

## CR의 化學理論과 耐熱性配合

許 東 燮\*

### 1. 소 개

Polychloroprene (CR)은 最初로 合成된 고무 彈性體로 發見된 以來 오늘날에는 가장 중요한 特殊目的에 이용되는 고무로 간주하여도 무방하다. 세계 총 생산량은 1970년 중반에는 年間 300,000M/T으로 고무市場의 약 5%라고 한다 (소련 제외)

CR은 1931년 Du Pont Co.에서 商品名 Duprene으로 처음 선보였다가 그후 Neoprene으로 시판되고 있다. Du Pont Co.가 주요 생산메이커로 군림하는 동안에 他會社에서는 Bayprene (Farbenfabriken Bayer), Sovprene, Nairit (US-SR), Butachlor (Distugil), Denka polychloroprene (Denki Kagaku Kogyo), Skyprene (Toyo Soda) 등의 商品명으로 생산·시판되었다.

CR 加黃體는 diene系 고무보다 우수한 耐熱性, 耐油性, 耐오존性, 物理特性 때문에 또 이들 諸特性이 複合적으로 要求되는 많은 고무제품에 널리 利用되고 있다.

우수한 耐熱性, 耐藥品性을 가진 特殊形 CR도 있지만 일반적으로 값이 더 비싸고 加工이 어렵고 기계적강도가 弱하다.

Polychloroprene 고무는 세계 2 차대전 중에는 GR-M (Government Rubber-Monovinyl acetyle)로 명칭되었지만 오늘날에는 公同적인 呼

준약자로 CR로 표시한다. 또 CR은 diene系 중 합체로도 分類할 수 있지만 염소원자의 含有로 인하여 化學的으로 단독 分類되고 있다.

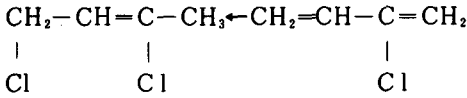
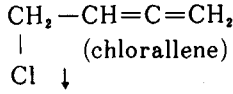
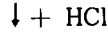
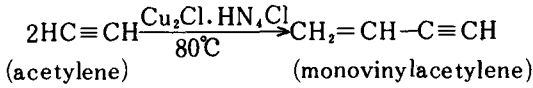
### 2. 單位體의 製法과 性質

Chloroprene (2-chloro-1,3-butadiene,  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )은 1906年初 Nieuwland 씨의 “아세틸렌화학”에 영향을 받아 Carothers 와 Collins (US Patent 1 950 431)이 처음 발견하였다. 요즘은 Shell과 Distiller氏가 개발한 butadiene을 원료로하는 新工程으로 제조되는데 이 工程은 아세틸렌을 원료로 하는 당초의 제조공정을 대부분 그대로 적용하고 있다. 물론 단위체 제조의 다른 工程도 알려져 있으나 公業적으로 이용된 것은 그렇게 알려져 있지 않고 있다.

아세틸렌을 원료로 하는 제조공정에서는 아세틸렌을 염화제일구리의 複鹽 농축수용액 속에서 모노비닐아세틸렌으로 二量化하고 염산과 염화제일구리의 농축수용액에서 염산화한다. 이 반응은 처음에는 염산의 1,4-첨가반응이 일어나서 클로알렌 (Chlorallene)으로 變하고 다시 클로알렌은 신속한 轉位反應으로 2-클로로-1,3-부타디엔과 副產物 1,3-디클로로-2-부텐이 생성된다 (Carothers 등 1932~1933)<sup>1)</sup>

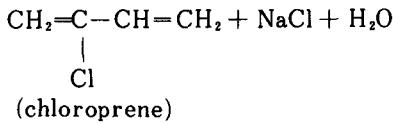
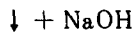
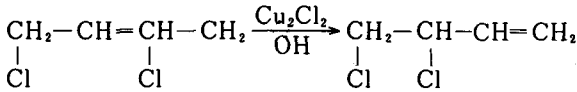
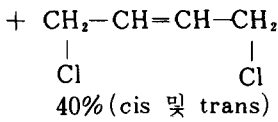
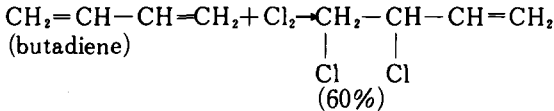
乾燥된 CR은 중합억제제의 존재하에서 高壓 증류하여 副產物과 분리된다.

\*國立工業試驗院 高分子化學科長, 理學博士.



(1, 3-dichloro-2-butene) (chloroprene)

부타디엔을 원료로하는 제조과정에서는 염소 반응, 異性質化反應, 脫塩酸反應이 順次的으로 진행된다.



單位體는 끓는점이 59.4°C 이고 反應성이 큰 無色液體로 有毒性이고 可燃性이라 공기와의 혼합농도 (4~20 vol.%) 에서는 폭발성 혼합물로 된다. 단위체의 라디칼반응은 이소프렌과 부타디엔의 반응과 비교하면 더욱 큰 반응성이다. 단위체는 대기中에서 光照射下에서는 탄소사슬에 퍼옥사이드架橋가 생기므로 酸化防止劑를 첨가하여 산소無存상태로 하여 低温에서 저장하여야 한다.

### 3. 重合反應

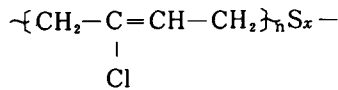
工業的으로 CR은 2-클로로-1,3-부타디엔

을 乳化重合法으로 제조하며 重合温度和 分子量 調節劑에 따라 分子의 구조가 크게 변화된다. 중합과정은 乳化重合이므로 비누의 微粒子體 (soap micelles) 中에서 일어나는 일반적인 반응 以外 水相, 單位體와 물의 界面에서도 일어나기 때문에 아주 복잡하다. 乳化劑는 음이온성계면 활성제 (올레인산나트륨, 나프탈렌설포산나트륨과 포름알데히드축합물, 로진산비누 등)가 일반적으로 사용되지만 브롬화아세틸피리디늄과 같은 양이온성계면활성제도 사용된다.

라디칼 開始劑로 중합반응이 始作되지만 때로는 痕跡의 산소나 불순물로 인하여 중합을 조절할 수 없는 문제점도 일어나는데 산화방지제의 첨가로 해결할 수도 있다. 더우기 몇몇 開始劑는 산화방지제의 효과를 증가하는 것도 있다. 그러한 開始劑는 여러가지 중에서도 heptasulphideimide, 鎖狀아조화합물, barazane을 예로 들고 있다 (Haragreaves (1968))<sup>2)</sup>.

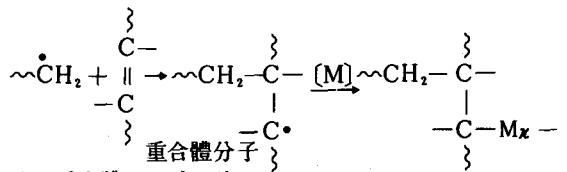
重合反應은 티우람類, 아민類, 페놀類 등의 重合防止劑로 願하는 단계에서 중지시킬 수 있고 重合體의 分子量은 알킬머르캄탄類와 같은 分子量調節劑 (chain transfer agent)로 조정할 수 있다. CR은 分子量調節劑에 따라 黃變性 (copolymer)과 非黃變性 (homopolymer)으로 大別된다.

黃變性CR은 소량의 黃 存在下에서 重合된것 (放射性黃의 使用으로 확인됨)으로 다음과 같은 線狀重合體이다.



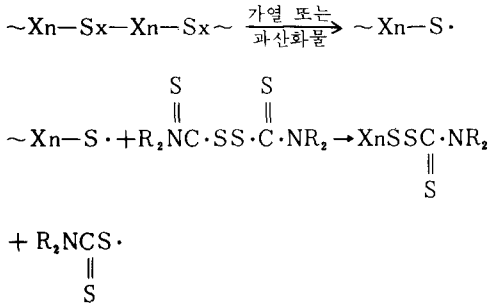
$$n=80\sim 110x, \quad x=2\sim 6$$

非黃變性CR은 重合率이 70%이상으로 높아지면 分枝化 및 網目架橋化가 일어나게 된다.



成長重合體 중의 불포화세그먼트      單位體添加

黃變性CR은 낮은 重合率에서 gel로 生成되지만 티우람디설파이드類 또는 다른 티오필類를 첨가한 可塑化工程(peptization, plasticization)으로 gel이 파괴된다. Klebanskii 등 (1959)<sup>3)</sup>은 gel파괴 메커니즘을 model 배합실험 결과 다음과 같이 제안했다.



X<sub>n</sub> ; 클로로프렌의 單位

최근에 Johnson(1976)<sup>4)</sup>은 메커니즘의 주요 부분이기는 하지만 PH와 相關性, 첨가된 시약의 농도, 可塑化 時間 및 溫度 등에 대한 검토가 더욱 진전되어야 한다고 논평했다.

CR의 工業的製法은 乳化劑(나프탈렌술폰산나 트름염 / 포름알데히드의 축합물 + NaOH 수용액 + 로진系), 開始劑(과황산칼륨)를 사용하여 유리被覆된 반응기 속에서 약 40°C에서 重合된다. 이때 單位體의 重合率은 에멀존의 比重測定으로 알 수 있다.

黃變性CR의 重合反應은 약 91%의 重合率에서 테트라에틸티우람디설파이드의 크실렌 용액을 첨가하므로써 정지된다. 정지된 重合에멀존은 중합체가 티우람의 작용으로 충분히 可塑化될 수 있는 時間(약 8시간)동안 냉각·숙성시킨다. 티우람의 可塑化作用은 라텍스의 酸性化로 반응이 정지되며 또한 최종 CR의 安定化劑로도 작용한다. 최종 CR은 냉동드럼상에서 연속 응고되고 칩狀으로 잘라 시판된다.

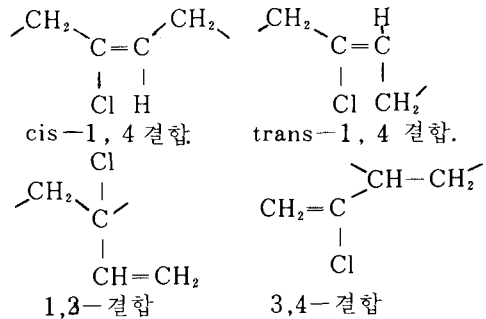
#### 4. 重合體의 分子構造

CR은 分子量이 높다. Du Pont Co.의 Neo-

prene W와 같은 非黃變性CR은 分子量이 약 200,000이고 그 分布도 좁지만 Neoprene GN과 같은 黃變性CR은 약 100,000의 낮은 分子量이면서도 그 分布는 넓으면서 때로는 10<sup>6</sup>이상의 分子量을 가진 부분도 있는데 이것은 티우람에 의한 gel파괴시 高分枝化된 重合體의 殘存에 基因된다.

CR의 結晶化度는 대부분의 다른 고무보다 높다. 따라서 고무의 性質 특히 인장강도에 큰 영향을 미치게 된다. 이러한 結晶化度는 중합체의 trans형 微細構造에 기인하고 각 構造는 특성이 있으므로 제조시에는 특별한 주의가 요구된다.

CR의 반복단위에는 다음과 같은 4가지의 기본 결합이 있다.



참고로 重合溫度에 따른 分子構造의 組成率을 表 1에 나타낸다.

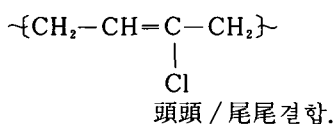
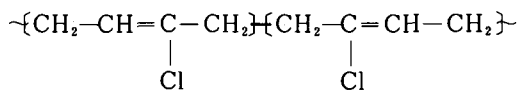
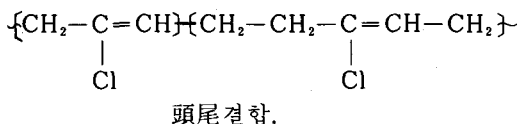
表 1. 重合溫度와 分子構造

重合溫度 (°C)	1,4-結合 (%)		計	1,2-結合 (%)	3,4-結合 (%)	合計
	cis-	trans				
-40	5	94	99	0.9	0.3	100
-10	7	-	-	-	-	-
+10	9	84	93	1.1	1.0	95
+40	10	86	96	1.5	1.0	98
+50	11	-	-	-	-	-
+80	-	-	87	2.0	2.1	91
+100	13	71	84	2.4	2.4	89

(1,2-와 3,4-결합은 polyisoprene의 分子構造에서의 같이 이론상으로 isotactic(동일배열형)과 syndiotactic(交代로 규칙배열형)의 2가지 결합형태로 되기 때문에 사실상은 6가지의 立體規則性 重合體가 가능하다).

-40°C에서의 중합은 trans-1,4-결합이 94%를 넘지만 중합온도가 상승되면 交反應에 에너지가 요구되므로 100°C 정도에서는 trans-1,4-결합이 71%로 감소된다. 1,2-결합에 함유된 삼차알릴형염소(t-allylic chloride)가 약 1.5%로 될때 cis-1,4-결합은 극소로 되는데 1,2-결합에 함유된 알릴位 염소는 반응성이 높아, 脱염산 또는 架橋反應의 개시점이 된다. 이들 各種 異性體들은 高分解能 IR 分光光度測定法(Ferguson, 1964)<sup>5)</sup>로 측정된다.

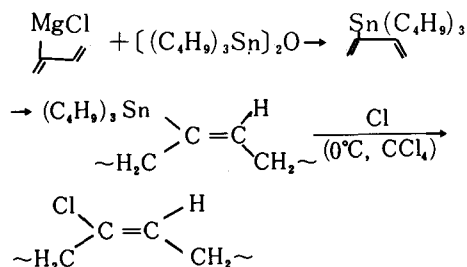
異性體들의 結合順序는 NMR 分光法으로 定量된다(Ferguson, 1964)<sup>6)</sup>, 즉 頭尾結合은 약 85~90%, 頭頭/尾尾結合은 약 10~15%가 된다.



일반적으로 중합체 中에서 이러한 많은 결정성 分子構造는 중합온도에 기인된다. 重合溫度 -40°C에서의 중합체는 결정성이 약 38%, Tm은 약 +73°C이지만 +40°C에서의 중합체는 결정성이 약 12%, Tm은 약 +45°C가 된다. 이러한 결정성의 차이는 곧 중합체의 기계적 성질에 영향을 미친다(Maynard & Mochel, 1954~55)<sup>7)</sup> 그러나 架橋도와 平均 分子量分布는 결정화속도에는 큰 영향이 없다.

全cis형CR은 직접중합반응으로는 정확하게 제조할 수 없고 학술적으로는 가능하다(Aufdermarsh & Pariser, 1964)<sup>8)</sup>. 단위체 클로로프렌은 分子의 기하학적 배열상태가 S-trans 형태이다. 만일 염소원자를 Grignard반응으로 부피가 큰 삼차부틸錫으로 치환된다면 생성된 di-

ene화합물은 S-cis형태로 변하여 重合되면 염소화반응으로 cis-1,4-CR로 된다.



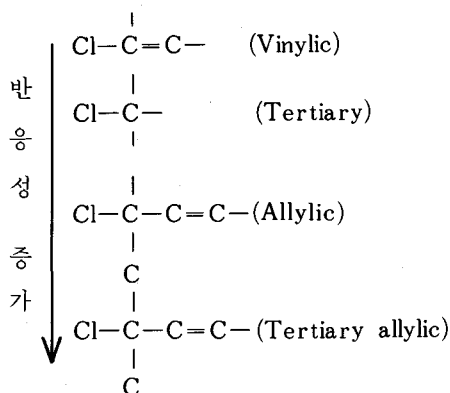
全trans형 立體規則性CR은 큰결정형 클로로프렌을 방사선으로 중합시키고 -130~-180°C로 냉각시켜 제조된다(Garrett 등 1970)<sup>9)</sup>

폴리이소프렌과는 대조적으로 cis-CR은 trans-CR(-45°C)보다 더 높은 Tg(-20°C)를 갖지만 Tm은 폴리이소프렌과 같은 경향으로 trans-CR(105°C)이 cis-CR(70°C)보다 더 높다. 工業的CR은 Tg가 약 -43°C, Tm이 약 45°C이다.

### 5. 加 黃

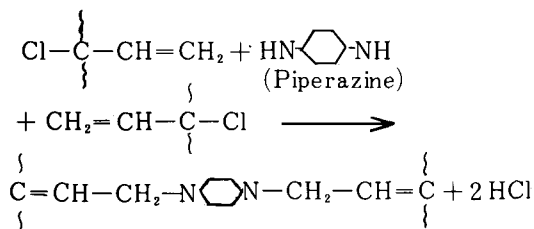
위의 分子構造에서처럼 시판 CR은 거의가 trans-1,4-분절(segment)로 구성되어 있다. 탄소의 2중결합에 配屬된 염소원자로 인하여 2중결합과 염소의 반응성은 낮다. 따라서 통상의 diene고무와 같은 黃과의 반응으로 인한 加黃反應이 어렵게 된다.

염소원자는 인접된 다른 원자의 배열에 따라 그 반응성이 달라진다는 것은 주지된 사실로서 그 예를 아래에 나타낸다.

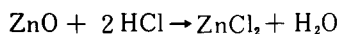
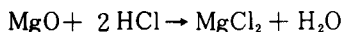


CR에서는 全鹵素의 약 1.5%가 3차 알릴形으로서 架橋開始點이 된다는 것도 증명되었다.

어떤 加黃系는 디아민類나 2鹼基性 페놀類와 같은 2作用基性 가황촉진제와 산화아연 및 산화마그네슘의 組合으로 된것도 있다. 같은 예로서 피페라진과의 2 알킬화반응으로 가교반응이 일어난다고 Kovacic (1955)는 제안했다<sup>10)</sup>.



위의 반응에서 생성된 염산은 산화마그네슘이나 산화아연과 다음과 같이 염화물을 형성하면서 中和되고 이때 생성된 ZnCl<sub>2</sub>는 強Lewis酸촉매로 作用하여 반응을 촉진시킨다.



非黃變性 CR에서는 가황촉진제가 곧 加黃劑가 된다는 위의 이론에 대한 입증은 다음과 같이 많다.

① 매우 약한 加黃反應은 2作用基性 가황촉진제의 單作用基性 類似體로도 이루어진다.


② 산화아연이 없으면 가황반응은 쉽게 일어나지 않는다.


③ 생성된 HCl은 MgO 및 ZnO와 경쟁적 반응으로 ZnCl<sub>2</sub>의 생성이 MgCl<sub>2</sub>의 생성보다 감소한다. 따라서 가황속도는 늦어진다.

④ ZnCl<sub>2</sub>의 촉매활성도를 감소시키는 물이나 방향족 이차아민類가 첨가되면 加黃속도는 감소된다.

⑤ 단지 部分加黃은 가황촉진제의 첨가없이도 일어난다(非黃變性CR의 경우).

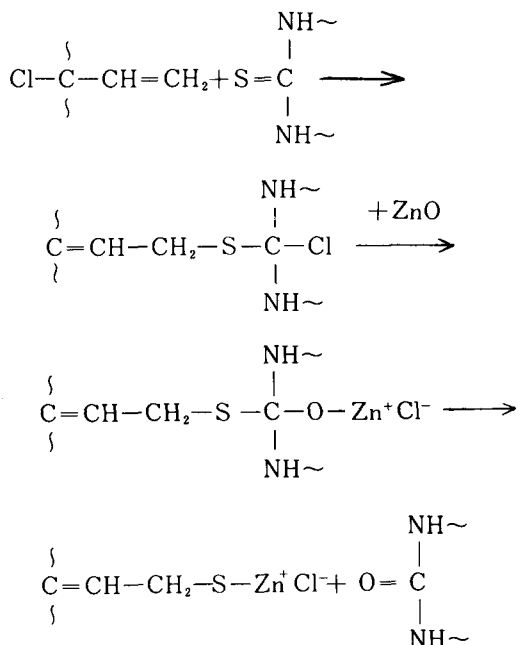
⑥ 3차알릴基는 클로로플렌 單位 63개당 약 1개의 架橋點을 갖고 있다(분자량 200,000인 CR의 경우에는 36個所). 2알킬화반응의 이론에 의하면 架橋狀態는 가황촉진제와 3차 알릴基와의 化學量論的 平衡이 이룩될 때 最高點에

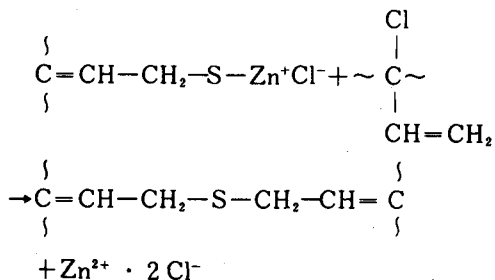
達하는 것이다. 과량의 가황촉진제는 相互作用되지 않고 잔존하게 되고 따라서 자유 아민基의 과량으로 加黃은 일어나지 않는다. 카테콜  을 촉진제로 사용하면 CR 100部當 약 0.9部の 카테콜이 소요된다는 것이 이론과 실험으로 입증되었다.

⑦ 만일 CR이 피페리딘(  )과 반응되었다면 알릴形 염소는 제거되었고, 그 알킬화촉진제는 만족스럽게 작용할 수 없다. 그러나 黃은 피페리딘이 반응된 CR과 加黃反應이 일어난다는 점은 주시할만한 점이다.

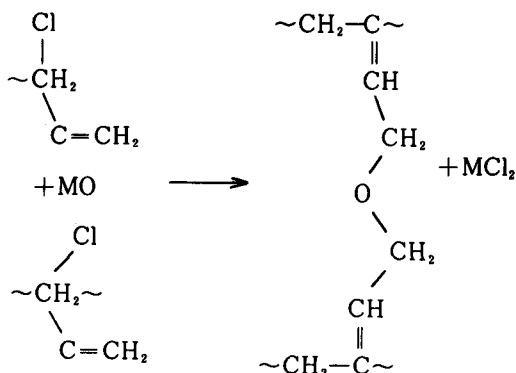
위의 이론은 黃變性CR의 加黃에 2-알킬화劑가 필요없다는 사실과 에틸렌 티오우레아에 의한 加黃反應이 설명되지 않는다.

수십년간 화학성분이 2-머르캅토 이미다졸린(에틸렌 티오우레아)인 가황촉진제가 NA 22, Robac22등의 상품명으로 널리 사용되어왔으나 그 가황상태를 화학양론적으로 설명할 수 없기 때문에 위와는 다른 메커니즘으로 가황되어야만 한다. 다시 말하면 2-알킬화반응을 일으킬 수 없는 4차 치환 티오우레아類를 첨가하여도 가황제로서의 효과가 있다. 이러한 물질의 加黃반응 메커니즘을 다음과 같이 제안하였다.



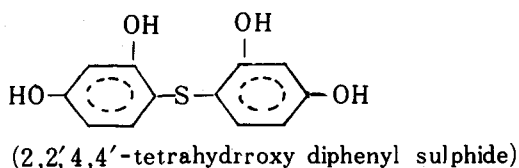
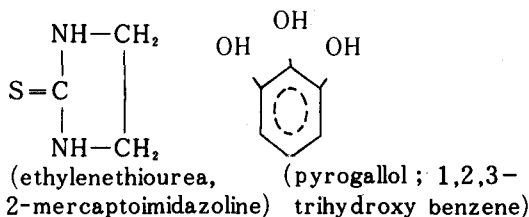


위와 같은 메카니즘이면 黃變性CR도 에틸렌티오우레아와 같은 가황촉진제와 ZnO 또는 MgO의 단독 또는 혼합 加黃系로 加黃될 것이다. 非黃變性CR은 ZnO/MgO/에틸렌티오우레아 또는 其他 加黃促進劑(diene系 고무에 널리 통용되는 숄파이드 또는 숄파이드類의 블렌드로 組成된것)를 첨가한 加黃系로 加黃하는 방법을 널리 실행해 왔었다. 其他 加黃促進劑로 첨가 이용되는 것으로는 머르캅토벤조티아졸디숄파이드(MBTS), 디오르소톨릴구아니딘(DOTG), 테트라메틸티우람 모노숄파이드(TMTM) 등이 있다. 이것들은 加工溫度에서 加黃지연제作用도 하지만 加黃溫度에서는 促進作用을 나타낸다. 그러나 그 메커니즘은 충분히 究明되고 있지 않다. CR은 金屬酸化物만으로도 架橋反應이 일어나며 알릴位의 염소가 반응하여 에테르 結合型으로 된다<sup>11)</sup>

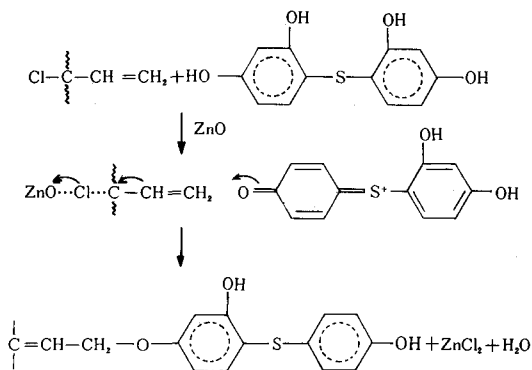


최근에는 에틸렌티오우레아가 毒性(奇形體, in spina bifida)이 있다는 說로 사용이 制限되자 그 代替品으로 헤테로고리形 아민類, 多價히드록실化 방향족類가 주목되고 있다. Kato와 Fugita (1975)<sup>12)</sup>도 2,2',4,4'-테트라히드록시디페닐숄파이드는 에틸렌티오우레아와 비슷한 加黃

度를 나타내지만 MBTS가 共存할 때는 큰 效果가 없다고 했다. 또 피로갈롤도 MBTS, 테트라에틸티우람디숄파이드, 黃原子와 같은 黃供與體의 存在下에서는 비슷한 加黃效果가 있다고 했다.



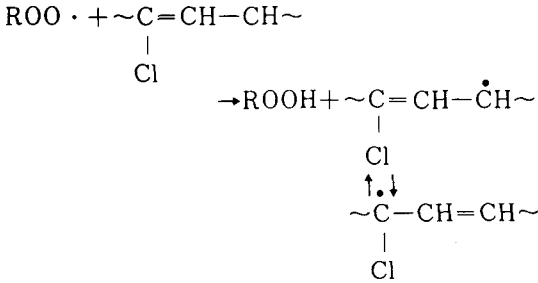
이 때 多價히드록시化合物은 黃供與體와 함께 반응하여 테트라히드록시디페닐숄파이드와 비슷한 多價히드록시디페닐숄파이드를 형성한다. 이 반응은 다음 과정으로 일어날 것이라고 考査했다.



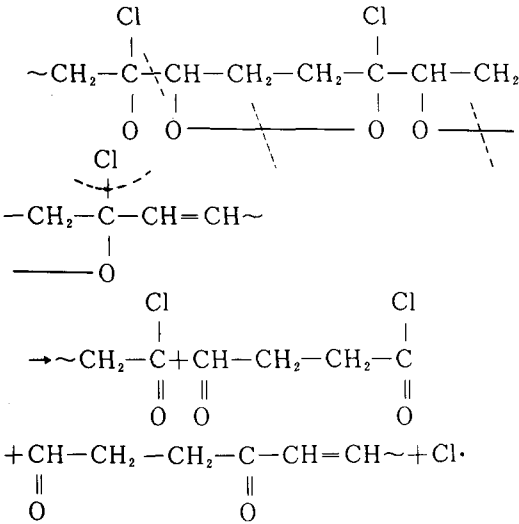
### 6. 酸化와 熱老化

CR은 光, 熱, 酸素에 의하여 脫鹽酸이 일어나서 變色, 무우니粘度의 增加, gel化가 進行된다. CR의 脫鹽酸은 150°C 以上の 온도에서 흡수된 산소와 밀접한 관계가 있으며 자동촉매적으로 일어난다(Gardner and McNeill, 1971)<sup>13)</sup>

이러한 主酸化反應은 과산화 라디칼이 α-메틸렌수소를 공격함으로써 일어나기도 하고(Bailey, 1967)<sup>14)</sup>



分子内과산화반응으로 β-알콕시과산화라디칼이 생성된 다음 카르보닐 화합물로 분해된다.



CR의 脱塩酸을 調査하는 方法으로는 CR에서 발생하는 염산의 측정, 熱天秤에 의한 무게변화 측정 등이 있다. CR에서 발생하는 염산을 KCl 용액에 흡수시키므로 용액의 PH가 低下되는 것을 측정한다. PH는 高温일수록 短時間내에 急低下되고 急低下時의 接線으로 구한 脱塩酸속도의 溫度依存性은 直線으로 表示되고 걸보기 활성화에너지는 24Kcal/mol이 된다. ZnO/에틸렌티오우레아 加黃系의 架橋反應속도의 활성화에너지 23Kcal/mol과 거의 같은 값이다.

MgO는 CR에서 발생하는 염산의 捕捉劑로 널리 사용되는 것으로 그 變量效果는 그림 1과 같

다. 초기에는 MgO 1~2 phr에 相當하는 염산이 完滿하게 발생하며 그 量은 活性塩素量과 거의 같다. 계속되는 脱塩酸은 MgO 8 phr로서는 捕捉할 수 없을 정도로 多量이 발생된다. 일반적으로 사용되는 MgO 4 phr이면 초기에 발생하는 염산을 포획하기에는 충분하다. 또 아민계 노화방지제 2 phr을 첨가하여도 염산포획효과는 인정된다.

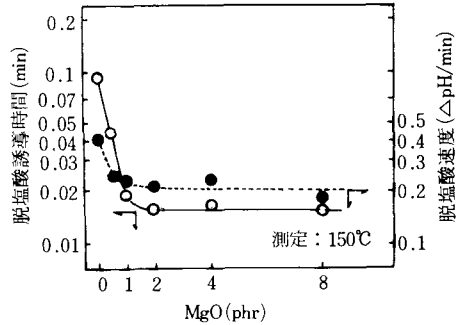


그림 1. 非黃變性CR의 脱塩酸과 MgO의 첨가효과

CR의 加黃體속에 알릴位염소가 未反應상태로 殘存하면 耐熱性이 나빠지므로 그것을 제거하기 위하여 加黃을 tight하게 하거나 도데실머프탄(1.5phr)을 첨가하는 방법이 있다.<sup>15)</sup> CR

表 2. 黃變性 및 非黃變性 CR의 物性比較

구분	黃變性 <sup>a)</sup> CR	非黃變性 <sup>b)</sup> CR
原料 및 未加黃體	Nerve性 良好 成形粘着性 良好	저장안정성 良好 高 green강도
加黃體	高引裂強度 高温時 強度 良好 耐熱性 比較적 低 壓縮永久줄음을 劣	引裂強度, 比較적 小 高温時 強度 低 耐熱性 良好 壓縮永久줄음을 良好
	高彈性 屈曲龜裂抵性 大	低硬度 低 모듈러스

a) 加黃促進劑없이 金屬酸化物만으로 加黃

b) 加黃促進系:

에틸렌티오우레아 (EU) 0.5phr

테트라메틸티우람디설파이드 (TMTD) 0.5phr.

은 熱老化되면 모듈러스 및 硬度增加, 伸張率 감소 등 소위 硬化老化形의 고무로 된다. 따라서 耐熱性은 熱老化後의 모듈러스, 硬度, 伸張率의 變化가 적을수록 우수한 것이며 그렇게 일반적으로 判定하고 있다.

### 7. 耐熱性配合

지금까지의 이론을 바탕으로 實配合에 적용되는 요점만을 요약 설명한다.

로 된다.

일반적으로 MgO/ZnO를 사용하며 그 병용효과<sup>18)</sup>는 그림 2에서와 같이 ZnO를 증량하면 가황이 빨라지지만 MgO는 증량하면 가황이 지연된다. 耐熱性向上에는 100%加黃과 平坦加黃이 요망되므로 加工安全性을 고려하여 MgO 4 phr와 ZnO 10phr이 併用使用된다.

最近 ZnCl<sub>2</sub>는 CR의 脫鹽酸을 촉진시켜 老화를 촉진한다는 說도 있어 MgO와 併合된 ZnO의 효과를 주시할 필요가 있다.

表 3. 名種 고무의 物性比較

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 오 존 性	D	D	B	D	B	A	A	A	A	A
耐 油 性	D	D	B	A	D	A	D	C	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	D	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 永 久 줄 음 性	A	A	A	A	A	C	A	B	C	B
彈 性	A	A	A	B	D	C	A	A	C	A

判定 A:優 B:良 C:可 D:不可

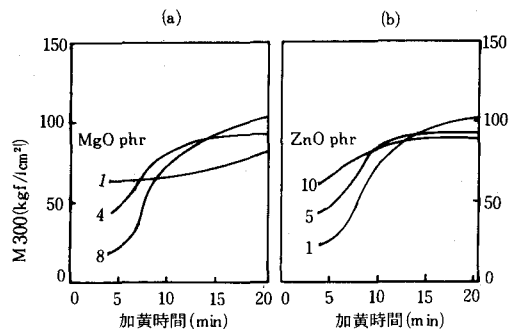
#### 7.1 種類(Grade) 選擇

耐熱配合에는 黃變性CR보다 非黃變性CR가 좋다. 最近에 非黃變性CR로서 다소 내열성을 向上시킨 종류도 발표되고 있다.

CR의 grade別 特性 및 各種 고무와의 物性を 比較要約하면 表 2<sup>16)</sup> 및 表 3과 같다.<sup>17)</sup>

#### 7.2. 鹽酸捕捉劑(금속산화물) 使用

CR의 配合에 鹽酸捕捉劑로서 MgO가 보통 4 phr 첨가한다. ZnO는 CR의 加黃劑로 사용되며 架橋時에 발생되는 염산과 반응하여 ZnCl<sub>2</sub>



a) 配合: CR(GNA) 100, 老防 2, 스테아르산 0.5, SRF 30, ZnO 5, MgO 變量, 加黃溫度 150°C.  
b) 配合: CR(GNA) 100, 老防 2, 스테아르산 0.5, SRF 30, MgO 4, ZnO 變量, 加黃溫度 150°C.

그림 2. MgO, ZnO의 量과 M<sub>300</sub>과의 關係



7. 3. 가황촉진제의 선택

CR의 가황촉진제로서는 耐熱性과 其他 物性의 balance를 고려하면 에틸렌티오우레아가 良好하고 그 사용량은 0.5~1.0phr가 좋다.

테트라메틸티오우레아는 熱老化時 伸張率의 變化가 적은 등 耐熱性은 良好하지만 毒性이 문제된다.

黃 또는 黃을 방출하는 가황촉진제는 耐熱性에 나쁜 영향을 미치므로 사용하지 않는 것이 좋다.

과산화물 가황에 대해서는 后述하겠다. (8).

7.4 연화제, 가소제의 선택

고무의 耐熱老化性은 연화제, 가소제의 휘발성에 크게 의존된다. 휘발성이 적을수록 좋다고

하며 식물유나 지방산에스테르가 내열성 향상에 효과적이다.

耐熱성에 효과적인 식물유로는 채종유, 아마인유이다. 그림 3에서처럼 140°C에서도 무게변화가 없이 gel化되어 잔존될 뿐 아니라 乾性油 내지는 半乾性油로 산소 受容體로도 작용한다.<sup>19</sup> 채종유는 熱老化后 신장율 變化가 적어서 내열성이 양호하다(表 4). 그 첨가량은 10~15phr이 적당하다. 그러나 가황이 지연되고 곰팡이가 발생하기 쉬운 것이 결점이다. 채종유와 DOP를 병용하면 DOP 단독 사용시 보다 내열성과 내한성이 향상된다

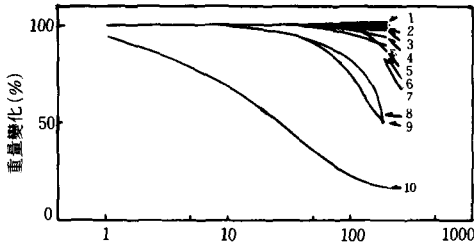
高分子量可塑劑도 10phr 정도 첨가하면 老化后 신장變化率이 적지만 低温脆化溫度가 3~4°C 높아진다.

表 4. 카아본블랙 및 연화제의 효과

		1	2	3	4	5	6	7	8
鹽酸捕捉劑	酸化칼슘	4		4	4	4	4	4	4
	酸化마그네슘 (CML21)		5.6						
充 填 劑	MT black	70	70	100					
	FT "				50			70	70
	FEF "				20	25	25		
	SFR "					30	30		
	炭酸칼슘	40	40		20				
軟 化 劑	채종유	8	8	8	8	10		8	
	耐熱性可塑劑 *1						10		8
	加 黃 物	160°C × 20 <sub>min</sub>				160°C × 10 <sub>min</sub>			
	常態物性								
	M <sub>300</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	58	39	86	132	136	141	85	88
	T <sub>B</sub> ( " )	110	103	112	162	188	188	196	187
	E <sub>B</sub> ( % )	660	830	510	360	430	420	520	490
	硬度(Hs)	59	57	60	63	61	62	56	55
	耐熱老化性	120°C × 150hr.				120°C × 200hr.			
	T <sub>B</sub> 殘留率(%)	85	84	96	94	90	94	82	95
	E <sub>B</sub> "	82	72	94	90	90	67	86	76
	硬度變化度	+5	+10	+6	+6	+10	+18	+7	+16

配合 : CR(B-10H), 스테아르산 0.5, Micro wax(Santite) 2, t-dodecylmercaptane 1.5, 老化防止劑 PBN 1, 산화아연 10, 촉진제 EU 1, 老化防止劑(Aranox) 1, 老化防止劑(Octamine) 4, 可塑劑(Kenfex A) 10, 鹽酸捕捉劑(表), 충전제(表), 연화제(表),

\* 1 耐熱性可塑劑 : Di(butoxy-ethoxy ethyl) formal, (T-P-90B oil)



- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| 1. 菜油              | 6. 코카나토油           |
| 2. 아민油             | 7. Vinisizer #20   |
| 3. Paraplex G-25   | 8. 可塑劑 DOZ         |
| 4. Polycizer P-202 | 9. 可塑劑 DOP         |
| 5. ADK cizer P-200 | 10. light process油 |

140°C 放置時間(h)

Paraplex G-25 : Polyester, MW=8,000, Rohm&Hass  
 Polycizer P-202 : Sebacic type polyester, MW=8,000, 大日本ink  
 ADK Cizer P-200 : Adipic type polypropylene, MW=2,000, 旭電化  
 Vinisizer #20 : Di-tridecyl phthalate.

그림 3. 연화제, 가소제의 휘발감량

### 7.5. 충전제의 선택

CR의 一般物性에 가장 큰 영향을 미치는 것은 배합제이다.

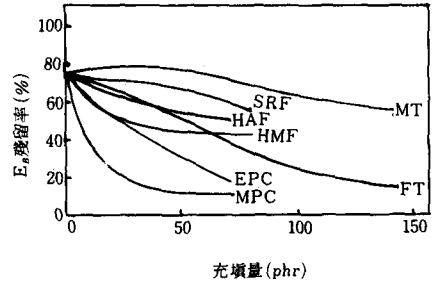
CR의 내열노화성에 미치는 카아본블랙의 영향을 그림 4 에서 보면 熱老化后 신장율의 殘留率은 퍼니스블랙이 良好하고 그 중에서도 입자 지름이 큰 서멀系 카아본블랙이 良好하다. 같은 서멀系 카아본블랙에서도 MT와 FT는 物性에 미치는 영향이 다르므로(表 4) MT 단독으로는 충분한 補強性이 없어 서멀系 SRF, FEF와 併用이 효과적이다.

白色 充填劑中 微粉타르크, 실리카, 微粉子炭酸칼슘, 클레이 등은 신장율이 크고 熱老化后의 신장율 變化도 적어 耐熱老化性이 良好하다.<sup>19)</sup>

白色 充填劑는 單獨으로 사용하는 경우도 적고 要求物性에 따라 카아본블랙과 併用된다.

### 7.6. 老化防止劑의 添加

老化防止劑를 사용하면 耐熱老化性, 耐오존性이 改良된다. CR에 對한 各種 老化防止劑의 効果는 表 5 와 같다.



配合 : CR(M-40) 100, 老防 PAN1, MgO 4, ZnO 5, 촉진제 EU0.5, 카아본블랙 變種變量,  
 加黃 : 150°C×20min.  
 熱老化 : 120°C×168hr.

그림 4. 熱老化后 신장율 變化에 미치는 카아본블랙의 영향

라디칼連鎖禁止作用(分子量調節劑로도 작용)과 과산화물분해작용을 동시에 지닌 아민系, 디아민系, 아민反應生成物 및 이들 블랜드系는 耐熱老化性 또는 耐오존性 改良에는 효과적이지만 오염성의 결점이 있다. 기타 老化防止劑는 耐熱性에 큰 효과가 없다.

熱老化后 신장율 變化가 적은 것으로는 oct-amine, ODPA, PBN, ADPAR가 좋다. 또 耐오존성을 고려하여 老化防止劑로 IPPD, TMDQ를 사용할 때는 배합물 저장시의 스크오치성에 주의하여야 한다.

Octamine은 단독 사용으로도 耐熱老化性이 向上되지만 Aranox와 PBN 또는 PAN과 병용하면 더욱 向上시킬 수 있고 그 병용량은 Oct-amine/Aranox/PBN이 4/1/1의 비율 配合 : CR(B-10H) 100, MgO 4, 스테아르酸 0.5, Santite-S 2, Kenflex-A 10, FT carbon 60, CaCO<sub>3</sub> 40, 菜油 10, DOP 5, 촉진제EU 0.75, 老化防止劑(위의 比率)이 적합하다. Aranox는 1phr 이상 첨가하여도 블룸현상이 일어난다.

### 7.7. 耐熱配合例

호오스類로 120°C의 實用溫度에 견디는 것을 目標로한 耐熱性 配合 例를 表 6, 7 및 그림 5에 나타냈다. 空氣加熱式(Gear Oven) 熱老化后의 硬度變化, 신장율變化로 CR의 耐熱性을

表 5 名種 老化防止劑가 CR加黃物性에 미치는 영향

種類 特性*	加黃速度	耐熱老化性	耐오존性	金型汚染性	市 販 品*2
아민誘導品	○	◎	○	×	PBN, PAN
디아민誘導品	△	○	◎	×	Aranox, IPPD, ODP, TP
아민反應生成物	○	○	○~◎	△	ADPAR, Octamine, TMDQ.
Blend物	○	○~◎	○~◎	△	HP
페놀誘導品	◎	○	△~○	◎	DTBMP
티오우레아系	×~△	△	△~○	×	NS-11
이미다졸系	◎	○	△~○	○	MBI

\*1 判定: ◎效果大 ○多少效果 △效果없음 ×惡影響  
 配合: ASTM D15 Carbon blan 標準配合

\*2 組成

PBN	Pheny-β-naphtylamine (PBN)
PAN	Phenyl-α-naphtylamine (PAN)
Aranox	P-(p-Tolyl-sulphonylamine)-diphenylamine
IPPD	N-Isopropyl-N'-phenylenediamine (IPPD)
ODPA	Diphenylamine- derivative (ODPA)
TP	Mixture of diaryl-p-phenyldiamine (AD)
ADPAR	High temperature reaction product of diphenylamine and acetone (ADPAR)
Octamine	Reaction product of diphenylamine and diiso butylene
TMDQ	Polymerized trimethyl dihydroquinoline (TMDQ)
HP	Blend of D and diphenyl-phenylenediamine
DTBMP	2,6-Di-tert-butyl-p-cresol (DTBMP)
NS-11	Thiourea derivative
MBI	2-Mercaptobenzimidazole (MBI)

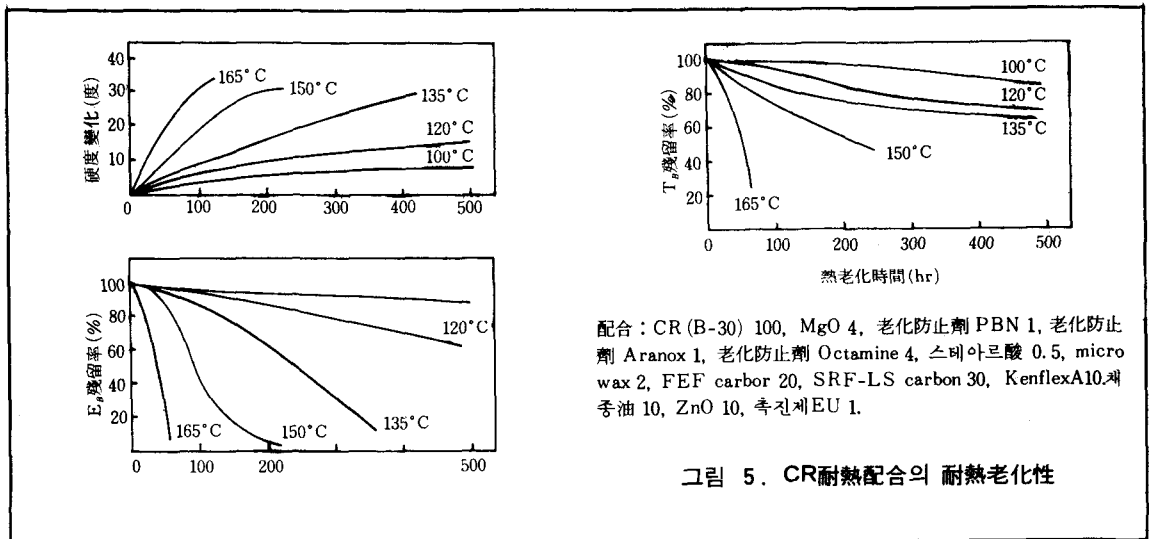


그림 5. CR耐熱配合의 耐熱老化性

판단하면 120°C에서 500hr, 130°C에서 200hr, 150°C에서 50hr으로 추정된다.

CR의 改良grade를 테트라메틸티오우레아 가 황계로 가황한 예를 表 7에서 보면 다소 내열성이 향상된다.

表 6. CR耐熱配合例

配 合	
Skyprene B-10H	100
스테아르酸	0.5

酸化마그네슘	4
Santite-S	2
老化防止劑 PBN(또는 PAN)	1
"    Aranox	1
"    Octamine	4
Kenflex-A	10
FEF Carbon	20
MT "	35
채중油	10
酸化亞鉛	10
促進劑EU	0.75
(合計)	(198.25)
未加黃物	
ML <sub>1+4</sub> (100°C)	42
Scorch time t <sub>5</sub> (125°C)(min)	10.0
加黃物	160°C×15min
常態物性	160°C×15min
M <sub>50</sub> <sup>0</sup> (kgf/cm <sup>2</sup> )	92
T <sub>B</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	171
E <sub>B</sub> (%)	500
H <sub>S</sub> (degree)	57
CS(120°C, 22h)(%)* <sup>1</sup>	27
耐오존性*	균열없음
脆化溫度(°C)	-38
耐屈曲性(龜裂發生回數)(回)*	> 5×10 <sup>5</sup>
耐熱老化性	
(A) 120°C×200h(Gear oven)	
(B) 130°C×70h(Gear oven)	
(C) 130°C×70h(Test tube)	
	(A) (B) (C)
T <sub>B</sub> 殘留率(%)	84 91 85
E <sub>B</sub> " (%)	82 91 98
H <sub>S</sub> 變化(degree)	+13 +7 +4
耐油性(120°C×200h) No.1기름 No.3기름	
E <sub>B</sub> 殘留率(%)	92 47
E <sub>B</sub> " (" )	64 67
H <sub>S</sub> 變化(degree)	+4 -25
ΔV (%)	-4 65

表 7. CR耐熱配合例

配 合		
Denka chloroprene DCR-34	100	-
"    M-40	-	100
스테아르酸	0.5	0.5
酸化마그네슘	4	4
Octamine	4	4
trinonyl化phenyl sulphide	4	4
FT carbon	70	70
채중油	10	10
酸化亞鉛	10	10
Tetra-methyl thiourea	1	1
N-dodecyl mercaptane	1.5	1.5
MBI	1.5	1.5
(合計)	(206.5)	(206.5)
未加黃物		
ML <sub>1+4</sub> (100°C)	34	28
Scorch time t <sub>5</sub> (125°C)(min)	13	11
加黃物		
常態物性	160°C×20min	
M <sub>200</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	42	42
T <sub>B</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	210	200
E <sub>B</sub> (%)	510	450
H <sub>S</sub> (degree)	60	61
引裂強度(A)(kgf/cm)	59	56
Cs(100°C, 70h)(%)	47.7	36.5
耐熱老化性		
140°C×10日		
T <sub>B</sub> 殘留率(%)	68	62
E <sub>B</sub> " (%)	99	86
H <sub>S</sub> 變化(degree)	+13	+14
140°C×10日		
T <sub>B</sub> 殘留率(%)	69	43
E <sub>B</sub> " (" )	54	27
H <sub>S</sub> 變化(degree)	+26	+28
150°C×4日		
T <sub>B</sub> 殘留率(%)	71	66
E <sub>B</sub> " (%)	71	53
H <sub>S</sub> 變化(degree)	+20	+22

\* 1 加黃: 160°C×25min

\* 2 오존시험: 50pphm×20%伸張×70h×38±3°C

\* 3 加黃: 160°C×20min

8. 과산화물 가황<sup>20)</sup>

CR은 과산화물 가황이 가능하다. 이론상으로는 MgO/ZnO/EU가황제보다 내열성은 향상된다.

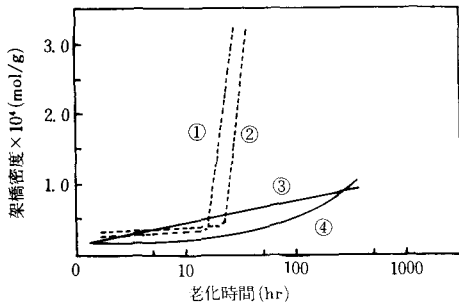
DCP (Dicumyl peroxide) 단독 가황에서는 加黃時의 脱鹽酸으로 mold를 부식시킨다. MgO (脱鹽酸捕捉劑)를 첨가하면 mold의 부식이 없고 EU가황과 거의 같은 일반물성을 얻는다.

ZnO의 첨가는 과산화물가황체의 내열노화성에 gel化를 誘因하므로 피하여야 한다(그림 6).

과산화물가황체의 내열노화성 向上安定劑로는 라디칼禁止能을 가진 노화방지제 NiDBC (Ni-di-*n*-butyl dithiocarbamate)가 양호하다.

實用配合으로 EU 가황물과 과산화물加黃物의 諸性質을 비교한 一例를 그림 7에 나타냈다. 과산화물가황의 배합물은 스코치 시간이 길고 그 加黃物은 耐熱老化性, 압축영구줄음율, 내오존성은 개량되지만 硬度, 300% 모듈러스는 낮다.

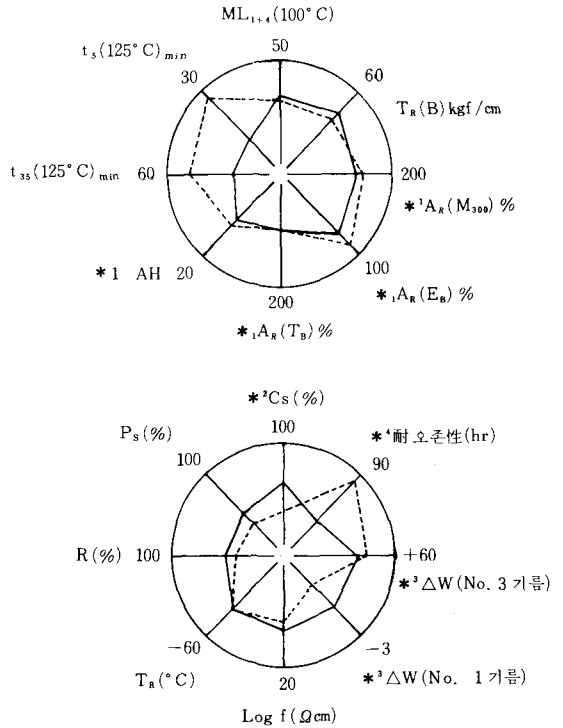
과산화물加黃物에서는 스코치 시간과 가황속도가 문제시되므로 과산화물을 잘 선택하여 조정할 필요가 있다.



配合 (phr) No.	1	2	3	4
CR (B-30)	100	100	100	100
MgO	-	4	4	4
ZnO	5	0.5	-	5
加黃促進劑 EU	-	-	-	0.35
DCP	0.68	0.68	0.68	-

加黃: 150°C × 10min  
 老化: 120°C, Gear oven

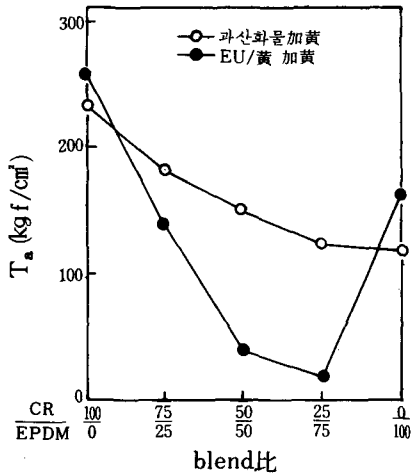
그림 6. MgO, ZnO가 老化에 미치는 영향



配合 (phr)	EU系	DCP系
CR (B-30)	100	100
MgO	4	4
ZnO	5	-
스테아르酸	0.5	0.5
老防PBN	2	-
〃 NiDBC	-	2
塩素화파라핀 (70%Cl)	5	5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3
카아본 SRF	10	10
Hard Clay	70	70
白艶華A	20	20
Process oil	15	15
加黃促進劑EU	0.7	-
DCP	-	1

\* 1 老化: 100°C × 96h, Gear over  
 \* 2 Cs: 100°C × 70hr × 25% 压缩  
 \* 3 耐油: 100°C × 70h, No. 1, No. 3 기름  
 \* 4 耐오존: 50pphm × 40°C × 20% 伸張

그림 7. EU가황물과 과산화물가황물의 물성비교



配合 (phr)	과산화물 加黃	EU/黃 加黃
CR (B-30)	100	-
EPDM (EPT3045)	-	100
MgO	4	4
老化防止劑 PBN	-	2
" NiDBC	2	-
스테아르酸	0.5	0.5
SRF 카아본블랙	30	30
ZnO	-	5
DCP	1	5
黃	-	-
促進劑 EU	-	0.5
" TMTD	-	-
" MBT	-	0.25

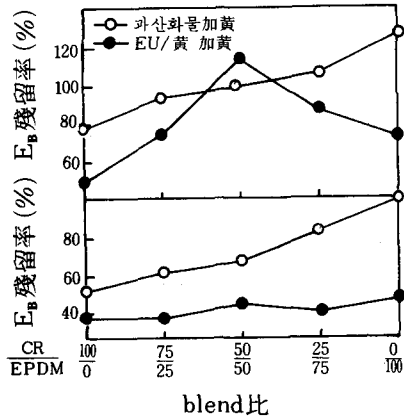
그림 8. CR/EPDM blend 加黃物의 引張強度比較

## 9. 폴리머 블렌드 효과<sup>20)</sup>

### 9.1. EPDM과의 블렌드

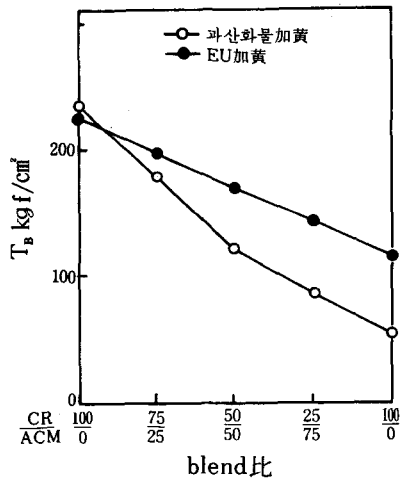
CR/EPDM blend系의 共加黃性은 EU/黃 加黃系는 어렵지만 과산화물 加黃系에서는 blend比에 對하여 인장강도의 加成성이 成立되므로 共加黃이 되는 것이다(그림 8).

CR/EPDM blend 加黃物에서 과산화물加黃은 EU/黃 加黃物보다 耐熱老化性이 현저하게 좋고 EPDM의 blend比에 비례한다(그림 9).



配合: 그림 8과 같다.  
老化: 150°C × 24h, Gear oven

그림 9. CR/EPDM blend 加黃物의 耐熱老化性 比較



配合 (phr)	과산화물加黃	EU 加黃
CR(B-30)	100	-
ACM(Hycar-4021)	-	100
MgO	4	4
老化 PBN	-	2
" NiDBC	2	-
스테아르酸	0.5	0.5
카아본 SRF	30	30
" PB	-	2
DCP	1	3

ZnO	-	-	5	-
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	20
促進劑 EU	-	-	0.5	5

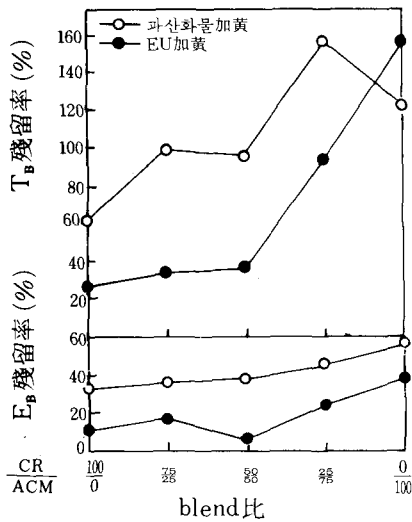
그림 10. CR/ACM blend 加黃物의 인장강도비교

9.2. ACM 과의 블랜드

CR/ACM blend系의 共加黃은 EU 加黃系와 과산화물 加黃系 모두 ACM의 블랜드비에 對한 인장강도의 加成性이 成立되므로 共加黃되는 것이다(그림10).

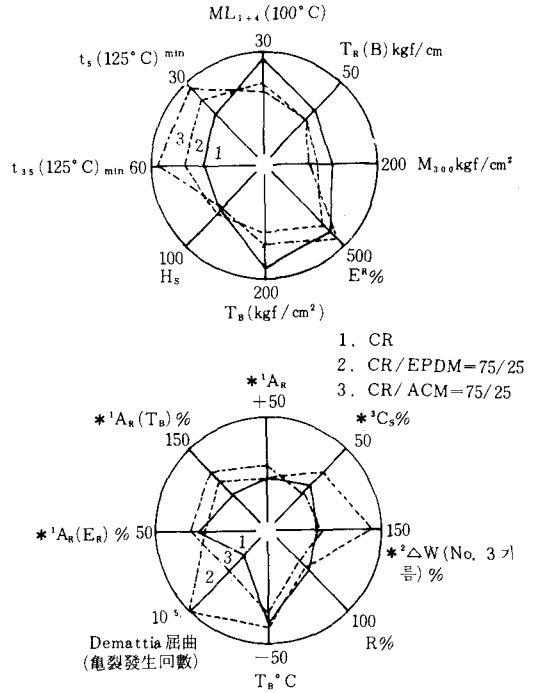
ACM의 blend비에 따른 각 加黃物의 耐熱老化性이 그림11에서와 같이 과산화물 加黃物이 EU 加黃物 보다 良好하다.

CR단독, CR/EPDM 및 CR/ACM blend 의 과산화물 加黃物의 物性比較를 그림 12에 나타냈다. blend비는 EPDM 및 ACM 모두 25%이다. CR 단독에 비해 blend物은 스크치 시간이 길고 일반 加黃物性 중 모듈러스, 인장강도, 인열강도는 낮고 耐熱老化性은 양호하다. 또 EPDM blend 加黃物의 耐油性, 壓縮永久줄음率は 나쁘다.



配合: 그림 10과 같음  
 老化: 150°C×48hr. Gear Oven

그림 11. CR/ACM blend 加黃物의 耐熱老化性비교



配合 (phr) No.	1	2	3
CR (B-30)	100	75	75
EPDM	-	25	-
ACM	-	-	25
MgO	4	4	4
스테아르酸	0.5	0.5	0.5
Santite-S	2	2	2
Kenflex-A	10	10	10
Carbon FEF	20	20	20
" FT	35	35	35
채종油	10	10	10
老化防止劑 NiDBC	2	2	2
DCP	2	2	1.5
닛소 -PB	-	-	0.5

\* 1 老化: 150°C×48 h  
 \* 2 耐油: 100°C×70h  
 \* 3 Cs: 100°C×70h×25%壓縮

그림 12. CR, CR/EPDM 및 CR/ACM blend物의 과산화물加黃體의 諸物性比較

## 10. 끝 말

고무製品을 使用目的에 맞도록 配合, 加工, 製造하는데는 무엇보다 基本 基礎理論을 충분히 알아야 함은 당연한 사실이다. 基本 理論을 바탕으로 하는 實用性 耐熱配合은 工業의 발달로 더욱 절실히 진다.

CR의 耐熱老化性은 加黃系의 選擇, 老化防止劑의 併用, 植物油나 高分子可塑劑의 사용, Polymer의 blend에 의한 特性 補完 등 적절한 組合으로서 向上된다. 現在 實用性있는 配合物로서의 임계온도가 130~140°C이지만 150°C에서도 단시간의 사용에는 충분함이 인정된다. 그러나 靜的 耐熱性만이 아니고 動的 또는 複合的 要因을 고려한 내열성 향상을 위해서는 Polymer의 改質研究와 함께 배합도 검토되고 있거나 實用化까지는 아직 進전되고 있는 것 같지 않다.

## 참 고 문 헌

- 1) Carothers, W. H. and Berchet, G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4066(1932) ; **55**, 2807 (1933)
- 2) Hargreaves, C. A., Chapter 4C of *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part 1* (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Interscience, New York (1968)
- 3) Klebanskii, A. L., Zukerman, N. Ja and Fomina, L. P., *J. Polymer Sci.*, **30**, 363(1958).  
English translation in *Rubber Chem. Tech.*, **32**, 588 (1959)
- 4) Johnson, P. R., *Rubber Chem. Tech.*, **49**, 650 (1976)
- 5) Ferguson, R. C., *Anal. Chem.*, **36**, 2204 (1964)
- 6) Ferguson, R. C., *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 4735(1964)
- 7) Maynard, J. T. and Mochel, W. E., *J. Polymer Sci.*, **13**, 235, 251 (1954); **18**, 227 (1955)
- 8) Aufdermarsh, C. A., and Pariser, R., *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 4727(1964)
- 9) Garrett, R. R., Hargreaves, C. A. and Robinson, D. N., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 4**, 1679(1970)
- 10) Kovacic, P., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1090 (1955)
- 11) C. E. Hollins, *Chem. Ind.*, **48**, 1030(1969)
- 12) Kato, H. and Fugita, H., *Rubber Chem. Tech.*, **48**, 19(1975)
- 13) Gardner, D. L. and McNeill, I. C., *Eur. Polymer J.*, **7**, 569, 593, 603(1971)
- 14) Bailey, H. C., *Rev. Gen. Caoutchouc. Plast.*, **44**, 1495(1967)
- 15) Murray, R. M. and Thompson, D. C., *The Neoprene E. I. Du Pont de Nemours & Co Inc.*, Wilmington, Delaware (1963)
- 16) S. W. Schmitt, C. Anolick, *Rubber Chem. Tech.*, **51**, 888(1978)
- 17) 日本ゴム協會 編, 特殊合成ゴム 10講(1970)  
日本ゴム協會
- 18) 郷田兼成, Chloroprene(1972), 大成社
- 19) 出口正太郎, 日ゴム協誌, **47**, 474(1974)
- 20) 佐藤昌利, 日ゴム協誌, **53**, 329(1980)