

# Chloroprene Rubber의 高性能 配合技術

青 沐 一 臣

## 1. 서 문

Chloroprene Rubber(CR)은 공업화된 이래 70년 에 가까운 역사를 가지며, 옛날부터 이용되고 있는 유용한 합성고무로써 세계의 소비량은 26만톤 정도라고 말할 수 있다(Fig. 1).

지역별로 보면, 미국, 유럽 한국을 포함하여 아시아에서 세계 사용량의 80% 이상이 사용되고 있다. 그 중에서도 요즘 공업화와 근대화의 발전이 눈부신 아시아지역에서는 35%에 가까운 CR을 사용하고 있고, 아시아지역의 근대화에 크게 공헌하고 있다.

일본의 예를 들어 CR의 용도를 보면, 공업부품용도가 대부분을 차지하고 있다. 그 중에도 자동차부품용도는 전체의 60%라고 알려져 있다(Fig. 2). 이것은 다른 디엔계합성고무(SBR, BR, IR, NBR)에 없는 특징을 가지고 있기 때문이다. 즉, 기계적 강도, 난연성, 접착성은 다른 고무에는 없는 특징을 가지며 또, 내열성 및 내유성, 내한성, 내후성에 있어서는 균형 잡힌 가격/기능을 가지고 있기 때문이다.

CR이 사용되고 있는 제품에는 자동차로는 CVJ부츠, 락 & 피니온부츠, 볼 조인트 부츠 각종 구동용벨

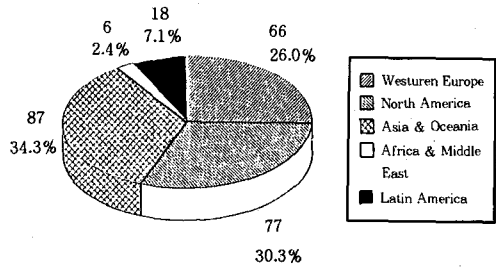


Fig. 1. 클로로프렌고무의 세계의 소비량 1995년 (천톤)

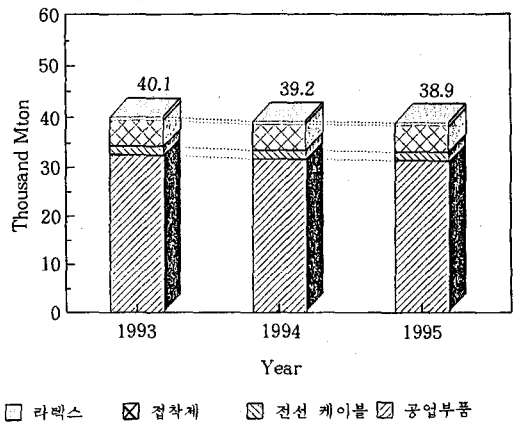


Fig. 2. 클로로프렌고무의 일본의 용도별 소비량

Table 1. 클로로프렌고무를 이용한 공업부품

| 분 야   | 부 품   |
|-------|---|
| 커버부츠  | CVJ부츠, R & P부츠, Bj부츠, 실부츠, 기어 박스 부츠                               |
| 벨 트   | 타이밍 벨트, 자동차용 각종 구동용 벨트, OA 벨트, 콘베어 벨트                             |
| 호 스   | 에어 호스, 에어클러너 호스, 에어 닥트 호스, 브레이크 호스, 파워 스테어링 호스, 라지에타 호스, 연료 호스    |
| 케 이 블 | 난연 케이블, 캡 타이어 케이블, 선박용 케이블, 광산용 케이블                               |
| 기 타   | 스폰지, 다이어프램 난연 가스켓, 웨더 스트립 맨홀파킹, 에어백, 콘테이너백, 도로 조인트, 물마개, 교량용 지승고무 |

고무 cab tire cable, 잠수복 sponge, 건축용 난연gas-  
ket이 CR의 성질을 살린 제품이라고 말할 수 있다  
(Table 1).

이 외에 이번 발표에는 관계가 없는 분야지만, CR  
의 결정성과 극성을 살린 제품으로써 접착제가 있다.  
이 접착제는 다른 고무에는 없는 특징을 이용한 용도  
이다.

이와 같이 CR은 그 본래의 성질을 살린 용도로, 옛  
날부터 사용되고 있지만, 자동차 부품용도를 비롯해서  
모든 분야에서 고성능화가 요구되고 있다.

당사는 사용하기 쉽고 균형이 잡힌 고무로써 애용되  
고 있는 CR으로써 시장의 요구에 응하기 위해 새로운  
제품의 개발과 고성능인 배합처방의 개발에 노력하고  
있다.

본고에는 CR의 고성능 배합기술이라는 제목아래,  
기계적 강도, 내열성, 피로성의 개량에 관해서 소개한  
다.

## 2. 기계적 강도 개량

CR가황물의 기계적 강도(Mo, TB, TR)를 향상시  
키는 방법으로서 배합처방에서 고무함량을 증가시키  
거나 분자량이 큰 폴리머를 선택하는 것이 유효하다.

Table 2. Xanthogen변성 CR의 기본성상

| 항 목   | DCR-66    | DCR-42A   |
|-------|-----------|-----------|
| 외 관   | 백색 or 담색칩 | 백색 or 담색칩 |
| 무니점도* | 70±10     | 40~55     |
| 휘발유** | 1.0이하     | 1.0이하     |
| 결정성   | 매우 느리다    | 보통        |

\* ML1+4, at100°C \*\* Wt.%

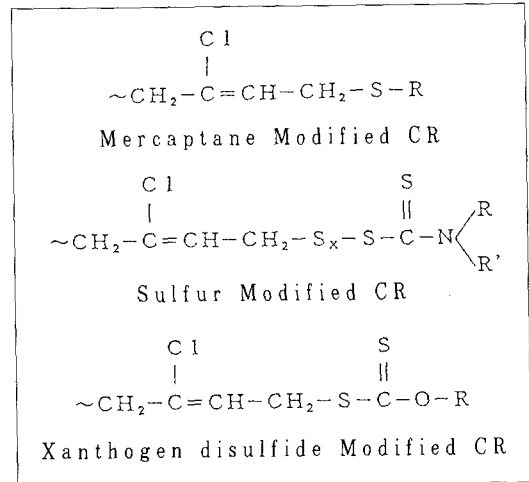


Fig. 3. CR의 분자말단구조

그러나 이 방법으로는 가격의 인상과 가공에서의 면에  
서 문제가 일어나는 경우가 있다.

분자말단구조가 다른 xanthogen변성타입의 CR은  
이점에서 흥미 있는 특성을 가지고 있다.

CR은 사용되는 분자량조절제의 종류에 따라 유황  
변성타입 CR과 mercaptan 변성타입 CR 및 xanth-  
ogen 변성타입 CR로 크게 나눌 수 있다. Fig. 3에  
각 폴리머의 분자말단구조를 Tabel 2에 순고무배합의  
물성을 나타냈고, 유황변성타입 CR은 황결합을 분자  
쇄중에 가지며, 분말단은 티우람구조로 되어 있다.

이 때문에, 기계적인 강도가 큰 구조를 가지지만 내  
열성과 영구압축축음률이 떨어진다. 반면, 작해성이  
커 compound의 점도가 낮아지는 장점이 있어, 주로  
벨트와 스폰지용의 폴리머로써 사용되고 있다. mer-  
captan 변성타입 CR은 분자쇄중에 황결합을 포함하  
고 있지 않기 때문에, 내열성과 압축영구축음률이 뛰

Table 3. 분자말단구조가 다른 CR의 물성  
(순고무배합)

|                       | 황변성<br>CR | Mercapto<br>變性 CR | Xanthogen<br>變性 CR |           |
|-----------------------|-----------|-------------------|--------------------|-----------|
| 그레이드                  | PM-40     | M-40              | DCR-42A            | DCR-66    |
| Cure                  | 150°C×20' | 141°C×25'         | 141°C×25'          | 141°C×25' |
| M500(MPa)             | 2.6       | 2.3               | 2.5                | 3.4       |
| TB(MPa)               | 33.1      | 24.7              | 29.2               | 27.0      |
| EB(%)                 | 983       | 980               | 980                | 920       |
| HS(JIS-A)             | 47        | 43                | 44                 | 46        |
| TR(JIS-B), (KN/m)     | 38        | 28                | 36                 | 42        |
| CS(100°C×22hrs.), (%) | 80        | 35                | 53                 | 50        |
| 耐熱性(100°C×70hrs.)     |           |                   |                    |           |
| △TB(%)                | -15       | -4                | -9                 | -10       |
| △EB(%)                | -30       | -13               | -18                | -19       |
| △HS(pt.)              | +8        | +3                | +4                 | +4        |

배합 : Polymer(PM-40) : 100, Stearic acid : 0.5, MgO : 4, ZnO : 5  
 Polymer(M-40, DCR-42A, DCR-66) : 100, PA : 1, MgO : 4, ZnO : 5, 22 : 0.35

Table 4. DCR-66과 DCR-39의 비교

|                                     | DCR-66 | DCR-39 |
|-------------------------------------|--------|--------|
| 生 고무무니(ML1+4, at100°C)              | 70     | 65     |
| 配合                                  |        |        |
| Polymer                             | 100    | 100    |
| Stearic acid                        | 0.5    | 0.5    |
| Octamine                            | 3      | 3      |
| Nocrac 810-MA                       | 1      | 1      |
| MgO( #150)                          | 4      | 4      |
| MAF carbon                          | 50     | 50     |
| Plasticizer DIDA                    | 25     | 25     |
| ZnO                                 | 5      | 5      |
| Accel 22S                           | 1      | 1      |
| Nocceler CZ                         | 0.5    | 0.5    |
| Total                               | 190.0  | 190.0  |
| 未加黃物                                |        |        |
| ML1+4, at100°C                      | 35     | 34     |
| Scorch time(Ms, at121°C)            |        |        |
| t5(min.)                            | 16     | 16     |
| 加黃物                                 |        |        |
| (Cure : 160°C×200min., CS : 30min.) |        |        |
| M100(MPa)                           | 4.0    | 3.6    |
| TB(MPa)                             | 19.7   | 17.9   |

|                             | DCR-66 | DCR-39 |
|-----------------------------|--------|--------|
| EB(%)                       | 350    | 340    |
| HS(JIS-A)                   | 65     | 64     |
| TR(JIS-B), (KN/m)           | 56     | 51     |
| CS(120°C×70hrs.), (%)       | 26     | 25     |
| 耐熱性(120°C×70hrs.)           |        |        |
| △TB(%)                      | -1     | -3     |
| △EB(%)                      | -13    | -14    |
| △HS(pt.)                    | +7     | +7     |
| 耐油性(100°C×70hrs., No. 3oil) |        |        |
| △TB(%)                      | -24    | -23    |
| △EB(%)                      | -24    | -26    |
| △HS(pt.)                    | -12    | -12    |
| △V(%)                       | +47    | +49    |
| 耐寒性                         |        |        |
| Tb(°C)                      | -50    | -49    |
| 低溫CS(%)                     |        |        |
| 0°C×72hrs.                  | 10     | 13     |
| -10°C×72hrs.                | 31     | 38     |
| 防振特性                        |        |        |
| M25(MPa)                    | 0.90   | 0.84   |
| GS(MPa)                     | 1.48   | 1.38   |
| Tan δ(15HZ, 23°C)           | 0.187  | 0.200  |
| E'(100HZ, 23°C), (MPa)      | 14.6   | 14.4   |
| 振動倍率(E'100HZ/3GS)           | 3.29   | 3.48   |

Table 5. DCR-42와 M-40의 비교

|                          | DCR-42A | M-40  |
|--------------------------|---------|-------|
| 生 고무무니(ML1+4, at100°C)   | 50      | 48    |
| 配合                       |         |       |
| Polymer                  | 100     | 100   |
| Stearic acid             | 0.5     | 0.5   |
| MgO( #150)               | 4       | 4     |
| HAF carbon               | 30      | 30    |
| Hard clay                | 40      | 40    |
| Naphthenic oil           | 12      | 12    |
| ZnO                      | 5       | 5     |
| Accel 22S                | 0.5     | 0.5   |
| Total                    | 192.0   | 192.0 |
| 未加黃物                     |         |       |
| ML1+4, at100°C           | 57      | 55    |
| Scorch time(ML, at125°C) |         |       |
| t5(min.)                 | 6.7     | 6.8   |

|                                    |     | DCR-42A | M-40 |
|------------------------------------|-----|---------|------|
| 加黃物<br>(Cure : 153°C × 30, 40min.) |     |         |      |
| M100(MPa)                          | 30' | 4.5     | 4.1  |
|                                    | 40' | 4.6     | 4.1  |
| M200(MPa)                          | 30' | 8.9     | 8.2  |
|                                    | 40' | 9.0     | 8.2  |
| TB(MPa)                            | 30' | 21.7    | 19.0 |
|                                    | 40' | 22.0    | 19.0 |
| EB(%)                              | 30' | 460     | 430  |
|                                    | 40' | 460     | 430  |
| HS(JIS-A)                          | 30' | 72      | 71   |
|                                    | 40' | 72      | 72   |
| TR(JIS-B), (KN/m)                  | 30' | 75      | 66   |
|                                    | 40' | 75      | 66   |
| CS(100°C × 22hrs.)<br>(%)          | 40' |         |      |
|                                    |     | 41      | 40   |
| 耐熱性(100°C × 96hrs.) 40'            |     |         |      |
| △TB(%)                             |     | 0       | +1   |
| △EB(%)                             |     | -11     | -8   |
| △HS(pt.)                           |     | +5      | +6   |

어나지만, 기계적인 강도는 황변성 CR보다 낮다. 현재, 공업용품용도를 주체로써 가장 많이 사용되고 있

는 CR 폴리머이다.

Xantogen 변성타입 CR의 말단은 황변성타입 CR과 아주 닮은 구조로 되어 있다. 이 때문에 내열성과 기계적 강도의 균형이 잡힌 물성을 나타낸다.

Table 3에 xanthogen 변성타입 CR은 DCR-66과 DCR-42A의 기본적인 상태를 나타냈다.

DCR-66은 공업용품 용도전체를 목표로 하고 있고 그 결정화속도는 매우 느리다. DCR-44A는 주로 전선용도를 타겟으로 하고 있고 결정화속도는 중간이다.

Table 4에 DCR-66과 DCR-39 그리고 Table 5는 DCR-44A와 M-40의 비교데이터를 각각 나타냈다. DCR-66과 DCR-42A는 같은 점도의 mercaptan 변성타입 CR보다 기계적 강도가 높아지고, 고강도의 배합과 싼 배합의 설계에 유효하다. 또, 모듈러스가 높고 탄성이 좋기 때문에 저진동방진 고무배합에도 사용할 수 있다.

DCR-66의 방진 특성을 Fig. 4에 저진동방진 고무 배합을 Table 6에 나타냈다. DCR-42A의 응용 예로써, Table 7에 광산용칼라전선배합을 Table 8에 고충전배합을 나타냈다.

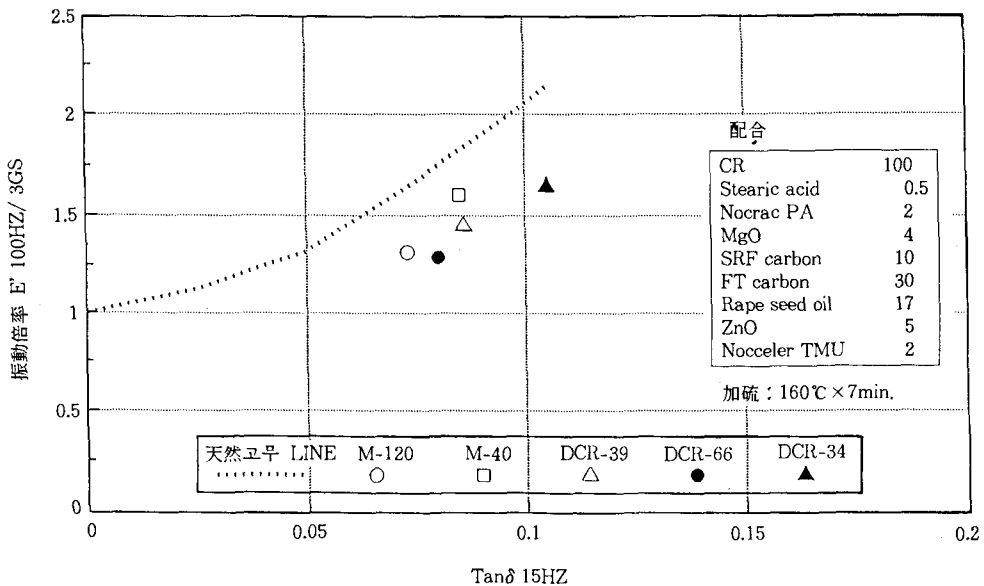


Fig. 4. DCR-66의 방진특성

Table 6. 저진동배합

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| 配合                                   |        |
| DCR-66                               | 100    |
| Stearic acid                         | 1      |
| Nocrac CD                            | 6      |
| Nocrac TNP                           | 2      |
| Nocrac 6C                            | 2      |
| MgO (#150)                           | 4      |
| SRF carbon(旭#50)                     | 20     |
| SRF carbon(旭#15)                     | 30     |
| Vulkanol OT                          | 10     |
| Sunnoc                               | 1      |
| ZnO                                  | 5      |
| Noccelet TMU                         | 2      |
| Total                                | 183.0  |
| 未加黃物                                 |        |
| ML1+4, at100℃                        | 39.6   |
| Scorch time(ML, at125℃)              |        |
| t5(min.)                             | 12.0   |
| Vm                                   | 31.0   |
| 加黃物(Cure : 160℃×15min., CS : 25min.) |        |
| M100(MPa)                            | 2.1    |
| M200(MPa)                            | 6.1    |
| TB(MPa)                              | 19.1   |
| EB(%)                                | 426    |
| HS(JIS-A)                            | 58     |
| CS(120℃×70hrs.), (%)                 | 18.6   |
| M25(MPa)                             | 0.72   |
| GS(MPa)                              | 1.18   |
| Tan δ(15HZ, 23℃)                     | 0.0844 |
| E'(100HZ, 23℃)                       |        |
| (MPa)                                | 4.91   |
| 動倍率(E'100HZ/3GS)                     | 1.39   |
| 耐熱性(120℃×70hrs.)                     |        |
| △TB(%)                               | -3     |
| △EB(%)                               | +4     |
| △HS(pt.)                             | +2     |

|                                | DCR-42A              | M-40                 |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|
| Stearic acid                   | 1                    | 1                    |
| Nocrac 200                     | 2                    | 2                    |
| Vulkazon AFD                   | 1                    | 1                    |
| MgO                            | 4                    | 4                    |
| TiO <sub>2</sub>               | 10                   | 10                   |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5                    | 5                    |
| Hard clay                      | 35                   | 35                   |
| Naphthenic oil                 | 5                    | 5                    |
| Sunnoc                         | 2                    | 2                    |
| Wax                            | 3                    | 3                    |
| AC-PE 617-A                    | 2                    | 2                    |
| Pigment                        | 5                    | 5                    |
| ZnO                            | 5                    | 5                    |
| Accel 22S                      | 1.0                  | 1.0                  |
| Nocceler DM                    | 0.5                  | 0.5                  |
| Total                          | 201.5                | 201.5                |
| 未加黃物                           |                      |                      |
| ML1+4, at100℃                  | 33                   | 34                   |
| Scorch time(ML, at125℃)        |                      |                      |
| t5(min.)                       | 13.7                 | 14.6                 |
| 加黃物(Cure : 153℃×30min.)        |                      |                      |
| M100(MPa)                      | 2.5                  | 2.4                  |
| M200(MPa)                      | 3.4                  | 3.2                  |
| TB(MPa)                        | 21.0                 | 18.6                 |
| EB(%)                          | 790                  | 760                  |
| HS(JIS-A)                      | 66                   | 64                   |
| TR(JIS-B), (KN/m)              | 51                   | 45                   |
| 耐熱性(100℃×96hrs.)               |                      |                      |
| △TB(%)                         | +9                   | +5                   |
| △EB(%)                         | -9                   | -8                   |
| △HS(pt.)                       | +6                   | +6                   |
| 電氣抵抗(250V)                     |                      |                      |
| (Ω-cm)                         | 1.2×10 <sup>13</sup> | 9.0×10 <sup>12</sup> |
| 酸素指數                           | 37.7                 | 38.2                 |
| 耐오존성(50pphm×40℃×20% Elong.)    |                      |                      |
| 120hrs.                        | NC                   | NC                   |

Table 7. 광산용 칼라 전선배합

|                      | DCR-42A | M-40 |
|----------------------|---------|------|
| 生고무무니(ML1+4, at100℃) | 50      | 48   |
| 配合                   |         |      |
| Polymer              | 100     | 100  |

### 3. 내열성 개선

CR은 내열성은 다른 디엔계고무중에서도 가장 뛰어나지만, 그 성능을 최고로 발휘시키기 위해서는 CR의 그레이드와 배합재의 선택이 중요하다.

Table 8. 고충전 배합

|                            | DCR-42A | M-40  |
|----------------------------|---------|-------|
| 生 고무부니(ML1+4, at100°C)     | 50      | 48    |
| 配合                         |         |       |
| Polymer                    | 100     | 100   |
| Stearic acid               | 1       | 1     |
| Nocrac PA                  | 1       | 1     |
| MgO                        | 4       | 4     |
| SRF carbon                 | 50      | 50    |
| Hard clay                  | 100     | 100   |
| Naphthenic oil             | 20      | 20    |
| Aromatic oil               | 30      | 30    |
| Paraffin wax               | 1       | 1     |
| Vaseline                   | 1       | 1     |
| ZnO                        | 5       | 5     |
| Accel 22S                  | 1.5     | 1.5   |
| Nocceler TT                | 0.5     | 0.5   |
| Total                      | 315.0   | 315.0 |
| 未加黃物                       |         |       |
| ML1+4, at100°C             | 24      | 24    |
| Scorch time(ML, at125°C)   |         |       |
| t5(min.)                   | 9.8     | 10.8  |
| 加黃物(Cure : 153°C × 30min.) |         |       |
| M100(MPa)                  | 2.6     | 2.4   |
| M200(MPa)                  | 4.7     | 4.0   |
| TB(MPa)                    | 12.0    | 10.0  |
| EB(%)                      | 510     | 460   |
| HS(JIS-A)                  | 63      | 63    |
| TR(JIS-B), (KN/m)          | 42      | 33    |
| CS(70°C × 22hrs.), (%)     | 41      | 38    |
| 耐熱性(100°C × 96hrs.)        |         |       |
| △TB(%)                     | -3      | -1    |
| △EB(%)                     | -22     | -18   |
| △HS(pt.)                   | +14     | +15   |

Fig. 5는 CR 가황물의 고온에서의 물성변화를 나타내었다. 인장강도와 신장률이 저하하고, 경도가 상승하는 소위 열 경화, 탄성저하형의 고무이고, 공정 중에 산소가 크게 영향 준다.

CR에는 활성이 풍부하여 반응하기 쉬운 1,2결합이 몇 % 포함되어 있다. 이 1,2결합이 에틸렌티오요소 등과 Fig. 6과 같이 반응하여 가교한다고 생각할 수

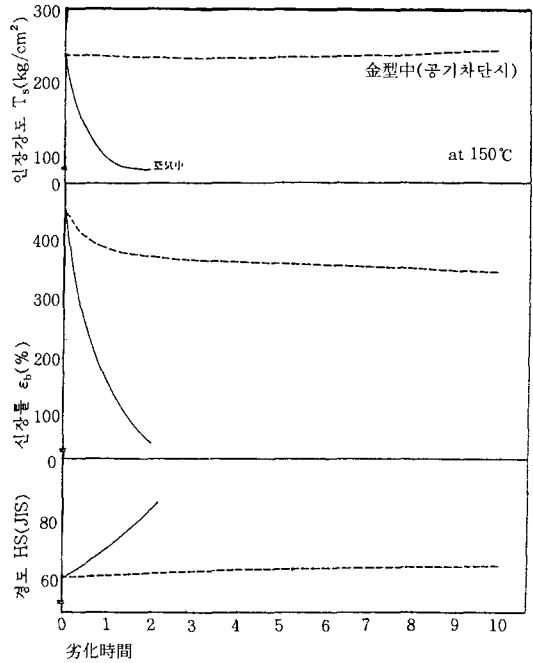


Fig. 5. 150°C에서의 CR 가황물의 물성변화

配合

|                  |     |
|------------------|-----|
| M-40             | 100 |
| Stearic acid     | 0.5 |
| Nocrac PA        | 1   |
| MgO              | 4   |
| FEF carbon       | 40  |
| Plasticizer DTDP | 10  |
| ZnO              | 5   |
| Accel 22S        | 0.5 |

있지만, 한편으로는 미반응의 1,2결합은 열화의 개시 점도 된다.

내열성 개량 폴리머에 DCR-34와 DCR-74가 있다. Fig. 7에 DCR-34의 효과를 나타냈다.

열화의 정도로써 항장잔률이 50%로 저하할 때의 열열화시간과 내열온도를 측정하면, CR-34는 당사 CR의 대표적인 그레이트 M-40 보다 6~7°C 내열성이 뛰어나다.

Table 9에 DCR-34와 DCR-74는 기본적인 성질을 나타냈다. DCR-74는 DCR-34의 저온성을 개량한 그레이트이다.

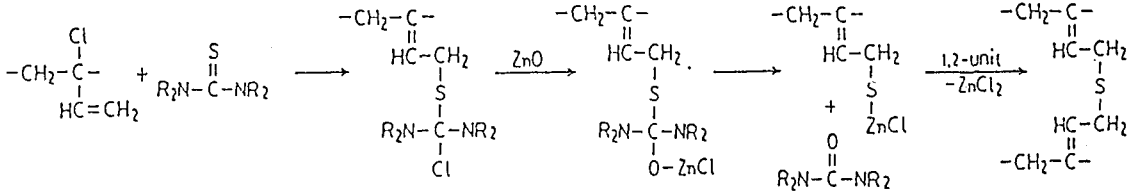


Fig. 6. CR과 Thiourea의 架橋機構

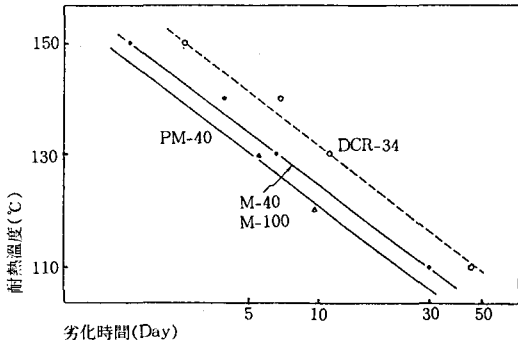


Fig 7. 抗張積殘率이 50%까지 저하할때의 熱劣化 시간과 내열온도의 관계

|               |     |
|---------------|-----|
| 配合            |     |
| CR            | 100 |
| Stearic acid  | 0.5 |
| Octamine      | 4   |
| Aranox        | 1   |
| MgO           | 4   |
| FEF carbon    | 40  |
| Rape seed oil | 10  |
| ZnO           | 5   |
| Accel 22S     | 1   |

Table 9. 내열성 CR의 기본 특성

| 항 목     | DCR-34     | DCR-74     |
|---------|------------|------------|
| 외 관     | 白色 내지 淡色 칩 | 白色 내지 淡色 칩 |
| 무니점도*   | 65 ± 7     | 48 ± 5     |
| 취 발 분** | 1.0 이하     | 1.0 이하     |
| 결 정 성   | 조금 느림      | 상당히 느림     |

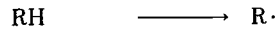
\* ML 1+4 at 100°C    \*\* Wt. %

내열성 향상의 또 하나의 포인트는 배합제의 선정에 있다. 그 중에도, 노화방지제와 연화제, 가소제의 영향이 크다.

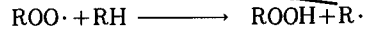
Table 10. 내열노화방지제의 작용 메카니즘

A. 고무의 劣化 반응

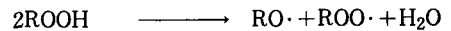
① 開始反應



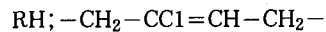
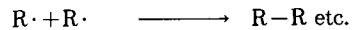
② 成長反應



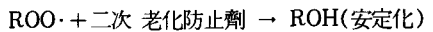
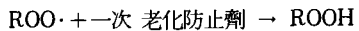
③ 連鎖移動反應



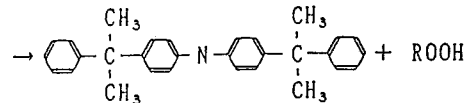
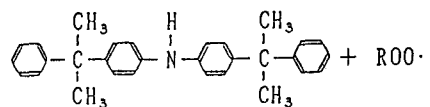
④ 停止反應



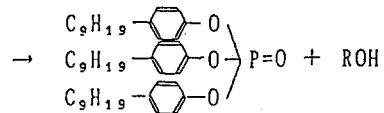
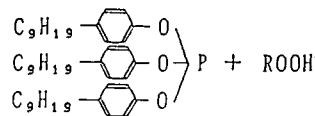
B. 노화방지제의 작용 메카니즘



① 일차 노화방지제 445(4,4'-(α, α-dimethylbenzyl)diphenylamine)의 경우



② 이차 노화방지제 PHR(Tris(nonylated phenyl)phosphite)의 경우



일반적으로 노화는 그 기능면에서, 라디칼보충제(일차 노화방지제)와 하이드로퍼옥사이드 분해촉진제(이차 노화방지제)로 크게 분류된다. 각각의 반응구조는 Table 10과 같이 생각할 수 있다. 일차 노화방지제로써 아민과 페놀계의 노방이 있고, Octylated diphenylamine(옥타민과 AD)이 잘 사용되고 있다. 이차 노화방지제로서 Benzoimidazole과 Phosphite의 노방이 있고 2-Mercaptabenzimidazole(MB)과 Tris

(nonylated phenyl)phosphite(TNP)가 알려져 있다. 따라서, 양쪽을 병용하는 것에 따라서 그 효과를 더욱 높일 수 있다.

Fig. 8에 옥타민을 일차 노방으로서, TNP와 MB를 변량한 효과를 나타냈다. 이차 노방의 변용에 의해 내열성이 더욱 향상하는 것을 알 수 있다. 일차 노방으로서 옥타민 대신으로 4,4-Bis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)diphenylamine(Naugard-445)를 사용하면 내열성은 더욱 향상된다.

Table 11에 나타낸 것과 같이 Naugard-445는 고온에서의 휘발성이 매우 작아지기 때문에, 효과의 지속성이 크다.

노방제와 마찬가지로 연화제, 가소제도 휘발성이 작

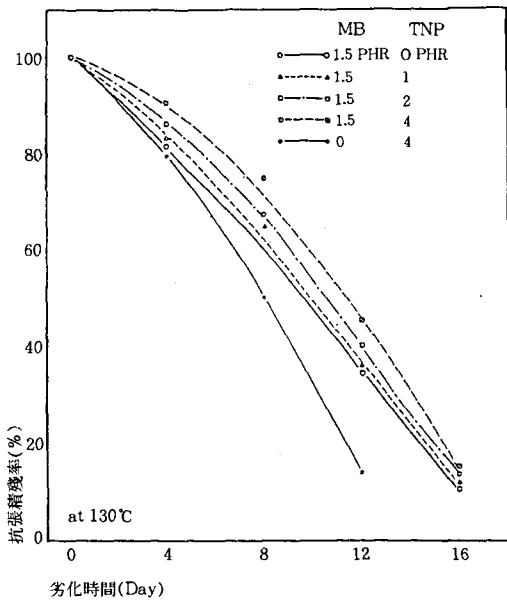


Fig. 8. 노화방지제의 병용효과

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 配合                   |     |
| M-41                 | 100 |
| Stearic acid         | 0.5 |
| Octamine             | 4   |
| Nocrac TNP           | 變量  |
| Nocrac MB            | 變量  |
| MgO                  | 4   |
| FT carbon            | 70  |
| Rape seed oil        | 10  |
| ZnO                  | 5   |
| Metal zinc powder    | 6   |
| n-DDM                | 1.5 |
| Tetramethyl thiourea | 2   |
| 가황 : 150°C × 300min  |     |

Table 11. Nocrac CD(Naugard 445)의 휘발성 (at 150°C)

| 노화방지제         | 1h.  | 3h.  | 6h.  | 10h. |
|---------------|------|------|------|------|
| Nocrac CD     | 0.18 | 0.38 | 0.46 | 0.55 |
| Nocrac AD     | 4.1  | 4.7  | 7.6  | 17.7 |
| Nocrac 224    | 1.2  | 5.4  | 8.0  | 11.9 |
| Nocrac 6C     | 13.8 | 21.2 | 58.1 | 74.9 |
| Nocrac 810-NA | 12.1 | 38.5 | 68.7 | 82.4 |
| Nocrac 630    | 2.9  | 3.4  | 5.1  | 7.0  |
| Nocrac NBC    | 0    | 0.3  | 0.3  | 0.3  |

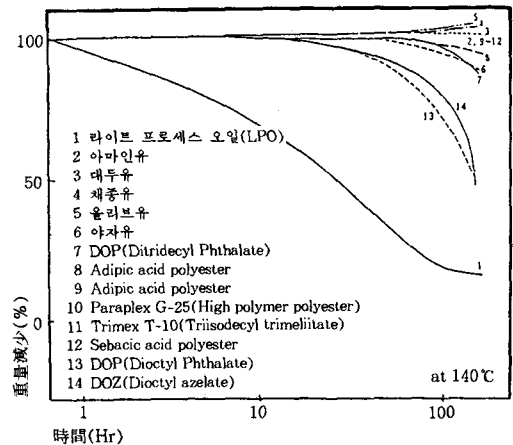


Fig. 9. 각종 연화제, 가소제의 중량변화



Table 12. 대표적인 연화제, 가소제의 비교

|                             | 菜種油  | DBS  | DOS  | DOA  | 아로마유 | 부루카놀 OT |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|---------|
| 耐熱性                         | ◎    | ×    | ○    | ×    | ◎    | ◎       |
| 耐寒性(Tb)                     | ○    | ◎    | ○    | ○    | ×    | ○       |
| 내오존성                        | ◎    | ×    | ×    | ×    | ×    | ×       |
| COST                        | ○    | ×    | ×    | ○    | ◎    | ×       |
| 가황물(Cure : 150℃×30min.)     |      |      |      |      |      |         |
| M100(MPa)                   | 0.9  | 0.9  | 0.9  | 0.9  | 1.0  | 1.0     |
| TB(MPa)                     | 16.3 | 16.4 | 16.5 | 16.6 | 17.1 | 17.6    |
| EB(%)                       | 630  | 620  | 633  | 629  | 678  | 582     |
| HS(JIS-A)                   | 42   | 41   | 42   | 41   | 46   | 43      |
| CS(100℃×70℃h.), (%)         | 53.2 | 54.7 | 58.5 | 57.4 | 49.6 | 37.3    |
| CS(-10℃×70℃h.), (%)         | 53.1 | 69.5 | 64.4 | 54.4 | 25.0 | 55.3    |
| Tb(℃)                       | -51  | -57  | -53  | -52  | -34  | -52     |
| 耐熱性(120℃×96h.)              |      |      |      |      |      |         |
| △TB(%)                      | -20  | -8   | -20  | -6   | -5   | -16     |
| △EB(%)                      | -22  | -38  | -31  | -35  | -19  | -6      |
| △HS(pt.)                    | +9   | +26  | +13  | +24  | +10  | +8      |
| 내오존성(50pphm×40℃×20% Elong.) |      |      |      |      |      |         |
| 72h.                        | NC   | B-2  | C-2  | B-2  | B-2  | C-3     |

[配合]S-40V : 100, PA : 1, MgO : 4, SRF : 30, ZnO : 5, 22S : 0.5, Softener or Plasticizer : 20

은 것을 선택하는 것이 중요하다. Fig. 9에 각종의 연화제, 가소제의 고온에서의 중량감소를 나타냈다. 식물유와 고분자 방향족 에스테르의 휘발성이 작은 것을 알 수 있다.

채종유와 아미유등의 식물유는 저 휘발성 외에 산소흡수 효과에도 관여한다고 볼수 있고, 내열성 외에 내오존성에도 현저한 효과를 나타냈다. Table 12에 CR배합에 사용되는 대표적인 연화제, 가소제의 성능을 나타냈다.

내열성, 내오존성, 저온성, 가격을 포함하여 생각하면 식물유쪽이 매우 좋은 것을 알 수 있다. Table 13에 대표적인 내열성 배합을 나타냈다.

#### 4. 피로성의 개량

가황고무제품의 피로라는 것은 열, 자외선, 오존,

Table 13. 내열성 배합

| 配合                |       |       |
|-------------------|-------|-------|
| DCR-74            | 100   | 100   |
| Stearic acid      | 1     | 1     |
| Nocrac CD         | 6     | 6     |
| Nocrac TNP        | 2     | 2     |
| Nocrac 630F       | 2     | 2     |
| MgO(#150)         | 4     | 4     |
| SRF carbon        | 50    | 50    |
| GPF carbon        | 25    | 25    |
| Vulkanol OT       | 10    | —     |
| Rape seed oil     | —     | 10    |
| Struktol WB-212   | 2     | 2     |
| Hi-Mic 1080       | 1     | 1     |
| Sunnoc            | 2     | 2     |
| ZnO               | 10    | 10    |
| Metal zinc powder | 3     | 3     |
| Accel 22S         | 1.0   | 1.0   |
| Nocceler TT       | 0.3   | 0.3   |
| Nocrac MB         | 0.7   | 0.7   |
| Total             | 220.0 | 220.0 |

|                           |      |      |
|---------------------------|------|------|
| 未加黃物                      |      |      |
| ML1+4, at100℃             | 43.9 | 46.8 |
| Scorch time(ML, at125℃)   |      |      |
| t5(min.)                  | 8.4  | 8.2  |
| 加黃物(Cure : 153℃ × 30min.) |      |      |
| M100(MPa)                 | 5.2  | 5.7  |
| TB(MPa)                   | 18.4 | 18.6 |
| EB(%)                     | 306  | 304  |
| HS(JIS-A)                 | 72   | 72   |
| TR(JIS-B), (KN/m)         | 53   | 57   |
| CS(100℃ × 70hrs.), (%)    | 48.7 | 52.1 |
| 저온절곡(折曲)(-45℃)            | OK   | OK   |
| 耐熱性(120℃ × 168hrs.)       |      |      |
| △TB(%)                    | -14  | -20  |
| △EB(%)                    | -4   | -3   |
| △HS(pt.)                  | +8   | +6   |
| 耐熱性(120℃ × 288hrs.)       |      |      |
| △TB(%)                    | -17  | -26  |
| △EB(%)                    | -16  | -10  |
| △HS(pt.)                  | +12  | +11  |
| 耐熱性(120℃ × 504hrs.)       |      |      |
| △TB(%)                    | -19  | -31  |
| △EB(%)                    | -37  | -41  |
| △HS(pt.)                  | +17  | -16  |
| 耐熱性(120℃ × 744hrs.)       |      |      |
| △TB(%)                    | -16  | -24  |
| △EB(%)                    | -64  | -62  |
| △HS(pt.)                  | +20  | +20  |

산소 등에 의한 화학적 인자 및 굴곡, 신장, 마찰에 의한 역학적 인자를 받는 것에 의해 노화가 생기는 현상이다. 이 피로성의 개량방법에는 크게 나누어 ① 공정의 개량(약품류의 분산, 혼련시의 온도) ② 약품류의 선정(노화방지제, carbon black, 가황촉진제등)이 알려져 있다.

여기에서는 역학적 인자에 의한 피로성의 개량에 대해 1) carbon black의 영향 2) 각종 노화방지제에 의한 영향 3) 가황촉진제 및 CR 종류의 영향에 대해 서술한다.

#### 4.1 Carbon black의 영향

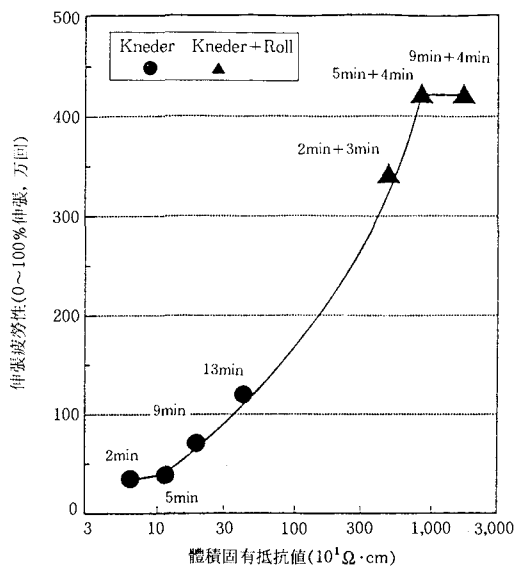


Fig. 10. 전기저항치와 신장과열성의 관계

配合 :

|                 |          |
|-----------------|----------|
| S-40V           | 100(phr) |
| 스테아르산           | 1        |
| 노화방지제 PA        | 2        |
| MgO             | 4        |
| 아세틸렌 블랙         | 54       |
| 경화제             | 20       |
| ZnO             | 5        |
| 촉진제 22S         | 1.5      |
| 촉진제 TT          | 0.5      |
| 가황 : 160℃ × 15분 |          |

Carbon black의 분산도와 물성과는 깊은 관계가 있고 옛날부터 많은 연구 예가 보고되고 있다. 일본에서도 MR. Urabe(후지구라 고무공업)가 이들의 많은 문헌을 참고로 해설하고 있다. 그 중에서 Boonstra와 Hess는 Table 14에 나타낸 것과 같이 carbon black의 분산도와 내구성에 대해 보고하고 있다.

배합혼련시간을 길게 함으로써 carbon black의 분산성이 향상되고, De Mattia 시험에서 균열성장성이 개선되고 있다.

CR의 실험 데이터를 Fig. 10에 나타냈다. kneader에서 혼련한 compound를 open roll에서 다시 소련하

Table 14. Single-Stage Mix of ISAF Black in SBR-1712

Recipe : SBR-1712, 137.5; Vulcan 6. 69; Stearic acid, 1.5; ZnO, 3; Flexamine, 1; Sulfur, 2; Santocure, 1.1  
Curing time : 60min at 292°F for sheets, 70min at 292 °F for thicker specimens.

|  | Mixing time(min) |       |       |       |       |       |       | Two-stage <sup>a</sup> |
|--|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------|
|  | 1.5              | 2     | 2.5   | 3     | 4     | 5     | 18    |                        |
| Mechanical Properties                                |                  |       |       |       |       |       |       |                        |
| Tensile strength(psi)                                | 2460             | 3110  | 3470  | 3760  | 3700  | 3750  | 3800  | 3750                   |
| Modulei(psi)   |                  |       |       |       |       |       |       |                        |
| 100%   | 480              | 440   | 380   | 250   | 240   | 220   | 170   | 210                    |
| 200%   | 1220             | 1240  | 1220  | 980   | 900   | 810   | 800   | 760                    |
| 300%   | 1850             | 2050  | 2020  | 1510  | 1520  | 1740  | 1690  | 1750                   |
| Elongation (%)                                       | 350              | 460   | 490   | 640   | 530   | 540   | 530   | 540                    |
| Hardness(Shore A2)                                   | 65               | 65    | 64    | 62    | 61    | 59    | 59    | 57                     |
| Tear strength(lb. in.)                               | 222              | 224   | 222   | 233   | 225   | 230   | 220   | 230                    |
| Abrasion(Akron, volume loss, cc/10 <sup>3</sup> rev) | 259              | 194   | 142   | 133   | 136   | -     | -     | 122                    |
| Cut growth(Demattia, kc to in)                       | 5                | 6.5   | 9     | 8.5   | 11    | -     | -     | 27                     |
| Torsional hysteresis "K", 212°F                      | 0.273            | 0.275 | 0.256 | 0.235 | 0.226 | 0.225 | 0.213 | -                      |
| Goodrich Flexometer :                                |                  |       |       |       |       |       |       |                        |
| Static comp.(%)                                      | 24.4             | 24.5  | 26.6  | 25.6  | 25.5  | 25.5  | 25.6  | -                      |
| Perm. set(%)   | 4.6              | 4.2   | 4.2   | 3.5   | 3.4   | 2.9   | 2.8   | -                      |
| Heat build-up(°F)                                    | 02               | S9    | S7    | 83    | S0    | 74    | 69    | -                      |
| Mooney viscosity ML 4 min 212°F                      | 133              | 122   | 114   | 97    | 83    | 65    | 63    | 35                     |
| Extrusion shrinkage(%)                               | 29.1             | 39.7  | 44.2  | 48.3  | 45.7  | 41.7  | 36.1  | 43.2                   |
| DC resistivity(ohm cm)                               | 124              | 85    | 105   | 175   | 300   | 440   | 760   | 725                    |
| Specific gravity                                     | 1.145            | 1.152 | 1.152 | 1.152 | 1.153 | 1.153 | 1.152 | -                      |
| Dispersion rating(%) <sup>b</sup>                    | 23.6             | 71.4  | 56.4  | 96.9  | 99.3  | 100   | 100   | 100                    |

<sup>a</sup> Stock prepared by tonage "high viscosity" mix with 60 phr black in hr stutage(sec Appendix I and Table 2.)

<sup>b</sup> Rating calculated by revised procedure assuring that Y'-and'-0.40(sec test).

Table 15. Carbon black 혼합량의 영향

(龜裂成長性, 單位 : 万回)

| SRF(phr)      | 0    | 30   | 50   | 70   |
|---------------|------|------|------|------|
| 가황            |      |      |      |      |
| 150°C × 10min | 33.7 | >100 | >100 | 0.03 |
| 150°C × 20min | 6.4  | >100 | 1.7  | 0.01 |

De Mattia Flexometer, 龜裂 2→10mm

配合 :

|        |                   |
|--------|-------------------|
| M-40   | 100(phr)          |
| 스테아르산  | 0.5               |
| 노화방지제  | 1                 |
| MgO    | 4                 |
| SRF    | 變量(0, 30, 50, 70) |
| ZnO    | 5                 |
| 촉진제 22 | 0.35              |

는 것에 의해 체적고유저항이 높아지고 있다. 이것은

carbon black의 분산성이 개선된 것을 나타낸다.

이것에 따라 신장피로성도 크게 향상되고 있다. 여기에서는 acetylene black에서 설명했지만 SRF, FEF등도 같은 경향인 것을 확인했다.

Carbon black 혼합량과 굴곡균열성장성의 관계를 Table 15에 나타냈다. 이 배합에서는 carbon black 30phr가 가장 뛰어난 내굴곡균열성장성을 보이고 있고, 내구피로성에서도 폴리머의 보강성이 크게 관여하고 있는 것을 시사하고 있다.

Carbon black의 종류와 굴곡균열성의 관계를 Fig. 11에 나타냈다. carbon black의 종류에 따라 보강성이 다르기 때문에 각 carbon black의 첨가량을 바꾸어 동일 정도로 맞추었다. 굴곡균열저항성은 입경이 미세한 것 보다는 중간 정도의 입경의 carbon black

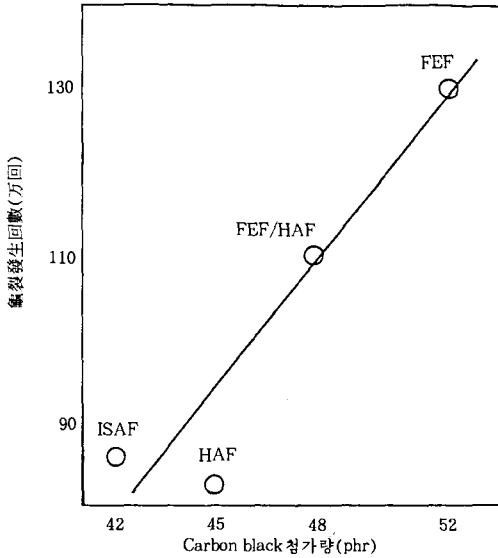


Fig 11. Carbon black의 종류와 굴곡균열성

配合 :

|              |                |
|--------------|----------------|
| S-40V        | 100            |
| 스테아르산        | 1              |
| MgO          | 4              |
| 디페닐아민계 노화방지제 | 6              |
| 아인산계 노화방지제   | 1              |
| 아민케톤계 노화방지제  | 1              |
| 식물유          | 16             |
| Sunnoc       | 2              |
| ZnO          | 5              |
| 촉진제          | 1              |
| 촉진제 TT       | 0.5            |
| CARBON       | 42, 45, 48, 52 |

가황 : 160℃ × 20분

(SRF, FEF, MAF)이 뛰어난다.

Carbon black의 grade의 사용에 의해 균열성장성은 거의 변화는 없지만 균열발생 회수에 있어서는 저 grade쪽이 뛰어나다.

#### 4.2 각종 노화 방지제에 의한 피로성에의 영향

CR에 많이 사용되고 있는 노화방지제에는 크게 p-Phenyldiamine계, Phenol계, Benzoimidazole계, Di-thiocarbamine염산계, Thiourea계, Wax계가 있다.

Table 16. Grid carbon black 영향

|                           | 1    | 2    |
|---------------------------|------|------|
| 配合                        |      |      |
| S-40V                     | 100  | 100  |
| 스테아르산                     | 1    | 1    |
| 노화방지제 옥타민                 | 4    | 4    |
| MgO                       | 4    | 4    |
| FEF(저 GRID)               | 50   | —    |
| FEF(一般品)                  | —    | 50   |
| naphtha유                  | 25   | 25   |
| ZnO                       | 5    | 5    |
| 促進劑 22                    | 1    | 1    |
| 가황물성(Cure : 160℃ × 25min) |      |      |
| M <sub>100</sub> (MPa)    | 3.3  | 3.4  |
| TB(MPa)                   | 17.8 | 17.8 |
| EB(%)                     | 290  | 280  |
| HS(JIS-A)                 | 63   | 63   |
| TR(KN/m)                  | 42   | 40   |
| 耐屈曲性                      |      |      |
| 龜裂成長回數(万次)*               | 246  | 249  |
| 龜裂發生回數(万次)                | 111  | 35   |

\* : 條件 2→12mm

Grid level : 일 반 폼=0.010% 이하  
저 grid폼=0.00020% 이하

이들 노화방지제는 열노화, 산화노화, 오존노화, 광노화를 방지하는 것 외에 CR에 대해 가황촉진제와 역학적 피로성 향상제로서도 기능하는 것을 알 수 있다.

Fig. 12, 13, Table 17, 18에 각종 노화방지제와 피로성과의 관계를 나타냈다. 이 표에 나타난 것과 같이 피로성을 향상시키는 노화방지제는 p-Phenyldiamine 계가 뛰어난 것을 알 수 있다.

그 중에서도 N-Phenyl-N-isopropyl-p-phenylenediamine(flexzone 3P)가 가장 물질 발란스가 뛰어난 것을 알 수 있다. 또 이들 노화방지제 중에서 내굴곡균열저항성이 가장 뛰어난 노화방지제는 인력강도가 좋은 2-Mereaptobenzimidazole(MB)이다.

#### 4.3 가황촉진제 및 CR 종류의 영향

가황촉진제의 선택에 의해 굴곡균열저항성은 다르다. 전술의 노화방지제 MB는 CR에 가황촉진제로서

작용하고 굴곡균열저항성을 개선한다.

가황촉진제의 실용배합 예를 Table 19에 나타냈다.  
CR의 grade에 의해서도 피로성은 다르다.

Table 20에 각종 CR의 피로성을 나타냈다. 내열성 개량 타입의 DCR-34와 유황변성 타입의 PM-40이 뛰어난 내굴곡피로성을 나타내고 있다.

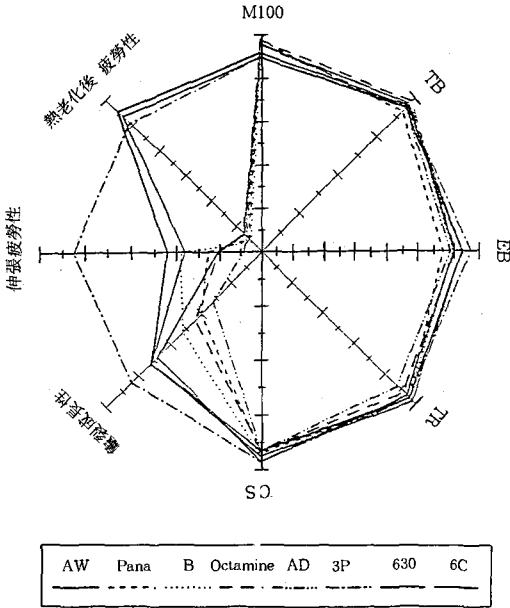


Fig 12. 각종 老化防止劑의 물성 발란스

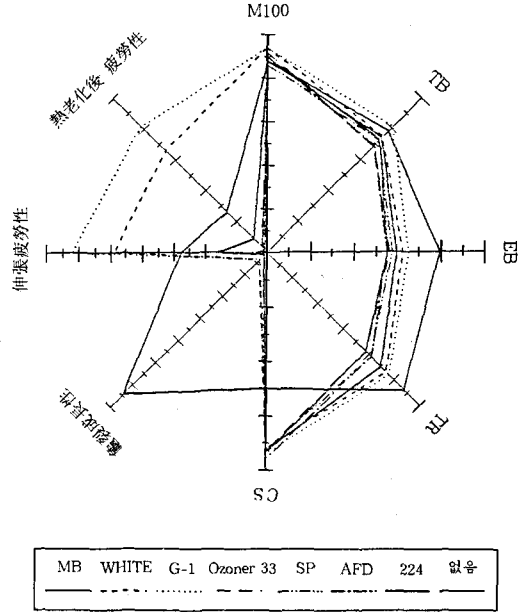


Fig 13. 각종 老化防止劑의 물성 발란스

Table 17. 노화방지제의 종류와 피로성의 관계

| 老化防止劑                      | AW   | PA   | B    | ODA  | AD   | 810-NA | 630  | 6C   |
|----------------------------|------|------|------|------|------|--------|------|------|
| 미가황물                       |      |      |      |      |      |        |      |      |
| ML1+4, at 100°C            | 44   | 45   | 47   | 44   | 47   | 46     | 47   | 46   |
| Scorch time(Ms, at 121°C)  |      |      |      |      |      |        |      |      |
| t5(min.)                   | 10   | 11   | 10   | 11   | 11   | 9      | 10   | 11   |
| 가황물 (Cure: 160°C × 15min.) |      |      |      |      |      |        |      |      |
| M100(MPa)                  | 4.7  | 4.8  | 4.7  | 4.8  | 4.7  | 4.4    | 4.5  | 4.4  |
| TB(MPa)                    | 18.9 | 17.9 | 18.9 | 19.2 | 18.4 | 18.5   | 18.7 | 18.4 |
| EB(%)                      | 310  | 292  | 309  | 312  | 304  | 338    | 324  | 323  |
| HS(JIS-A)                  | 66   | 67   | 66   | 66   | 66   | 66     | 66   | 66   |
| TR(JIS-B), (KN/m)          | 47   | 48   | 48   | 46   | 44   | 48     | 48   | 49   |
| CS(100°C × 70hrs.)         |      |      |      |      |      |        |      |      |
| (%) 23'                    | 23   | 26   | 25   | 27   | 27   | 23     | 27   | 25   |
| 耐熱性(100°C × 70hrs.)        |      |      |      |      |      |        |      |      |
| △TB(%)                     | -4   | 0    | -7   | -11  | -3   | -4     | -9   | -5   |
| △EB(%)                     | -10  | -3   | -12  | -15  | -9   | -16    | -13  | -13  |
| △HS(pt.)                   | +2   | +2   | +4   | +3   | +3   | +4     | +4   | +4   |

Chloroprene Rubber의 高性能 配合技術

| 老化防止劑  | AW  | PA  | B   | ODA           | AD  | 810-NA | 630  | 6C   |      |
|--|-----|-----|-----|---------------|-----|--------|------|------|------|
| 伸張疲勞性(RT,0~100% Elong., n=10)                  |     |     |     |               |     |        |      |      |      |
| (万 回)  | 1   | 25  | 3   | 0.5           | 21  | 0.7    | 6    | 3    | 4    |
|  | 2   | 31  | 23  | 76            | 22  | 15     | 179  | 37   | 24   |
|  | 3   | 39  | 52  | 104           | 52  | 16     | 213  | 39   | 53   |
|  | 4   | 72  | 53  | 161           | 62  | 21     | 252  | 42   | 92   |
|  | 5   | 82  | 89  | 171           | 72  | 31     | 457  | 55   | 168  |
|  | 6   | 96  | 121 | 179           | 72  | 33     | 478  | 143  | 201  |
|  | 7   | 132 | 124 | 204           | 126 | 42     | 610  | 152  | 226  |
|  | 8   | 182 | 158 | 267           | 158 | 66     | 640  | 243  | 242  |
|  | 9   | 185 | 182 | 328           | 160 | 89     | 666  | 614  | 267  |
|  | 10  | 199 | 456 | 387           | 252 | 99     | 732  | 896  | 509  |
| 열노화후 신장피로성(100℃×70hrs.→RT,0~100% Elong., n=5)  |     |     |     |               |     |        |      |      |      |
| (万 回)  | 1   | 0.2 | 2   | 0.7           | 1   | 2      | 7    | 0.2  | 0.3  |
|  | 2   | 0.2 | 3   | 7             | 2   | 4      | 18   | 0.5  | 4    |
|  | 3   | 20  | 4   | 8             | 10  | 12     | 25   | 35   | 22   |
|  | 4   | 20  | 9   | 11            | 10  | 20     | 191  | 107  | 176  |
|  | 5   | 28  | 34  | 14            | 47  | 24     | 268  | 413  | 332  |
| 屈曲龜裂成長性(RT,2→10mm)                             |     |     |     |               |     |        |      |      |      |
| (回)  | 170 | 100 | 140 | 117           | 80  | 210    | 180  | 180  |      |
| 내오존성(50pphm×40℃×0~30% Elong.,:Crack 發生時間, n=2) |     |     |     |               |     |        |      |      |      |
| (hrs.)   | 1   | 168 | 48  | 48            | 48  | 96     | >432 | >432 | >432 |
|  | 2   | 192 | 24  | 48            | 48  | 48     | 466  | 432  | 432  |
| 配合   |     |     |     |               |     |        |      |      |      |
| DCR-39   | 100 |     |     | DOZ           |     |        |      | 15   |      |
| Stearic acid                                   | 0.5 |     |     | Rapc seed oil |     |        |      | 15   |      |
| 老化防止劑  | 2   |     |     | ZnO           |     |        |      | 5    |      |
| MgO  | 4   |     |     | Accel 22S     |     |        |      | 1    |      |
| MAF carbon                                     | 60  |     |     | Nocceler TT   |     |        |      | 0.5  |      |

Table 18. 노화방지제의 종류와 피로성의 관계

| 老化防止劑                    | MB   | white | G-1  | 33   | SP   | AFD  | 224  | Blank |
|--------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| 미가황물                     |      |       |      |      |      |      |      |       |
| ML1+4, at 100℃           | 49   | 48    | 46   | 47   | 46   | 46   | 48   | 49    |
| Scorch time(Ms, at 121℃) |      |       |      |      |      |      |      |       |
| t5(min.)                 | 9    | 9     | 8    | 11   | 10   | 20   | 8    | 11    |
| 가황물(Cure:160℃×15min.)    |      |       |      |      |      |      |      |       |
| M100(MPa)                | 4.3  | 4.6   | 4.6  | 4.5  | 4.2  | 4.4  | 4.3  | 4.4   |
| TB(MPa)                  | 19.2 | 18.3  | 19.9 | 16.9 | 17.8 | 16.9 | 18.2 | 17.8  |
| EB(%)                    | 399  | 313   | 327  | 283  | 288  | 276  | 299  | 278   |
| HS(JIS-A)                | 68   | 68    | 66   | 67   | 66   | 66   | 65   | 67    |
| TR(JIS-B), (KN/m)        | 54   | 47    | 48   | 39   | 41   | 41   | 45   | 39    |
| CS(100℃×70hrs.)          |      |       |      |      |      |      |      |       |
| (%)                      | 23'  | 50    | 28   | 26   | 27   | 27   | 24   | 26    |

| 老化防止劑  | MB   | white | G-1 | 33   | SP            | AFD | 224 | Blank |
|--|------|-------|-----|------|---------------|-----|-----|-------|
| 耐熱性(100℃×70hrs.)                               |      |       |     |      |               |     |     |       |
| △TB(%)   | -5   | -5    | -6  | -3   | -12           | +1  | -2  | -9    |
| △EB(%)   | -11  | -10   | -9  | -12  | -12           | -8  | -12 | -10   |
| △HS(pt.)                                       | +3   | +3    | +4  | +3   | +4            | +4  | +5  | +4    |
| 伸張疲勞性(RT,0~100% Elong., n=10)                  |      |       |     |      |               |     |     |       |
| (万回)   | 1    | 3     | 20  | 4    | 0.04          | 0.1 | 0.1 | 0.2   |
|  | 2    | 16    | 23  | 7    | 0.1           | 0.1 | 0.2 | 0.4   |
|  | 3    | 19    | 50  | 7    | 0.1           | 0.2 | 0.6 | 0.4   |
|  | 4    | 30    | 55  | 50   | 0.2           | 0.2 | 1   | 0.4   |
|  | 5    | 42    | 58  | 82   | 0.3           | 0.2 | 1   | 0.4   |
|  | 6    | 48    | 72  | 88   | 0.4           | 0.3 | 1   | 0.6   |
|  | 7    | 51    | 82  | 152  | 0.7           | 0.6 | 2   | 0.9   |
|  | 8    | 62    | 102 | 241  | 0.9           | 0.7 | 2   | 0.9   |
|  | 9    | 89    | 160 | 295  | 1             | 7   | 21  | 1     |
|  | 10   | 194   | 351 | 317  | 1             | 11  | 31  | 1     |
| 열노화후 신장피로성(100℃×70hrs.→RT. 0~100% Elong., n=5) |      |       |     |      |               |     |     |       |
| (万回)   | 1    | 2     | 3   | 0.7  | 0.1           | 0.2 | 0.1 | 0.2   |
|  | 2    | 3     | 11  | 2    | 0.3           | 0.3 | 0.2 | 0.3   |
|  | 3    | 15    | 39  | 22   | 0.7           | 0.6 | 0.3 | 1     |
|  | 4    | 22    | 53  | 49   | 0.8           | 0.6 | 0.4 | 3     |
|  | 5    | 24    | 60  | 130  | 2             | 1   | 2   | 3     |
| 屈曲龜裂成長性(RT,2→10mm)                             |      |       |     |      |               |     |     |       |
| (回)  | 3200 | 160   | 150 | <50  | 70            | <50 | <50 | 60    |
| 내오존성(50pphm×40℃×0~30% Elong.,:Crack 發生時間, n=2) |      |       |     |      |               |     |     |       |
| (hrs.)   | 1    | 48    | 192 | >432 | 96            | 48  | 144 | >432  |
|  | 2    | 96    | 312 | 312  | 120           | 96  | 264 | 576   |
| 配合   |      |       |     |      |               |     |     |       |
| DCR-39   | 100  |       |     |      | DOZ           |     |     | 15    |
| Stearic acid                                   | 0.5  |       |     |      | Rape seed oil |     |     | 15    |
| 老化防止劑  | 2    |       |     |      | ZnO           |     |     | 5     |
| MgO  | 4    |       |     |      | Accel 22S     |     |     | 1     |
| MAF carbon                                     | 60   |       |     |      | Nocceler TT   |     |     | 0.5   |

Table 19. 가황촉진제에 의한 피로성 영향

|          | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |                     | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| 가황계(phr) |     |     |     |     |     |     | 미가황물                |      |      |      |      |      |      |
| 促進劑 TMW  | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 1.5 | ML1+4, at 100℃      | 39   | 39   | 40   | 39   | 40   | 39   |
| 促進劑 22S  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | Scorch time, ML125℃ |      |      |      |      |      |      |
| 促進劑 TT   | 0.7 | -   | -   | 0.3 | 0.3 | 0.7 | t5(min.)            | 19.3 | 20.7 | 9.9  | 11.4 | 13.1 | 12.9 |
| 促進劑 DM   | -   | 0.7 | -   | -   | -   | -   | Vm                  | 30.0 | 27.8 | 32.5 | 27.1 | 32.1 | 29.3 |
| 老化防止劑 MB | -   | -   | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 가황물 Cure:160℃×      | 20   | 25   | 20   | 20   | 30   | 25   |

Chloroprene Rubber의 高性能 配合技術

|      |       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                      | 1    | 2    | 3    | 4   | 5    | 6    |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|----------------------|------|------|------|-----|------|------|
| M100 | (MPa) | 1.6  | 1.6  | 2.3  | 1.7  | 1.9  | 1.6  | Hs (JIS-A)           | 54   | 56   | 53   | 56  | 53   | 55   |
| TB   | (MPa) | 12.8 | 12.8 | 13.9 | 12.7 | 13.9 | 13.6 | 屈曲龜裂成長性              | <100 | <100 | 1400 | 700 | 2500 | 5875 |
| EB   | (%)   | 554  | 596  | 476  | 598  | 560  | 649  | (2→12mm, at 90℃, 回數) |      |      |      |     |      |      |

Table 20. 각종 CR의 피로성 비교

| Grade                      | M-40 | DCR-34 | PM-40   | S-40 | DCR-31   | S-40V    |
|----------------------------|------|--------|---------|------|----------|----------|
| 特徴                         | 一般   | 耐熱性    | 黃變性     | 耐結晶性 | 耐結晶性이 좋음 | 耐結晶性이 좋음 |
| 생고무                        |      |        |         |      |          |          |
| ML1+4, at 100℃             | 50   | 65     | 40~60   | 50   | 80       | 50       |
| 미가황물                       |      |        |         |      |          |          |
| ML1+4, at 100℃             | 25   | 28     | 20      | 23   | 32       | 24       |
| Scorch time(Ms, at 121℃)   |      |        |         |      |          |          |
| t5 (min.)                  | 13   | 14     | 17      | 13   | 12       | 14       |
| 가황물(Cure : 160℃×15min.)    |      |        |         |      |          |          |
| M100(MPa)                  | 2.5  | 2.4    | 2.4     | 2.3  | 2.4      | 1.9      |
| TB(MPa)                    | 19.0 | 21.0   | 18.9    | 17.7 | 18.2     | 18.5     |
| EB (%)                     | 420  | 491    | 608     | 362  | 386      | 419      |
| HS(JIS-A)                  | 61   | 63     | 62      | 63   | 64       | 62       |
| TR(JIS-B), (KN/m)          | 30   | 38     | 36      | 29   | 29       | 25       |
| 耐熱性(120℃×70hrs.)           |      |        |         |      |          |          |
| △TB(%)                     | -14  | -21    | -6      | -17  | -12      | -18      |
| △EB(%)                     | -1   | -6     | -19     | +2   | 0        | -8       |
| △HS(pt.)                   | +3   | 0      | +6      | +1   | 0        | +2       |
| 耐油性(120℃×70hrs., No. 3oil) |      |        |         |      |          |          |
| △TB(%)                     | -58  | -47    | -63     | -55  | -55      | -57      |
| △EB(%)                     | -44  | -35    | -38     | -37  | -40      | -42      |
| △HS(pt.)                   | -7   | -15    | -24     | -10  | -9       | -8       |
| △V(%)                      | +53  | +58    | +80     | +50  | +51      | +54      |
| 耐屈曲疲勞性(千回)                 |      |        |         |      |          |          |
| CRACK 성장 *                 | 7    | 52     | 869     | 7    | 7        | 7        |
| 破斷                         | 29   | 452    | 13500 ↑ | 36   | 68       | 50       |
| 伸張疲勞性 **(千回)               | 54   | 5148   | 5148 ↑  | 117  | 1420     | 191      |

\* 2→12mm 成長回數 \*\* 0~200%Elong.

配合

|              |     |             |    |
|--------------|-----|-------------|----|
| Polymer      | 100 | MAF carbon  | 40 |
| Stearic acid | 1   | Linseed oil | 25 |
| Octamine     | 4   | ZnO         | 5  |
| Aranox       | 1   | Accel 22    | 1  |
| MgO          | 4   |             |    |