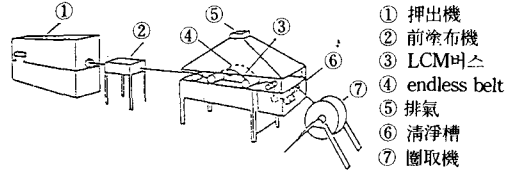


그림 15. LCM 가황장치도

표 10. LCM, HFB가황스폰지 배합예

No.	1	2	3
促進劑-EUR	1.8	1.5	1.5
促進劑-EZ	1.5	1.5	0.5
未加黃物			
MLI+4(at100°C)	35.6	36.2	35.8
Scorch Time(ML at 125°C)			
t5 (min)	2.6	3.3	4.7
스폰지의 物性(LCM 加黃: 180°C × 5分)			
M200(Kg/cm ²)	12	10	7
TB(Kg/cm ²)	18	15	12
EB(%)	265	277	340
HS(Yype-c)	34	32	27
SG	0.30	0.32	0.47
스폰지의 상태	○~△	○	△~×
스폰지의 物性(PCM 加黃: 200°C × 3分)			
M200(Kg/cm ²)	13	11	6
TB(Kg/cm ²)	26	16	11
EB(%)	248	267	310
HS(Yype-c)	41	34	29
SG	0.21	0.32	0.42
스폰지의 상태	△	○	△~×

스폰지 상태: ○: 표면의 발포양호
 △: 표면의 오렌지 skin이 있으나 발포양호
 ×: 표면 및 내부의 발포 나쁨

配合

MT-40	: 100	黑사부	: 50
Stearic Acid	: 1	와세린	: 2
防止-6C	: 2	cvax	: 2
MgO (#150)	: 4	ZnO	: 5
FT카본	: 30	發泡劑 DPT	: 5
SRF카본	: 20	發泡助劑 K5	: 3
重質炭素 CaCO ₃	: 20	促進劑	: 上記
Naphthalenic oil	: 20		

加磺曲線

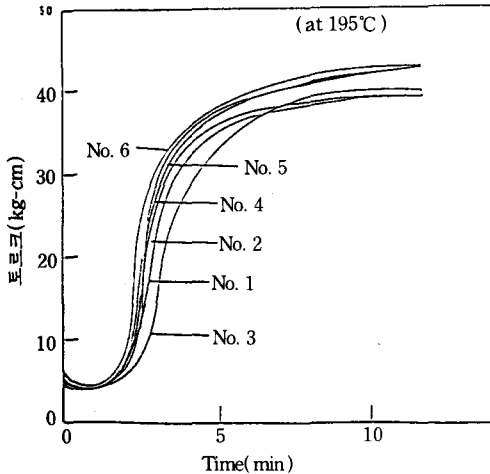


그림 14. 加磺曲線

며, PCM(Particle Curing Medium)법이라고도 불리운다. HFB가황의 기구는 직경 0.1~0.2mm가 유리

소구를 아래부터 열풍으로 위쪽으로 뿜어올려 마치 액체가 비등하는 것 같은 상태로 한 열매체중(또는 열매체상)에 압출고무를 통과시키면서 연속적으로 가황을 행하는 방법이다. 가황온도는 160~220°C 정도에서 행해진다. 이 가황법의 열전도율은 열공기가류보다 50~100배, 증기가류보다 25~50배 양호하며, LCM 정도이다. LCM 및 HFB가황의 스펀지가황에 있어서는 가황속도와 발포 발란스가 제품의 완성에 큰 영향을 준다. 이 때문에 가황속도는 스코치타입으로 관리하는 것이 중요하다. 스코치타입이 짧으면 스펀지표면이 오렌지 껍질이 되며, 경도도 딱딱한 경향이 된다. 스코치타입이 길면 표면에 브리스타, 내부에서의 발포 현상이 발생한다. 표 10의 검토 처방에서는 3분전후의 스코치타입을 얻을 수 있는 촉진제-EUR/EZ(1.5/1.5)의 조합으로 양호한 스펀지를 얻을 수 있었다. 미가황물의 스코치타입 3분전후는 안정성이 대단히 나쁘게 타기 쉬운 상태에 있기 때문에, 사용직후에 촉진제를 첨가하는 것이 중요하다.

(4) 고주파가황(UHF가황)

고주파(Ultra high frequency)라는 것은 극히 파장이 짧은 전자파의 총칭이며, 파장 3mm~30cm(주파수로 100,000MC~1,000MC)을 가르킨다. 고주파가황 등이 공업용에는 거의 2,450MC(파장 12.2cm)의 것이 이용되고 있다. 고주파전장에 배합 고무를 두면 배합고무중의 분자에 분극이 생기며, 유극성분자에서는 그 쌍극성이 전파의 방향에 배향하려고 하여 진동

표 11. 고주파가황용 스펀지 배합에

배합	100
DCR-38	1
스테아린산	2
노방 OD-3	1
노방 6C	4
MgO(#150)	30
FEF 카본블랙	
중질탄산칼슘	35
소성 클레이	10
나프텐 오일	9
DOP	9
스트락톨 WB 212	2
와세린	2
ZnO	5
발포제 DPT	6
발포조제 K5	6
촉진제 EUR	1.5
촉진제 EZ	1.5
합 계	225.0
미가황물	
ML1+4(at100C)	47
스코치타입(ML at 125C)	
t5(MIN)	3.3
스폰지 비중	0.3

압출조건

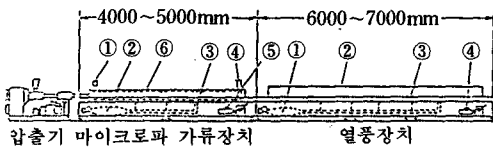
호스 외경 14mm SORUD 10mm
 온도: 헤드 50C 바렐/스크류 40C
 속도: 25rpm
 밴드: 73Hg 압력 100Kg/cm²

UHF 조건

조온도: 150C
 출력: 2.0Kw
 반사: 0.16Kw
 속도: 3.0m/min

HAV 조건

조온도: 180C
 속도: 7.5m/min



- ① 압출기 마이크로파 가황장치 ① 열풍장치(max200C 온조부착)
- ② 열풍장치(max200C 온조부착) ② 열풍로(온조장치부착)
- ③ 콘베어벨트(테프론글러벨트) ③ 콘베어벨트
- ④ 수부하(51min) ④ 구동장치(5~20min)
- ⑤ 구동장치(5~20min)
- ⑥ 머플리케이더

그림 16. 마이크로파 가황장치 구성도(일본전자(주))

회전한다. 2,450MC의 고주파 조사의 경우, 분자가 매초 24억 5000만회의 회전진동을 하게 되며, 그 분자 마찰에 의해 고무가 발열해서 가황된다. 그림 16에 고주파 가황장치 구성도를 나타냈다.

고주파가황은 상압가류로 인해 배합물중에 기포가 혼입. 압출품의 변형등 문제가 발생하는 경우가 있다. 이 때문에 기포제거를 위해 진공압출기(L/D=16)을 사용해서 흡수제(흡습제)등의 첨가가 필요하다. 고주파 가황부분의 경우 압출고무의 중심부가 적정 가황되지만 외부 표면부는 항상 미 가황 기미가 된다. 따라

서 열공기에 의한 외부표면의 가열이 필요하다.

열공기는 송풍기에 의해 통상 3개소에 분배 순환되고 있지만 변형방지를 위해 내부가황과 외부가황를 발란스시키기 때문에 가황계의 선택이 중요하다.

고주파가황에서는 스펀지 배합예를 표 11에 나타냈다.

표 12. 연단가황계의 물성

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
加黃系								
MgO	4	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	5	-	-	-	-	-	-	5
Pb ₃ O ₄	-	10	20	30	20	20	20	20
促進劑 TS	-	1	1	1	1	2	-	-
促進劑 22	0.5	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
硫磺	-	1	1	1	1	1	-	-
未加黃物								
MLI+4, at 100°C								
50°C×0day	58	51	51	58	61	59	66	66
4day	91	66	66	70	104	78	200↑	115
7day	200↑	75	75	76	200↑	87		200↑
Scorch time(Ms, at 121°C)								
t5 (min)	12	16	18	20	9	13	7	7
90% 架橋點(ODR, min)	36	49	47	37	24	34	15	15
加黃物								
加黃條件 (141°C, min)	35	45	45	35	25	35	20	20
M300(Kgf/cm ²)	113	117	113	107	89	94	82	81
TB(Kgf/cm ²)	194	218	205	205	175	176	166	175
EB(%)	436	555	530	571	558	563	519	524
HS(JIS-A)	68	70	69	68	68	69	67	67
CS(70°C×22hrs.), (%)	39	57	56	68	51	67	47	52
耐熱性 (100°C×96hrs.)								
ΔTB (%)	-15	-43	-47	-47	-27	-20	-39	-33
ΔTB (%)	-47	-50	-71	-75	-68	-50	-73	-67
耐水性: ΔW (%)						-20		
70%×20days.	-15	-43	-47	-47	-27	-50	-39	-33
60days.	-47	-50	-71	-75	-68		-73	-67
M-40	100							
스테아린酸	0.5							
HAF	30							
Hard clay	40							
LPO	12							
加黃系	表參照							

3.4 목적과 방법

클로로프렌고무의 내수성배합은 일반적으로 산화연계(리사지, 연단) 가황제가 사용되고 있다. 표 12에 나타난것처럼 일반적으로 산화연 15~20phr, 황 1phr, 황 1phr, 촉진제-TS 1phr의 조합에 의해 우수한 내수성과 가공 안정성이 얻어진다. 가황은 가능한 장시간 행하고, 타이트하게 하는 편이 좋다. 단, 산화연은 염색배합, 독성을 싫어하는 용도에는 사용할 수 없다. 그 경우에는 하이드로탈사이드의 사용이 좋다. 표 13과 그림 17에 하이드로탈사이드의 효과를 나타냈다. 산화연계와 MgO/ZnO 가황제 중간정도의 내수성을 얻을 수 있다.

3.5 동적내구피로성

클로로프렌고무의 내구피로성은 고무의 그레이드, 배합제(충전제, 연화제, 노화방지제, 가황촉진제)의

中量變化率(%)

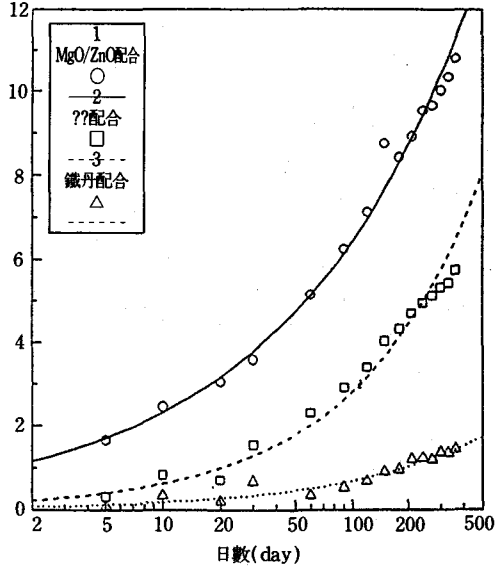


그림 17. 내수성에 주는 금속산화물의 영향

표 13. 내수성에 주는 금속산화물의 영향

試料 No.	1	2	3
MgO (#150)	4	-	-
하이드로탈사이드	-	8	-
ZnO	5	5	-
ACCEL	0.5	0.5	-
Pb ₃ O ₄	-	-	20
NOCCELER-TS	-	-	1
硫黃	-	-	1
未加黃物			
ML ₁₊₄ at 100°C	62	59	51
스코치타입 (Ms at 121°C)			
t5 (min)	10.2	9.0	28.7
Vm	28	27	22
加黃物			
加黃時間 150°C (分)	30	20	45
M100 (Kg/cm ²)	23	19	19
TB (Kg/cm ²)	201	208	210
EM (%)	445	492	604
HS (JIS-A)	61	60	57

配合處方	PHR
S-40V	100
스테아린酸	0.5
노방 PA	1
SRF(旭#35)	30

는다. 특히, 아마다졸계의 노화방지제(MB, MMB, MBZ)는 CR의 가황촉진제로서 작용해 신장피로성, 내굴곡성의 향상에 유효하다. 아마다졸계의 노화방지제는 단독으로도 CR을 가황시키지만 압축영구줄음을 이 나빠지기 때문에 통상은 티오우레아계 가황촉진제와 병용해서 사용되는 경우가 많다. 표 14에 내구피로성의 개량예를 보였다. 촉진제-TMU/TT/MB의 병용으로 고온에서의 내굴곡성이 현저하게 개선되는 것이 판명된다.

3.6 가황접착

금속에 황동을 도금해서 가황접착시키는 방법으로 배합물중 황과의 화학결합(CuS)에 의해 접착된다. 이 경우 가황반응과 접착반응의 발란스가 중요하다. 황의 첨가 또는 황방출형의 촉진제가 필요한 반면, 내열성이 나빠진다.

표 15에 가황촉진제의 효과를 나타냈다. 촉진제-22/촉진제-MSA/황=0.5/1.5/0.25의 조합이 접착성과 내열성이 균형을 이룬다.

3.7 클로로프렌고무의 파옥사이드 가황

클로로프렌고무의 각종 가황제와 가공 안정성

표 14. 내구피로성의 개량

No.	1	2	3	4	5	6
加黃系						
促進劑 TMU	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.5
促進劑 22S	-	-	-	-	-	-
促進劑 TT	0.7	-	-	0.3	0.3	0.7
促進劑 DM	-	0.7	-	-	-	-
老化防止劑 MB	-	-	0.7	0.7	0.7	0.7
未加黃物						
ML1+4, at 100°C	38.6	38.9	39.8	38.9	39.8	39.1
Scorch time(ML, at 125°C)						
t5 (min)	19.3	20.7	9.9	11.4	13.1	12.9
Vm	30.0	27.8	32.5	27.1	32.1	29.3
加黃物						
加黃條件 (160°C, min)						
Sheet	20	25	20	20	30	25
CS	30	35	30	30	40	35
MI100(kgf/cm ²)	16	16	23	17	19	16
TB(kgf/cm ²)	131	131	142	129	142	139
EB(%)	554	596	476	598	560	649
HS(JIS-A)	54	56	53	56	53	55
CS(120°C×96hrs), (%)	40.3	37.8	39.1	47.5	42.5	58.5
耐熱性(120°C×240hrs)						
ΔTB(%)	-15	-18	-20	-20	-23	-19
ΔEB(%)	+11	+12	+20	+2	+9	-23
ΔHS(pt)	+11	+12	+11	+11	+12	+16
耐屈曲線(12mm成長回收, 90°C)						
n=1	100 ↓	100 ↓	1400	600	2500	5500
2	100 ↓	100 ↓	1400	600	2500	5500
3	100 ↓	100 ↓	1400	800	2500	5500
4	100 ↓	100 ↓	1400	800	2500	7000
平均	100 ↓	100 ↓	1400	700	2500	5875

配合處方
 DCR-31 100
 Stearic acid 0.5
 老化, CD 4
 老化, 630 1
 MgO (#150) 4
 MT 70
 ZnO 5
 加黃促進劑 表參照

CR의 가황은 MgO/ZnO과 촉진제-22을 첨가해서 행해지는것이 일반적이나, 퍼옥사이드 가황도 가능하다. 퍼옥사이드 가황의 장점은 CS와 저장안정성이 좋

고 그의 고무와의 블랜드에 있어 함께 가황가 가능하게 되었다는 것이다. 그 예를 표 16~17 및 그림 18에 나타냈다. 퍼옥사이드 가황에서 가교효율은 폴리머

표 15. 황동 가황접착에 있어 가황계의 효과

No.	1	2	3	4	5	6
加黃系						
促進劑-MB	1	1	1	1	-	-
促進劑-22	0.7	0.75	0.7	0.7	0.5	-
促進劑-TT	0.5	0.5	0.5	0.7	-	-
促進劑-TS	-	-	-	-	-	1
促進劑-MSA-F	-	-	-	-	1.5	-
促進劑-DT	-	-	-	-	-	1
硫黃	-	0.25	0.5	1	0.25	1
未加黃物						
ML1+4, at 100°C)	51	51	50	49	50	45
Scorch time (Ms, at 121°C) t5 (min)	17	23	23	18	27	39
加黃接着性 (Comp'd Cure: 150°C×30min)						
接着力(kg/cm)	0.1	1.7	2.4	2.8	11.8	12.3
○離面の 狀態*	×	×	×	△	○	○
加黃物 (Cure: 150°C×30min)						
M200(kgf/cm ²)	61	66	62	67	55	43
TB(kgf/cm ²)	180	180	180	190	180	160
EB(%)	600	610	650	640	680	670
HS(JIS-A)	67	68	64	66	62	60
耐熱性(120°C×10days)						
ΔTB(%)	-26	-25	-24	-23	-27	-16
ΔEB(%)	-12	-16	-26	-39	-26	-46
ΔHS(pt)	+7	+9	+14	-16	+14	+20
耐熱性(120°C×20days)						
ΔTB(%)	-37	-31	-25	-17	-36	-9
ΔEB(%)	-42	-54	-63	-78	-57	-84
ΔHS(pt)	+16	+18	-24	-23	-23	-31

* 剝離面の 狀態 ○: 고무破壞 △: 고무 ×: 剝離

配合處方

DCR-34	100
스테아린酸	0.5
老防-옥타민	4
老防-TNP	2
MgO	4
FEF	30
plard clay	50
채종유	15
ZnO	5
加黃系	表參照

표 16. 퍼옥사이드 가황물의 CS

加黄劑種	P-F	V	促進劑
添加量 (PHR)	0.4	1.8	22
加黄溫度 (°C)	175	165	0.5
加黄時間 (分)	30	20	160
CS(100°C×48h, %)	13	17	25

配合 클로로프렌 100, MgO₄, SRF카본 30, 옥탄민 1

표 17. 배합물의 저장안정성

加黄劑種	DCP-40	P-F	V-40	促進劑22
添加量 (PHR)	1.5	0.36	5.6	0.5
무우니 粘度 (ML ₁₊₂ , at 100°C)				
1日後	76	75	73	75
7	79	78	77	82
14	79	78	76	87
21	77	77	74	88

配合 클로로프렌 100, MgO₄, SRF카본 30, ZnO₅

표 18. 각종 폴리머 가교효율의 비교

폴리머 種類	架橋效率
SBR	12.5
BR	10.5
NR	1.0
NBR	1.0
CR	0.5
EPM	0.4
PE	1.0

* 퍼옥사이드는 DCP를 使用

의 종류에 의해 크게 다르다. 표 18에 비교의 일례를 나타냈지만, CR의 가교효율은 다른 디엔계 고무와 비교해서 가교효율이 낮고, 따라서 퍼옥사이드의 첨가량을 많이 할 필요가 있다. 또, 퍼옥사이드가 가황의 경우에는 연화제, 충전제, 노화방지제 등의 배합제에 의해 가황이 억제되는 경우가 있어 주의가 필요하다. CR의 퍼옥사이드가황을 행하는 경우에는 수산제로써 MgO를 첨가하고, ZnO의 첨가는 내열성을 저하시키기 때문에 당연히 피하는 것으로 여겨지고 있다.

CR은 디아민으로 가교가 가능하면, 그 반응기구는

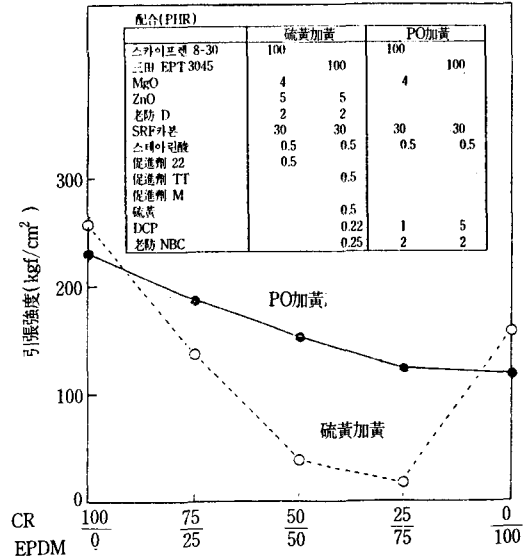


그림 18. CR/EPDM 블렌드에서 가황계의 영향

표 19. 클로로프렌고무에 대한 오존노방의 효과

노화 방지제 (2PHR)	내오존성* 균열발생 시간(h)	15, MS at 121C, (min)		ML ₁₊₄ at 100C	
		오리지날 저장후**	오리지날 저장후**	오리지날 저장후**	오리지날 저장후**
사용하지 무	24	14.9	11.1	76.2	82.7
810NA	120	12.1	6.3	68.8	104.9
6C	96	12.7	8.3	66.6	84.9
224	96	11.3	측정불가	71.4	측정불가
AW	72	14.8	10.3	66.6	76.6

X * 50pphm, 40C, 0-20% Elong

** 40°C, 80% RH, 7days

배합 덴카클로로프렌 S-40V	100
노방	2
MgO	4
SRF카본	30
ZnO	3
ETU	0.37

먼저 서술한대로이다. 그러나 스코치의 문제가 있어 디아민가교는 실용적이지 않다. 한편, CR의 내오존성을 개량하기 위해서 아민계 노화방지제는 필수이며, 그 구조에 의해 내오존성 저장안정성은 다르다. 표 19에 대표적인 오존 노방의 영향을 정리했다. 내오존

성과 저장안정성의 발란스하는 노방으로는 6C가 바람직하다. 물론 오존노방을 첨가한 배합물은 가능한한 빨리 사용하는것이 바람직하다.

3.9 밝고 무변색가황

전선 호스 등의 색물배합에서 촉진제-22 가황로서 변색하는 경우가 있지만, 이러한 경우 살리실산을 가황촉진제로서 사용하는것으로 해결할 수 있다. 살리실산 가황의 예를 표 20에 나타냈다.

표 20. 색배합에서 촉진제-22와 살리실산의 비교

	1	2	3
M-40	100	100	100
노방2246	2	2	2
노방 Aranox	1	1	1
Sunnoc	3	3	3
스테아린酸	0.5	0.5	0.5
MgO	4	4	4
Hard clay	80	80	80
白○華CC	30	30	30
TiO ₂	10	10	10
Process oil	15	15	15
黃色顔料	3	3	3
ZnO	5	5	5
促進劑-22	1.0	-	-
살리실酸	-	1.0	2.0
未加黃物			
ML1+4 at 100°C	34	35	35
?? MS, 121°C			
t ₅ (min)	13.3	34.7	15.2
加黃物			
(Cure: 153°C×30min)			
M300(kg/cm ²)	52	52	92
TB(kg/cm ²)	123	109	119
EB(%)	680	760	660
HS(JIS-A)	66	61	65
CS(70°C×22hrs, %)	36	76	48
耐熱性(100°C×96hrs)			
ΔTB(%)	-4	0	-1
ΔEB(%)	-14	-30	-23
ΔHS(pt)	+1	+9	+8

결 론

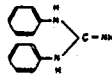
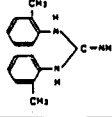
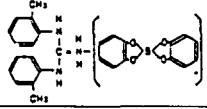

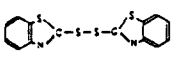
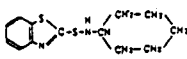
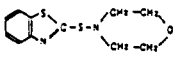
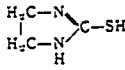



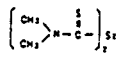
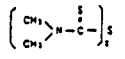
CR의 가황기구 및 각종가황계의 가공안정에 대해 서술했다. CR제품은 여러 환경에서 사용되고 있으며, 그 가공방법도 여러갈래로 걸쳐있다. 제품에 요구되는 특성이랑 가공방법에 맞는 가황계의 선택이 중요하다. 본고가 CR의 배합설계에 일조가 된다면 다행이다. 그리고 첨부자료의 문중에 사용된 각종 가황촉진제, 과산화물, 노화방지제의 화학명과 화학식을 표시하였다.

참 고 문 헌

1. P. R. Johnson, Rubber Chem. Technol., 49, 650 (1976).
2. Y. Miyata and M. Atsumi, Rubber Chem. Technol., 62, 1 (1989).
3. R. Pariser, Kunstst., 50, 623 (1960).
4. P. Kovacic, Ind, Eng, Chem., 47, 1090 (1955).
5. Y. Nakamura, K. Mori and T. Nakamura, Rubber Chem. Technol., 49, 1031 (1976).
6. R. F. Martel and D. E. Smith, Rubber Chem. Technol., 34, 658 (1961).
7. H. Kato and H. Fujita, Rubber Chem. Technol., 48, 19 (1975).
8. L. D. Loan, Rubber Chem. Technol., 38, 573 (1965).
9. Y. Miyata, S. Matsunaga, M. Mitani, I. R. C. 1985 Full Texts, 217 (1985).
10. C. R. Parks, et al., Rubber Chem. Technol., 43, 572 (1970).
11. R. Pariser, Kunnststoffe 50 (1960) No. 11, 623.
12. 日本고무協會誌 第63卷 Vol. 1 (1990) 89~91.
13. 日本고무協會誌 35, 12, 36 (1962).
14. 日本고무協會誌 63, 10, P616 (1990).
15. 日本고무協會誌 53, 6, P329 (1980).

클로로프렌고무의 각종 가황제와 가공 안정성

添付資料 藥品一覽表-(1)


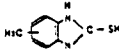
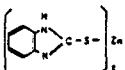
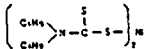
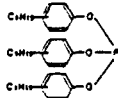
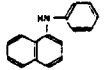
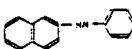
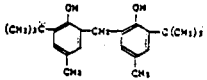
No.	化學名	化學式	mp	商品名
1	Diphenylguanidine		144°C	D
2	Di-orthotolylguanidine		165°C	DT
3	Di-orthotolylguanidine salt of dicatechol borate		165°C	PR
4	2-Me caotibenzothiazole		173°C	M
5	Dibenzothiazyl disulfide		170°C	DM
6	Cyclohexyl-benzothiazyl-sulfenamide		94°C	CZ
7	N-Oxydiethylene-2-benzothiazolyl sulfenamide		80°C	MSA
8	2-Mercapto-imidazoline (Ethylenethiourea)		195°C	22
9	Thiocarbanilide		145°C	C
10	Diethylthiourea		70°C	EUR
11	Trimethylthiourea		70°C	TMU
12	Tetramethylthiuram-disulfide		144°C	TT
13	Tetramethylthiuram-disulfide		66°C	TET
14	Tetramethylthiuram-monosulfide		103°C	TS

添付資料 藥品一覽表-(2)

No.	化學名	化學式	mp	商品名
15	Tiopenamethylenethiuram tetrasulfide		105°C	TRA
16	Zn-diethyldithiocarbamate		175°C	EZ
17	Salicylic acid		159°C	Retarder -W
18	Dicumyl peroxide			DCP
19	Di- <i>tert</i> -butyl peroxy di-isopropyl benzene			P-F
20	<i>n</i> -Butyl-4,4-bis(<i>t</i> -butyl peroxy) Valerate			V
21	<i>p</i> -(<i>p</i> -Toluene sulfonyl-amido) diphenylamine		135°C	Aranox TD
22	4,4'-Bis(α , α -dimethyl-benzyl) diphenylamine		90°C	CD
23	Mixed diaryl- <i>p</i> -phenylene diamine		80°C	630
24	Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline		80~110°C	224
25	6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline			AW
26	Octylated diphenylamine		75°C	
27	<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> -isopropyl- <i>p</i> -phenylenediamine		70°C	810-NA
28	<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> -(1,3-dimethyl-butyl)- <i>p</i> -phenylenediamine		44°C	6C

클로로프렌고무의 각종 가황제와 가공 안정성

添付資料 藥品一覽表-(3)

No.	化學名	化學式	mp	商品名
30	2-Mercaptobenzimidazole		285°C	MB
31	2-Mercaptomethylbenzimidazole		250°C	MMB
32	Zinc salt of 2-mercaptobenzimidazole		270°C	MBZ
33	Nickel dibutyldithio-carbamate		85°C	NBC
34	Tris(nonylated phenyl) phosphite			TNP
35	Phenyl- α -naphthylamine			PA
36	Phenyl- β -naphthyleamine			D
37	2,2'-Methylene bis(4-methyl-6-tert-butylphenol)			N-6 2246