

鹽素化 Butyl 고무의 押出 및 射出 成形 製品에 關하여

金 駿 洙*

I. 序 言

鹽素化 Butyl 고무에 對한 一般의 物性과 加工方法에 關하여는 既히 紹介한 바 있거니와 最近 先進國에서 脚光을 받고 있는 고무製品의 射出成形에 關하여 特히 鹽素化부틸고무를 利用한 工業用品의 射出成形製品을 簡單히 記述하고 이어서 押出製品에 對해서도 主로 現場을 中心으로 한 몇가지 方法을 記述하고자 한다.

II. 射出成形

射出成形은 元來 플라스틱의 加工方法으로 開發되었으며 이것이 고무工業에 應用되기 始作한 것은 約 20年 程度 늦어진 1960年頃으로 볼 수 있다. 原理面에서 보면 Transfer molding과 押出機의 組合으로 되는 連續加黃式의 것이라고 생각할 수 있으며 型 成形品 分野에 널리 利用되고 있고 1975年代에는 壓縮 mold 加黃의 20% 程度가 射出成形 加黃에 依해서 이루어 질 것으로 豫測되고 있다고 한다.

이와 같은 射出成形 加黃製品의 利點을 列擧하면 다음과 같다.

- (1) Stock의 供給이 簡單하다(pellet 狀, strip 狀等の 形狀에 關係없이 連續供給이 可能하므로 복잡한 준비나 計量이 必要없다.)
- (2) 比較的 두꺼운 型 成形品을 均一하게 加黃할 수 있다.
- (3) 複雜한 型物의 成形加黃에 有利하다.
- (4) 複雜한 型物이라도 品質이나 치수의 精密度가 좋은 製品을 만들 수 있다.
- (5) 空氣混入의 程度가 press 加黃에 比해서 적다.
- (6) 不良이 적고 stock을 有效하게 使用할 수 있으며

끝손질 工程이 簡便하다.

(7) 生産效率이 좋다.

(8) Back Rinding(Mold로 부터 製品을 꺼낼때 引裂, 凹等を 意味한다)이 적다.

한便 短點을 列擧하면 다음과 같다.

(1) 最初의 設備費가 비싸다 (screw 式은 ram 式의 30~35%增).

(2) mold의 價格이 비싸고 設計가 복잡하다(價格은 壓縮 mold의 約 10 倍)

(3) mold의 補修費가 비싸다.

前記한 바와 같이 射出成形 加黃法은 押出機와 Transfer molding의 組合에 依해서 이루어진 것으로서 押出機의 type에는 ram 式과 screw 式 그리고 近年에는 이 두가지를 結合한 Reciprocating 式이 있다. 美國에서는 ram 式이 90% 가까이 占하고 있는데 比하여 유유럽에서는 Screw 式이 約 75%를 占하고 있으며 거의가 Reciprocating 式이다. 日本에서는 約 220 臺 程度의 射出成形 加黃機가 稼動되고 있다고 하며 유유럽의 경향과 마찬가지로 Screw 式이 많다. 또 近年 mold station 數도 增加하여 Rotary type 或은 multi station type 等 射出成形 加黃工程의 中斷時間을 단축하는 能率을 올리고 있다.

射出成形 加黃의 主要機構를 크게 나누면 다음 3 段階로 볼 수 있다.

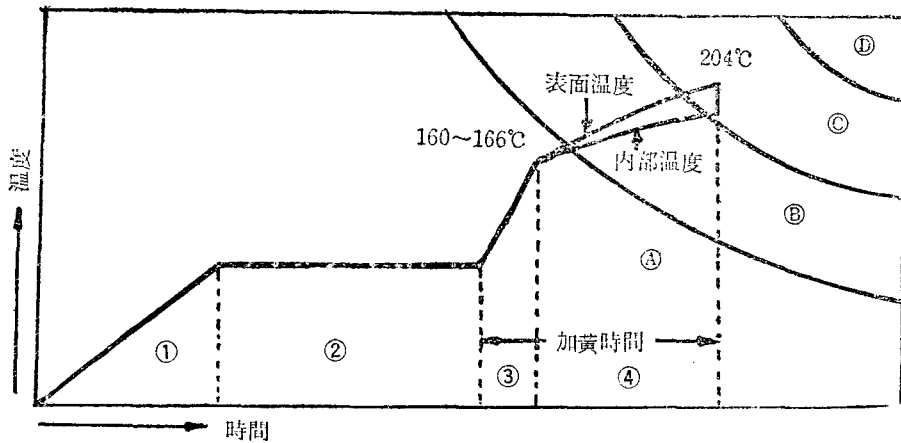
(1) 可塑化機構: stock을 可塑化한다. ram 式일때는 豫備 可塑化가 必要.

(2) 射出機構: ram 或은 screw stock을 mold에 射出

(3) 成形加黃機構: Stock의 加黃

그림 1에는 鹽素化부틸고무의 射出成形 加黃에 對한 機構와 그 溫度, 時間을 나타낸 것인데 射出成形 加黃法은 高溫 短時間 加黃을 特徵으로 한 것으로서 그림 1에서 보는 바와 같이 加黃은 200°C 부근에서 하는 때가 많다. 따라서 使用하는 polymer도 耐熱性이 좋아야 하고 加黃系의 選擇에 있어서도 scorch를 일으키

* 洪陵機械工業會社



註：① 豫熱 ② 蓄熱 ③ 射出 ④ 加黃
 ⑤ scorch 領域 ⑥ 加黃增進領域 ⑦ 加黃最高領域 ⑧ 過加黃領域
 그림 1. 鹽素化 Butyl 고무의 射出成形 加黃 機構

기 쉬운 配合는 避하지 않으면 안된다. 現在 射出成形 加黃法으로 만들어지고 있는 製品를 列舉하면 파이프 및 食品用 O-ring, 醫藥品用 병마개, 靴類, 自動車用 部品 (break seal, gear, lever 의 boots, light 用 gasket, wiper, 窓枠의 corner 등), turn table mat, 고무臺, diaphragm, 작은 solid tire, 짧은 hose 類 醫藥品의 container, golf club 의 grip, 安全 mask, 其他 boots 類等 많은 分野에 걸쳐 있다.

鹽素化부틸고무의 亞鉛華 加黃은 加黃速度가 빠르고 scorch 安定性이 좋으며 耐熱性이 좋기 때문에 射出成形 加黃製品의 가장 적합한 加黃系이다. 醫藥品用 고무마개의 亞鉛華 加黃에 의한 射出成形 加黃法은 鹽素化부틸고무의 特色을 살린 一例라고 할 수 있다.

아래에 鹽素化부틸고무의 射出成形 加黃法의 基礎와 應用例에 對하여 소개하고자 한다.

1. 鹽素化부틸고무의 射出成形 加黃의 基礎

위에서 記述한 바와 같이 射出成形 加黃機構는 3 段階의 機構로 이루어지며 各各의 機構에 미치는 因子도 여러가지가 있다. 또 이들 因子를 解析하여 最適條件으로 作業을 하지 않으면 射出成形 加黃法의 長點을 發揮하기가 어렵다. 그래서 鹽素化부틸고무 配合物을 射出成形 加黃할 때의 몇가지의 基礎因子에 對하여 充填劑에 의한 變化, polymer 에 다른 差異等을 包含하여 記述하고자 한다.

1) Flow 特性

可塑化와 射出機構에 미치는 因子로서는 stock 의

Flow 特性을 들수 있으며 이는 壓力, 溫度, stock 의 粘度等이 크게 關係된다. 此外 screw 의 길이와 直徑의 比 (L/D) 或은 stock 의 形狀等을 들수 있다.

Ram 式 일때는 단지 押出만 하기 때문에 stock 을 미리 豫熱하여 흐름을 좋도록 할 必要가 있다. screw 式 일때는 stock 이 screw 에서 share 를 받기 때문에 發熱한다. 여기에서의 share rate 는 1,000 sec⁻¹ 정도로 여겨진다.

表 1 에서 보는 바와 같은 鹽素化부틸고무의 基礎的인 3 種의 配合物(SRF, HAF, 燒成 clay 를 40phr 充填)을 射出成形의 因子解析을 위하여 使用하였다. 鹽素化

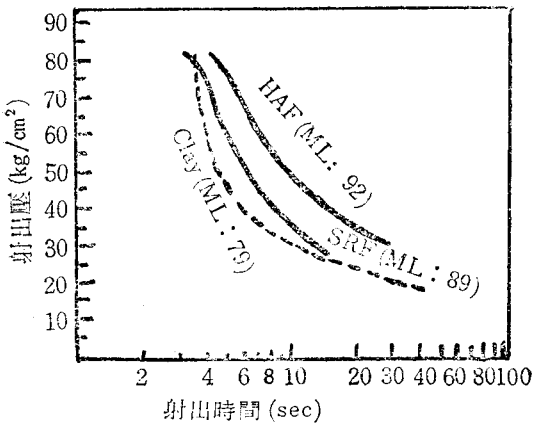
表 1. 鹽素化 Butyl 射出成形 加黃試驗用 配合

配 合	1	2	3
Chlorobuty HT 10-68	100	100	100
Carbon black HAF	40	—	—
" SRF	—	40	—
燒成 Clay (M100)	—	—	40
Zinc oxide	5	5	5
Magnesium oxide (K type)	0.25	0.25	0.25
Accelerator ZDBDC (BZ)	2	2	2
" CBS (CZ)	0.2	0.2	0.2
Mooney viscosity @100°C			
ML ₁₊₄	92	89	79
Mooney scorch time (MS)			
5pt 上昇 @ 121°C	7	10	8.5
@ 132°C	4.5	5.5	—

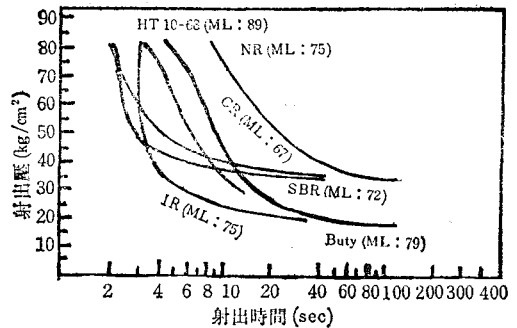
表 2. 射出成形 加黃試驗用 配合

配 合	1	2	3	4	5
RSS#3	100	—	—	—	—
Califlex IR	—	100	—	—	—
SBR 1500	—	—	100	—	—
Neoprene WRT	—	—	—	100	—
Esso butyl 268	—	—	—	—	100
Carbon black SRF	40	40	40	40	40
Stearic acid	2	2	2	0.5	—
Zinc oxide	4	4	4	5	5
Sulfur	—	1.5	—	1.0	1.5
설파산 R	2.5	—	2.5	—	—
Accelerator ZEDDC(EZ)	—	—	—	—	2.0
" MBTS(DM)	0.625	0.625	0.625	—	0.5
Magnesium oxide(K type)	—	—	—	4.0	—
Accelerator TMTDS(TMT)	0.375	0.375	0.375	—	—
" MBT(M)	0.625	0.625	0.625	—	—
" DOTG	—	—	—	0.5	—
" TMTMS	—	—	—	0.5	—
Mooney viscosity @ 100°C					
ML ₁₊₄	75	75	72	67	79
Mooney scorch time (MS)					
5pt 上昇 @ 121°C	16	13	30	30	15
@ 132°C	7	5	18	15	6

부틸고무와 다른 elastomer 를 比較하기 위하여 같은 配合를 實驗한 例가 있으나 여기에서는 表 2에서 보는 바와 같은 SRF black 充填配合物에 對해서만 紹介한다. 表 1과 表 2의 配合物을 射出成形 했을 때의 射出壓과 射出에 要하는 時間의 關係를 보면 各各 그림 2, 그림 3과 같다.



註: Filler : 40phr Shot 量 : 60ml
 Nozzle 徑 : 5/64" Barrel 溫度 : 93°C
 그림 2. 鹽素化 Butyl 配合物의 Flow 特性
 [射出壓과 射出時間의 關係]



註: SRF black : 40phr
 Shot 量 : 60ml
 Nozzle 徑 : 5/64"
 Barrel 溫度 : 93°C

그림 3. 鹽素化 Butyl 配合物의 Flow 特性
 [Elastomer 間의 比較]

그림 2와 같이 鹽素化부틸고무 配合物에서는 射出壓의 增加에 따라 射出時間이 短縮되지만 高壓側에서는 充填劑를 變量한 配合物의 影響은 적다. 물론 高壓으로 射出할때는 時間이 短縮되지만 scorch 를 이르킬 要

因도 된다. 射出成形 加質에는 英國의 Edgwick type 45-SR(Recipro 式)을 使用하여 한 것이다.

鹽素化부틸고무와 다른 elastomer 를 比較하면 그림 3 과 같이 같은 mooney viscosity 를 가진 IR 과 NR 을 比較하면 그 舉動이 달라서 IR 쪽이 射出이 容易하다. 또 CR 이나 SBR 은 射出壓을 낮게하면 射出時間이 길게되고 射出이 곤란하여 진다. 鹽素化부틸고무는 高무우니粘度(ML : 89)를 나타냄에도 불구하고 그림 3 에서는 6 種의 elastomer 中에서 中間에 位置하며 全壓力을 通해서 balance 가 맞는 舉動을 나타낸다. 勿論 Filler 에 依한 各 elastomer 의 舉動은 若干의 차이가 있으나 IR 은 射出이 容易하고 SBR 은 高壓일때는 容易하나 壓力을 낮추면 곤란하게 된다. 鹽素化부틸고무는 IR 처럼 射出이 容易하며 일반 부틸고무는 壓力을 낮추면 射出時間이 길어지지만 IR 과 類似한 舉動을 나타낸다. CR 은 全壓力을 通해서 Filler 를 바꾸어도 射出이 곤란하다.

NR, IR, Butyl 고무 및 鹽素化부틸고무처럼 灣曲形의 Curve 는 特別히 複雜한 runner system 일때에는 가장 적합하다.

stock 이 射出될때 nozzle 이나 runner 를 通過할 때의 share rate 는 screw 에서 받을 때와 比較하면 매우 커서 10,000sec⁻¹ 쯤이며 그 때의 stock 의 發熱도 커서 40~50°C 정도이다. 그림 4 에는 그림 2 에서 했을 때의 stock 의 發熱狀態를 나타낸 것이고 또 그림 5 는 그림 3 에서 했을 때의 發熱狀態를 나타낸 것으로서 elastomer 들을 比較한 것이다. 鹽素化부틸고무는 高壓에서의 發熱이 다른 elastomer 에 比해서 약간 높다.

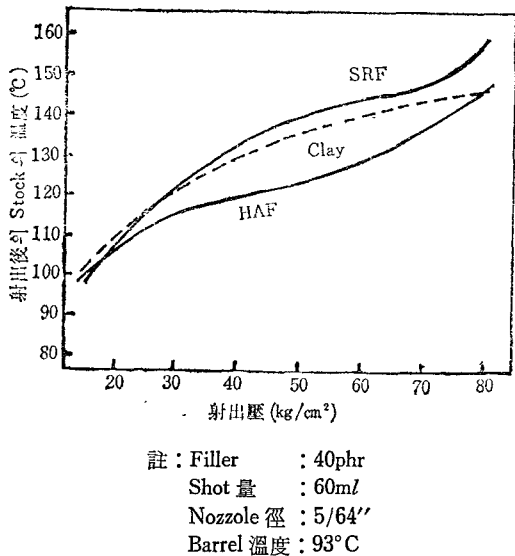


그림 4. 鹽素化 Butyl 配合物の Flow 特性 [Stock 의 發熱]

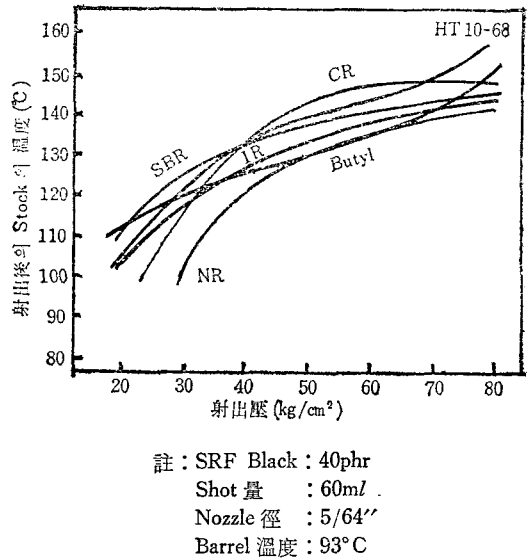


그림 5. 鹽素化 Butyl 配合物の Flow 特性 [Elastomer 間의 比較]

一般的으로 Barrel 溫度 80~120°C에서 射出成形 하는 일이 많다. Barrel 溫度를 올리므로서 Stock 의 粘度는 떨어지고 흐름이 좋아지기 때문에 射出時間을 단축할 수 있다. 反面 溫度를 낮추는 것은 Scorch 를 일으킬 原因이 되기 때문에 Scorch 되기 쉬운 配合物에는 不適合하다. 그림 6 은 SRF black 40phr 을 充塊한 配合物 6 種의 elastomer 의 舉動을 나타낸 것이다.

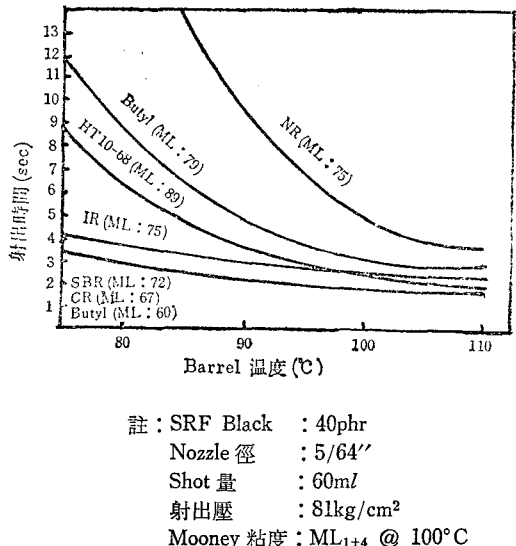


그림 6. 鹽素化 Butyl 配合物の Flow 特性 [Barrel 溫度와 射出時間의 關係]

射出壓을 一定(81 kg/cm²)하게 하고 Barrel 溫度를 77°C에서 110°C까지 上昇시키면 NR 이 Barrel 溫度變

화에 대해서 가장 射出時間이 단축되고 butyl 고무, 鹽素化 butyl 고무의 順으로 效果가 있으나 CR, SBR, IR 이나 低무우니粘度的 butyl 고무(ML:60)에는 效果가 없다. 따라서 flow 特性을 改善하기 위한 手段으로서는 stock의 粘度를 낮추기 위하여 Barrel 溫度를 올리는 것은 어떤 경우에는 效果가 있다.

또 一般的인 고무用 押出機의 L/D는 3~8인데 비하여 射出成形 加黃機用 押出機는 約 12種度인 것이 많고 plastic의 18인 것의 中間에 位置한다. 勿論 L/D의 값은 可塑化 能力에 關係된다.

Stock의 供給은 Strip 或은 pellet(주사위形, 板形, 均一粒狀, 不定形)로 하는데 一定한 溫度에서 均一한 量을 供給하는 것이 重要하다. butyl 고무 일때는 strip으로 供給하는 것이 좋으나 pellet化 했을때 screw의 길이, pitch 或은 pellet의 形狀에 따라서는 strip 狀 일때와 同等 或은 그 以上の 可塑化力을 얻을 수 있다.

其他 flow 特性에 對해서는 射出機 先端의 nozzle 徑을 들수 있는바 徑이 큰것은 흐름이 좋고 發熱도 적지만 barrel 溫度 依存이 크다.

2) 加黃特性

그림 1에서 보는 바와 같이 射出成形 加黃 일때의 加黃은 射出이 開始되는 時點부터 始作된다. 이는 120°C 前後로 豫熱된 stock이 200°C 附近으로 維持된 金型으로 10,000sec⁻¹ 정도의 share를 받으면서 急速히 흘러 들어가기 때문이다. press 加黃과는 加黃時間이 다르며 따라서 加黃時間을 正確히 設定하지 않으면 over cure에 依하여 加黃이 잘 못되는 原因이 된다.

鹽素化 butyl 고무는 다음에 記述하는 바와 같이 加黃時間을 延長했을 때 適正加黃을 시킬수 있는 抵抗性을 가지고 있다. 鹽素化 butyl 고무를 射出成形 加黃을 할때는 mold 溫度를 190~230°C로 하고 加黃時間을 15~18秒 정도로 設定하는 것이 바람직 하다.

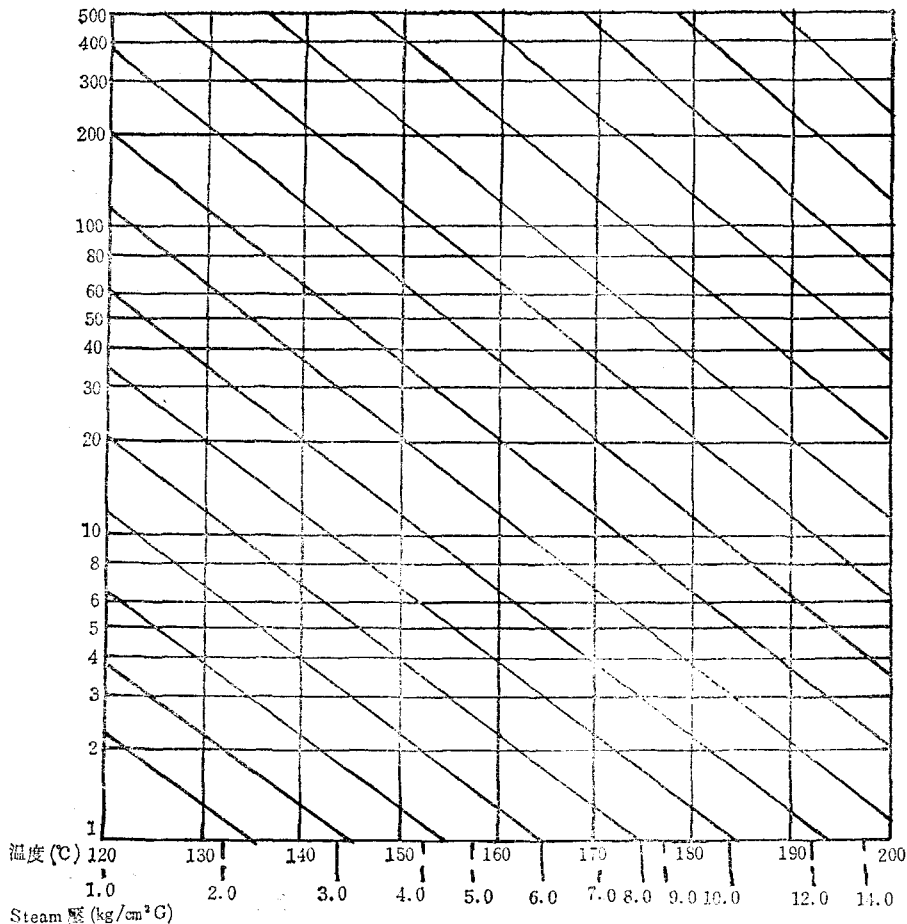


그림 7. 等價加黃溫度時間 Diagram

加黃時間은 製品의 치수나 要求되는 性質에 따라서 決定되며 適正加黃時間은 實驗室의 手段으로 決定하는 수가 많다. 鹽素化 butyl 고무나 butyl 고무는 加黃溫度를 10°C 높이면 그 等價 加黃溫度는 1.78의 平均 加黃係數에 依해서 그 時間을 短縮시킬 수 있다. 그림 7은 等價 加黃溫度 時間의 diaphragm을 나타낸 것이다. 勿論 配合物의 熱傳導係數等으로 약간의 차이는 있으므로 留意할 必要가 있다.

一般의 射出成形 加黃과 壓縮成形 加黃은 약간의 物性差異가 있다. 그림 8, 9, 10은 表 1에서 보는 HAF, SRF, 燒成 Clay에 對해서 各各의 press 加黃과 射出成形 加黃 했을때의 物性差나 加黃이 잘못되는 現象을 나타낸 것이다. 射出成形 加黃溫度는 182°C, 193°C,

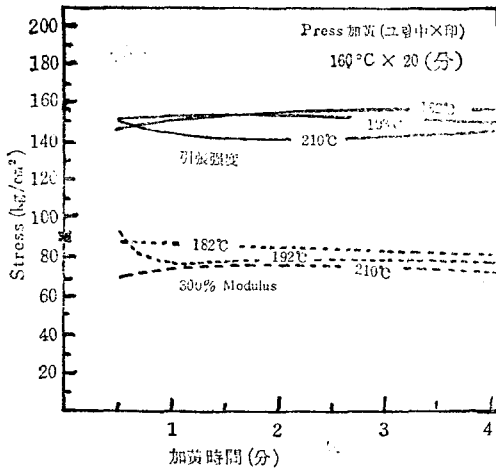


그림 8. 射出成形 加黃에 依한 物性 [HAF Black 配合]

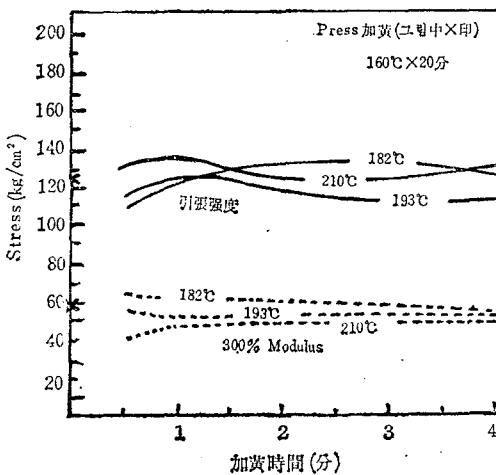


그림 9. 射出成形 加黃에 依한 物性 [SRF Black 配合]

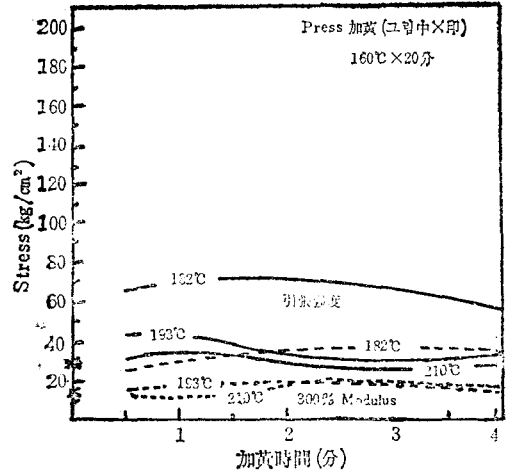
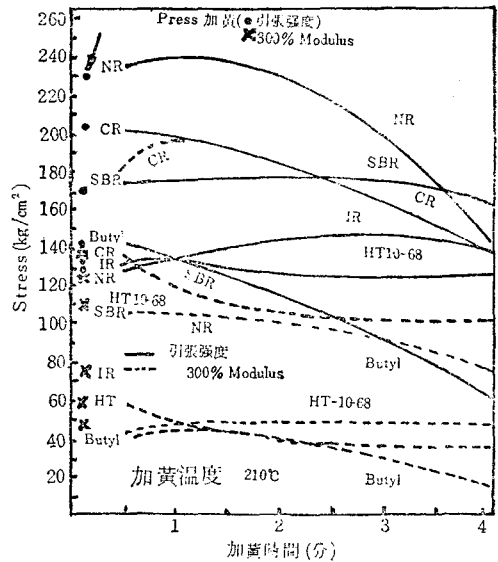


그림 10. 射出成形 加黃에 依한 物性 [黃加 Clay ..]

210°C의 3點으로 하고 各各 加黃時間을 30秒에서 4分 까지에 對하여 하였으나 이들 그림에서 鹽素化 butyl 配合物은 射出成形 加黃 했을때 press 加黃에 比해서 引張強度가 약간 높고 또 300% modulus는 낮게 얻어진다.



註: NR 160°C × 15'
 IR 160°C × 15'
 SBR 160°C × 15'
 HT 10-68 160°C × 20'
 CR 160°C × 30'
 Butyl 160°C × 30'

그림 11. 射出成形 加黃에 依한 物性 [Elastomer 間의 比較 (SRF 40phr 配合)]

또 加黃時間의 延長에 수반하여 高溫에서는 鹽素化 butyl 고무에서도 약간 좋지 않은 加黃이 나타나고 있으나 그 比率이 적고 安定性이 있으며 燒成 Clay 를 사용하였을 때에는 매우 좋은 物性이 얻어지고 있다. 그림 11은 表 2에서 보는 SRF black 40phr 充填한 配合物의 경우에 對해서 나타낸 것이다.

鹽素化 butyl 고무에 比해서 butyl 고무가 좋지 않은 加黃狀態를 나타내고 있는 原因은 加黃溫度가 높은데다가 多黃 配合이기 때문이므로 黃量을 1.0phr 정도로 하는 것이 바람직 하다.

2. 鹽素化 Butyl 고무의 射出成形 配合

鹽素化 butyl 고무를 射出成形 할때 特別한 配慮를 할 必要는 없으나 高溫 短時間 加黃을 하는 것이므로 stock 이 여러가지 熱履歷을 받기 때문에 scorch 되기 쉬운 條件下에 있으므로 留意하지 않으면 안된다. 一般的으로 scorch time 은 120°C에서 T_5 가 10分 以上 또는 104°C에서 30分 以上으로 여겨지지만 前記한 바와 같이 stock 이 받는 share rate가 10.000sec⁻¹과 mooney 粘度計에서 scorch time을 測定할 때의 share rate는 다르기 때문에 반드시 scorch time이 10分 以上 (T_5 , 120°C)이던 充分하다고 할 수는 없다.

鹽素化 butyl 고무의 高溫加黃을 할때의 加黃系를 보면 表 3과 같다.

表 3. 鹽素化 Butyl 고무 射出成形 加黃用 加黃系

配 合	1	2	3	4
Zinc oxide	5	5	5	5
Accelerator NA-22(22)	1.5	—	—	—
“ MBT(M)	—	0.5	—	—
“ DPTTS(TRA)	—	1.5	—	—
“ ZDBDC(BZ)	—	—	2.0	—
“ CBS(CZ)	—	—	0.2	—
“ ZEDC(EZ)	—	—	—	1.25
“ MBTS(DM)	—	—	—	0.5
Magnesiumoxide(Ktype)	—	—	0.25	—

어느 것이나 亞鉛華 加黃系이며 耐熱性이 우수하고 壓縮永久歪도 낮으며 加黃促進劑는 FDA에서 認定되고 있는 것이다. scorch time을 延長하기 위하여 MBTS(DM)나 酸化마그네슘을 添加하는 것도 效果가 있다.

그러나 酸化마그네슘의 添加는 壓縮永久歪를 나쁘게 하므로 될수 있는대로 少量을 使用하는 것이 바람직하다.

Mold에서 加黃한 다음 製品을 꺼내기 쉽게 하기 위하여 mold를 硬質크롬鍍金을 하는것이 좋으며 加黃後에는 微量의 汚染도 남기지 않기 때문에 scorch發生의 防止도 된다. 한便 配合物中에 滑劑를 添加하는 일이

많이 이루어지고 있으며 鹽素化 butyl 고무 配合物에는 아래의 것들이 效果가 있다.

Paraffin wax : 1~7phr

Stearic acid : 1~2phr

Zinc Stearate : 1~5phr

Methyl hydroxy stearate(paricin-1) : 2~5phr

低分子量 polyethylene(A.C. polyethylene) : 2~20phr

이들을 混練中에 添加할때 混練溫度가 낮고 充分한 分散이 안되었을때 耐熱性이나 耐 ozone 性を 나쁘게 하거나 表面狀態를 惡化시킬 수 있는 原因이 되므로 混練條件, 製品의 用途, 使用量等을 감안하여 適切한 滑劑를 使用할 必要가 있다.

또 高溫 短時間 加黃을 하기 때문에 充填劑는 充分히 乾燥된 것으로서 熱安定性이 좋은 것을 選擇할 必要가 있으며 mineral filler는 간혹 少量의 水分을 含有하고 있어서 mold內에서 水蒸氣化하여 製品을 sponge化하는 일이 있다. 마찬가지로 低分子量의 可塑劑는 熱分解를 일으키기 쉬우므로 沸點이 매우 낮은 것은 混入을 避할 必要가 있다.

3. 應用例

鹽素化 butyl 고무가 갖는 優秀한 性能은 射出成形 加黃으로서 많은 型 成形品 分野가 열려 많이 利用되고 있다. 여기에서는 多目的用 白色配合例를 表 4에 또 黃色配合例를 表 5에 列學한다. 表 6의 配合例는 유우립을 中心으로 하여 鐵, 콘크리트, 鹽化비닐의 pipe joint seal 或은 gasket에 使用되고 있는 配合예이고 表 7은 電氣部品の 一例를 紹介한 것이다.

表 4. 鹽素化 Butyl 射出成形 白色配合

配 合	1
Chlorobutyl HT 10-66	100
Magnesium oxide (D type)	2
Hi-Sil 215	30
Paraffin Wax	2
Paricin-1	2.5
Zinc oxide	5
Accelerator NA-22	1.5
Mooney viscosity, ML ₁₊₈ @ 100°C	90
加黃物物性(press 加黃, 204°C×90 sec.)	
Hardness(shore A)	52
300% Modulus(kg/cm ²)	38
Tensile strength(kg/cm ²)	120
Elongation (%)	660

表 5. 鹽素化 Butyl 射出成形 黑色配合

配 合	1
Chlorobutyl HT 10-68	100
Magnesium oxide(K type)	2.0
Mistran Vapor talc	50
Carbon black HAF-LS	25
Whitex Clay	25
Paraffin Wax(M.P. 68°C)	2
Zinc stearate	2

Zinc oxide	4
Stearic acid	1
Accelerator MBTS(DM)	1
" TMTDS(TMT)	1
Mooney Viscosity. ML _{1+g} . @ 100°C	60
加黃物物性 (press 加黃 199°C×90 sec)	
Hardness(shore A)	61
300% Modulus(kg/cm ²)	33
Tensile strength(kg/cm ²)	88
Elongation(%)	600

表 6. Pipe joint "O" ring 配合

配 合	1	2		
Chlorobutyl 10-68	100	100		
Carbonblack MT	50	60		
" HAF	50	60		
Flexon 845 oil	25	25		
Magnesium oxide(K type)	0.25	0.25		
Zinc oxide	5	5		
Accelerator ZDBDC(BZ)	2	2		
" CBS(CZ)	0.2	0.2		
加黃方法	Mold	射出成形	Mold	射出成形
加黃條件	160°C×30 min	200°C×40 sec	160°C×30 min	200°C×40 sec
加黃物 物性				
Hardness	46	—	56	—
300% Modulus(kg/cm ²)	110	71	—	77
Tensile strength(kg/cm ²)	115	92	105	89
Elongation(%)	320	385	270	355
Compression Set(B type) (%)				
25%, 20°C×72 hrs	9.1	—	7.5	—
25%, 70°C×24 "	8.8	—	9.2	—
25%, 125°C×24 "	16.5	—	18.7	—
40%, 100°C×24 "	12.6	—	13.4	—

表 7. 家庭用 Wattmeter spacer 配合

配 合	1	2
Chlorobutyl HT 10-68	100	100
Carbon black HAF-LS	25	25
Mistran Vapor talc	50	50
Whitex	25	25
Paraffin Wax(M.P. 68°C)	5	5
Stearic acid	2	2
Zinc oxide	3	3
Accelerator MBTS	2	1
Zinc stearate	5	5
Accelerator DETU	2	—
" TMTDS	1	—
" TUADS	—	1

射出成形條件

射 出 壓(kg/cm ²)	42~80
射 出 時 間(sec)	5
維 持 壓(kg/cm ²)	37~56
維 持 時 間(sec)	5~10
Mold 溫 度(°C)	175~204
加 黃 時 間(sec)	45~60

Ⅲ. 押出製品

押出機는 고무加工 機械中에서는 가장 一般의인 하 나로서 同一形狀品の 豫備成形에 適合하며 또한 長尺 寸수의 連續成形에 가장 적합하다.

工業用品의 押出製品中에서 가장 많이 生産되고 있

는 것은 주로 호오스를 들수 있으며 그 외에 고무管, 建築用, door seal 用 gasket packing 類 등이 있으나 대개 押出한 다음 加黃을 하게 된다.

Butyl 고무나 鹽素化 butyl 고무는 옛날부터 自動車나 自轉車의 inner tube 의 原料고무로서 그 우수한 氣體不透過性이나 耐熱성을 살린 用途로서 使用되고 그 配合設計나 加工성은 比較用 一般化 되고 있으나 工業用品 分野에 있어서는 製品의 種類도 많고 要求되는 特性도 다르므로 製品에 適合한 配合이나 加黃技術이 必要하

게 된다.

鹽素化 butyl 고무는 butyl 고무에 比해서 加黃速度가 빠르므로 連續加黃에는 適合하다. 여기서는 押出製品 中에서 호오스 以外의 用途에 對해서 基礎와 應用例에 關하여 記述하고자 한다.

1. 鹽素化 Butyl 고무의 押出基礎

鹽素化 butyl 고무는 black 일때 20phr 以上, mineral filler 일때 30phr 以上 充填하므로써 一般의 押出成

表 8. Carbon Black 을 配合한 鹽素化 Butyl 고무의 押出特性

配 合	1	2	3	4	5	6	7
Chlorobutyl HT 10-66	100	100	100	100	100	100	100
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1
Antioxidant 2246	1	1	1	1	1	1	1
Magnesium oxide	1	1	1	1	1	1	1
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5
Accelerator TMTDS	1	1	1	1	1	1	1
" MBTS	1	1	1	1	1	1	1
Carbon black MPC	90	—	—	—	—	—	—
" HAF	—	45	90	—	—	—	—
" FEF	—	—	—	45	90	—	—
" SRF	—	—	—	—	—	45	90
Garvey Die 指數	3,434	3,333	4,444	3,233	4,444	2,122	3,344
Mooney 粘度 @ 100°C ML ₁₊₄	134	83	153	81	119	73	95
加黃物物性(153°C×30分)							
硬 度(shore A)	83	68	92	63	85	55	76
引張強度(kg/cm ²)	178	165	118	112	115	80	95

表 9. Mineral Filler 配合 鹽素化 Butyl 고무의 押出特性

配 合	1	2	3	4	5	6	7
Chlorobutyl HT 10-66	100	100	100	100	100	100	100
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1
Antioxidant 2246	1	1	1	1	1	1	1
Magnesium oxide	1	1	1	1	1	1	1
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5
Accelerator TMTDS	1	1	1	1	1	1	1
" MBTS	1	1	1	1	1	1	1
Whitex clay	90	170	—	—	—	—	—
Supulex clay	—	—	90	130	—	—	—
Hi-Sil 233	—	—	—	—	25	50	—
Mistron Vapor talc	—	—	—	—	—	—	90
Garvey Die 指數	3,233	4,443	2,333	3,434	3,334	4,444	3,222
Mooney 粘度, @ 100°C, ML ₁₊₄	79	97	63	66	92	143	66
加黃物物性(@ 153°C×30分)							
硬 度(shore A)	53	80	54	55	45	68	58
引張強度(kg/cm ²)	56	32	103	64	120	125	120

에서 원활하게 押出할 수 있다.

一般的으로 押出特性의 評價를 할 때 garvey die 를 使用하여 押出物의 收縮, 氣泡의 程度, etch 部分의 形狀, 表面의 平滑度, corner 部의 形狀等에 對해서 實驗 할 때가 많다. 表 8 및 表 9 는 black 과 mineral filler의 變量效果를 garvey die 에 依한 指數로 評價한 것을 나타낸 것이다.

鹽素化 butyl 고무에는 carbon black 으로서는 HAF, SAF, FEF 등이 押出特性이 우수하고 SRF, MPC 는 充填量이 많을때 좋은 特性을 나타낸다. 한便 mineral filler 로서는 Clay, silica 등이 좋고 탈크나 탄산칼슘일때는 高 充填 또는 process oil 을 添加하드로서 良好한 押出特性을 얻을 수 있다. 따라서 配合設計 或은 押出機의 die 의 設計에 따라서는 加工時性和 特性의 balance 를 考慮할 必要가 있다. 또 押出特性은 押出機의 溫度條件이나 供給하는 stock 의 形狀 그리고 溫度에 따라서 左右되는데 stock 은 70~80°C 에서 連續的으로 均一하게 供給하고 押出機의 溫度條件을 다음과 같이 設定하는 것이 좋다.

die : 104~127°C

Barrel : 77~93°C

Screw : 冷却

表 10 은 3A banbury 를 利用한 工場生産 일때의 混練條件과 押出條件을 나타낸 것으로서 banbury 混練에 있어서는 SBR, NR 일때에 比하여 batch factor 를 1.1~1.2 程度로 設定하는 것이 가장 좋은 分散性을 보인다 또 second pass 에 있어서는 0.8 程度가 많이 利用되고 있으며 너무 크게 하던 發熱에 依한 scorch 를 生成하므로 115°C 以下에서 dump out 하는 것이 좋다.

表 10. Gasket 配合物의 工場生産 例

配 合	1
Chlorobutyl HT 10-66	100
HAF black	65
FEF black	15
Paraffin Wax	5
Stearic acid	1
Antioxidant 2246	1
低分子量 폴리에틸렌	2
亞鉛華	5
Accelerator TMTDS	1
MBTS	1

混練條件(3A Banbury mixer 使用)

0 分 : Polymer, 低分子量 polyethylene, 1/2 black, 老化防止劑

1 分 : 1/2 black, Stearic acid

3 分 : Paraffin wax(115°C 以上에서)

5 分 : Cleaning

6 分 : dump out(150~165°C)

Second pass(3A Banbury mixer 使用)

0 分 : 1/2 masterbatch, 亞鉛華

1 分 : 促進劑, 1/2 master batch

2 分 : Cleaning

3 分 : dump out(115°C 以下)

Sheet out 條件

앞로오루 溫度 : 55~65°C

뒤로오루 溫度 : 65~75°C

熱入로오루 條件

앞로오루 溫度 : 65~75°C

뒤로오루 條件 : 75~90°C

押出條件

Barrel 溫度 : 105~115°C

Screw 溫度 : 90~105°C

Die 溫度 : 110~120°C

加黃物의 特性(@ 160°C×20 分)

硬 度(Shore A) : 75

引張強度(kg/cm²) : 124

伸 張 率(%) : 250

2. 鹽素化 Butyl 고무의 押出製品 配合設計

鹽素化 butyl 고무의 配合設計를 할때의 特別한 注意는 없으나 目的에 適合한 特性和 押出特性의 balance 가 되어 있어야하며 또한 押出成形後 open steam 加黃을 할때 溶出하기 쉬운 促進劑나 吸水性인 充填劑를 使用하는 것은 留意할 必要가 있다.

대개의 경우 加工性和 物性의 balance 를 改良하기 위하여 充填劑를 blend 하여 使用한다. 表 11 에는 多目的用 黑色 押出製品 配合例를 그리고 表 12 에는 白色 押出製品 配合例를 나타낸 것이다.

表 11. 多目的用 鹽素化부틸고무 黑色 押出 配合

Chlorobutyl HT 10-66	100
FEF black	15
HAF black	65
Stearic acid	1.0
Paraffin wax	5.0
低分子量 폴리에틸렌	2.0
老化防止劑 2246	1.0
酸化마그네슘	0.25
亞鉛華	5.0
加黃促進劑 TMTDS	1.0
“ MBTS	1.0

Mooney scorch time @ 132°C

3pt 上昇 分

7

Garvey die 指數	16
加黃物 物性(@ 160°C×30min)	
硬度(Shore A)	74
引張強度(kg/cm ²)	120
伸張率(%)	300
耐熱老化試驗(@ 100°C×70hrs)	
硬度變化 pt	-1
引張強度 殘留率(%)	96
伸張率 殘留率(%)	90
壓縮永久歪(B type)	
@ 70°C×22hrs(%)	13
@ 100°C×70hrs(%)	28

硬度(Shore A)	75	75
300% Modulus(kg/cm ²)	31	35
引張強度(kg/cm ²)	93	102
伸張率(%)	790	780
壓縮永久歪(B type)		
@ 70°C×22hrs(%)	64	52

表 12. 多目的用 鹽素化부틸고무 白色 押出 配合

Chlorobutyl HT 10-66	100
Hi-Sil 233	45
Zeolex 23	20
酸化티탄(ALO)	30
酸化마그네슘	2.0
스테아르酸	1.0
Parisin-1	2.0
KP-140	1.0
Paraffin wax	2.0
Zinc oxide	5.0
Accelerator NA-22	2.0
" MBTS	1.0

Mooney scorch time @ 132°C	
3pt 上昇 分	18
Garvey die 指數	14
加黃物 物性(@ 160°C)	20分 30分

粒子徑이 작은 carbon black 은 押出作業中 發熱이 크고 scorch 를 일으키는 原因이 되는 대신에 押出面이 平滑하므로 粒子徑이 큰 thermal 이나 furnace black 과 混用하던 balance 가 맞는 配合物을 얻을 수 있다. furnace black 은 channel black(現在는 Intotex CB 만이 生産되고 있음) 보다도 押出特性이 좋고 그 가운데에서도 FEF 는 物性과의 均衡이 잡혀져 있다. 한便 mineral filler 를 많이 充填하면 充填劑의 酸性度 때문에 scorch time 이 짧아지는 反面 押出面이 平滑하게 된다. silica 나 hard clay 의 發熱은 一般的으로 carbon black 일때 보다 적으나 scorch time 을 延長시키는데는 酸化마그네슘의 添加가 效果의이다. mineral filler 의 配合에서 roll 粘着性이 일어날때 탈크와 含水珪酸을 blend 하거나 스테아르酸亞鉛等の 滑劑를 加하면 改良된다.

押出後의 成形成品은 連續加黃 或은 적당한 길이로 切斷하여 釜에서 加黃하는데 直接蒸氣와 接觸하였을때 促進劑의 溶出이나 吸水等이 있어 mold 加黃에 比하여 壓縮永久歪가 나빠지는 傾向이 있으므로 LEDATE (DMDC 의 鉛鹽)를 使用하면 Scorch 特性이 좋고 mold 加黃 할때와 壓縮永久歪의 差異가 적은 配合物을 얻을 수가 있으며 使用量은 Carbon black 配合일때 亞鉛華 5phr, LEDATE 2phr 이 一般的이다. 또 押出特性을 改良할때나 高硬度 製品일때 充填劑를 많이 使用하고 있

表 13. 鹽素化 Butyl 配合物의 加黃系(Steam 加黃)

配 合	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Zinc oxide	5	5	5	5	—	5	5	5	5	5	5	5
TMTDS	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MBTS	1	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	2
NA-22	—	—	1.5	—	2	—	—	—	—	—	—	—
Permalux	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
DPG	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Sulfur	—	—	—	1	—	—	—	2	0.75	0.375	—	—
MgO	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PbO	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
ZMBT	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
MBT	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—	—	—
DETU	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—
ZDEDC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—
LEDATE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
SP-1055	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4

는데 이럴때 充填劑에 促進劑가 吸着되어 充分히 效果를 發揮하지 못하는 경우가 있으므로 留意할 必要가 있다. 表 13은 Steam 加黃 할때의 加黃系를 나타낸 것이다.

3. 鹽素化 Butyl 고무의 押出製品에의 應用

鹽素化 butyl 고무의 押出製品은 그 우수한 諸特性 때문에 建築, 自動車用의 창틀, 호스등 耐候性, 耐熱性이 要求되는 分野에 널리 使用되고 또 近年 高層建築의 發達에 수반하여 鹽素化 butyl 고무가 창틀용 gasket 에 많이 使用되고 있다.

1) 建築用 Gasket 에의 應用

表 14는 英國의 建築用 gasket 의 規格인 UK-181 에 合格하는 配合를 나타낸 것이다. 여기에서 使用하고 있는 加黃系는 樹脂加黃과 亞鉛華加黃(ZnO/MBTS) 인데 양쪽 모두 耐熱, 耐 Ozone 性이 우수하고 壓縮永久歪가 작다.

建築用 gasket 은 샷시와 유리를 固定하고 同時에 氣密性을 가져야 하므로 그 形狀이 복잡한 것이 많으나

表 14. 建築用 Gasket 配合例

配 合	1	2	UK181 規 格
Chlorobutyl HT 10-66	100	100	
HAF black	75	75	
FEF black	20	20	
paraffin wax	5	5	
低分子量 폴리에틸렌 (AC 617)	2	2	
스테아르산	1	1	
酸化마그네슘	1	1	
Sunproof super	3	3	
Flexzone 765 oil	2	2	
Nonox WSP	1	1	
Ni DBDC	1	1	
MBTS	2	0.5	
Zinc oxide	5	5	
SP. 1055 樹脂	4	—	

加黃物 物性(@ 160°C×20分)

硬度(°BS)	83	81	85±5
引張強度(kg/cm ²)	117	95	70以上
伸張率(%)	280	270	250 "
壓縮永久歪(%)	30	28	30以下

耐熱老化性(@ 100°C×72hrs)

硬度變化, pt	+3	+3	±5°BS
引張強度殘留率(%)	100	110	75以上
伸張率殘留率(%)	77	94	75 "

耐 ozone 性(20% 伸張)

100pphm × @37°C×96hrs	龜裂無	龜裂無	龜裂無
-----------------------	-----	-----	-----

대개의 경우 Y字形 或은 H字形으로 되어 있고 유리 裝填後의 固定 때문에 fastener 를 使用한다. fastener 는

表 15. 建築用 Gasket 및 Fastener 配合例

配 合	Body 配合		Fastener 配合	
	1	2	3	4
Chlorobutyl HT-66	100	100	100	100
HAF black	65	65	70	70
FEF black	15	15	25	25
스테아르산	1	1	1	1
Paraffin wax	5	5	5	5
低分子量 폴리에틸렌	2	2	2	2
Antioxidant 2246	1	1	1	1
酸化마그네슘	—	—	—	0.50
亞鉛華	5	5	5	5
TMTDS	1.0	1.0	1.0	1.0
MBTS	2.0	1.0	1.5	1.0

Mooney scorch time @ 132°C

3pt 上昇(分)	6	5	6	10
-----------	---	---	---	----

Garvey die 指數 4.444 4.444 4.444 4.444

加黃物 物性(160°C×30分)

硬度(shore A)	76	75	83	82
引張強度(kg/cm ²)	123	124	105	104
伸張率(%)	290	250	270	240

耐熱老化性(@ 100°C×70hrs)

硬度變化, pt	+3	+4	-1	-2
引張強度殘留率(%)	105	98	92	97
伸張率殘留率(%)	83	84	74	83

壓縮永久歪(B type)

@ 70°C×22hrs	23	18	25	15
--------------	----	----	----	----

表 16. 建築用 Gasket 配合

配 合	Body	Fastener
Chlorobutyl HT 10-66	100	100
FEF black	15	15
HAF black	35	35
CRF black	30	45
Magnesium oxide(K type)	1	1
Paraffin wax(68°C cm.p)	5	5
Sunolite 127 wax	3	3
Stearic acid	1	1
Flexzone 765 oil	3	3
Antioxidant NBC	1	1
" Agerite Statite	1	1
Zinc oxide	5	5
Accelerator MBTS	2	2
" SP-1055	4	4

Mooney scorch time @ 132°C

3pt 上昇, (分)	15	13
加黃物 物性(@ 160°C×30分)		
硬度(shore A)	75	82
100% modulus(kg/cm ²)	45	53
引張強度(kg/cm ²)	148	132
伸張率(%)	300	270

壓縮永久歪(B tyde)

@ 70°C×22hrs(%)	14	13
@ 100°C×22hrs(%)	16	20
@ 100°C×70hrs(%)	32	33

耐熱老化性(@ 100°C×70hrs)

硬度變化, pt	+6	+4
引張強度殘留率(%)	99.5	99.2
伸張率殘留率(%)	86.7	87.0

耐 ozone 性(100pphm×20% 伸張×@ 38°C)

ASTM# 龜裂될때까지의 時間	龜裂無	龜裂無
(試驗은 900時間에서 中止)		

耐水性(@ 100°C×70hrs)

體積變化(%)	+8.8	+7.0
---------	------	------

gasket body 보다 硬度가 높은 것이 使用된다. 表 15 는 建築用 gasket 과 fastener 의 配合例를 나타낸 것인데 어 느것이나 garvey die 指數가 16 인 것으로서 物性과 共히 押出特性이 우수한 配合이다.

또 表 16 은 耐 ozone 性を 改良한 配合例를 나타낸 것이며 이 配合物은 gasket 뿐만 아니라 耐壓縮永久歪 나 耐水性이 우수하고 O-ring, boots 類等에의 應用도 할 수 있는 一般性を 가진 配合이다.

2) Door Gasket 에의 應用

表 17. 淡色 Door 配合例

配 合	1	2
Chloro butyl HT 10-66	100	100
Magnesium oxide(D type)	2	2
Amberol ST 137×resin	3	3
Stearic acid	1	1
Hi-Sil 233	30	30
Laminar	30	30
Whitetex Clay	—	50
Titanium dioxide(ALD)	10	10
Flexzone 765 oil	10	10
Vaseline	3	3
Paraffin Wax(57° cm. p.)	3	3
Paricin-1	5	5
Zinc oxide	5	5
DETU	4	4
Spider sulfur	0.75	0.75

Mooney 粘度×@ 100°C

ML ₁₊₄	33	37
-------------------	----	----

加黃物 物性(@ 160°C×20分)

硬度(Shore A)	40	45
300% modulus(kg/cm ²)	23	19
引張強度(kg/cm ²)	127	98
伸張率(%)	700	710

耐熱老化性(@ 100°C×7hrs)

硬度變化, pt	+15	+16
引張強度殘留率(%)	68	81
伸張率殘留率(%)	61	68

壓縮永久歪(B type)

@ 70°C×22hrs(%)	15	22
-----------------	----	----

耐洗劑性(浸漬條件: 88°C×7日間) 0.1% Tide 使用

硬度變化, pt	-2	+2
引張強度殘留率(%)	66	86
伸張率殘留率(%)	86	89
容積膨潤(%)	-125	+24

耐洗劑性(浸漬條件: 88°C×7日間) 高濃度 Clorox 使用

硬度變化, pt	+9	+15
引張強度殘留率(%)	94	96
伸張率殘留率(%)	92	83
容積膨潤(%)	+7	+6

表 17 은 淡色 door gasket 配合例를 나타낸 것이며 이 配合은 DETE(diethyl thio urea) 加黃으로서 加黃速度가 빠르고 加黃物은 Snappy 한 것으로서 耐壓縮永久歪가 우수하고 @ 70°C×22hrs 의 條件下에서는 15% 라는 淡色配合에 있기쉬운 高壓縮永久歪로 改善한 것이며 耐水性, 耐洗劑性이 좋음과 同時에 配合物에 paricin-1(methyl hydroxy stearate)을 5phr 添加하므로써 物性에 영향을 주는 일이 없이 押出特性을 改良한 것이기 때문에 押出이 쉽게 되므로 主로 食器洗淨 乾燥機의 gasket 에 가장 적합하다.

3) 其他 Gasket 에의 應用

Gasket 은 長時間에 걸쳐 가혹한 條件에서 ozone, 日光, 물, 蒸氣, 溫度變化에 견디어야하며 耐熱性, 耐候性, 壓縮永久歪 變化가 커다란 物性上的의 要因이 된다. 表 18 은 @ 93°C×70hrs 에서 壓縮永久歪가 9~10%, @ 121°C×70hrs 에서도 20%라는 우수한 配合例를 나타낸 것이다.

鹽素化 butyl 고무의 dithiocarbamate 系에 依한 亞鉛華加黃은 耐壓縮永久歪가 우수하고 改良樹脂加黃일때 보다 表 18 의 配合系에서는 우수한 NR, SBR, CR 의 耐熱配合을 使用하여 同時에 比較試驗을 한 結果 121°C의 條件下에서는 28 日째의 引張試驗이 안될 程度까지 熱老化를 받고 있었다. 鹽素化 butyl 고무의 配合은 121°C

表 18-1. 耐熱 Gasket 配合例(加黃系斗 壓縮永久歪의 關係)

配 合	1	2	3	4	5
加 黃 系	ZDEDC	LEDATE	Resin	ZDEDC	LEDATE
Chlorobutyl HT 10-66	100	100	100	100	100
HAF black	60	60	60	—	—
SRF black	—	—	—	60	60
Antioxidant 2246	—	—	—	1	1
" Neozone A	1	1	1	—	—
Magnesium oxide(K type)	0.375	—	—	0.375	—
Succolite oil	5	5	5	—	5
Flexzone 791 oil	—	—	—	5	—
Stearic acid	1	1	1	1	1
Zinc oxide	5	5	5	5	5
ZDEDC	1.5	—	—	1.5	—
LEDATE	—	2.0	—	—	2.0
MBTS	—	—	2.0	—	—
SP-1055 resin	—	—	4.0	—	—
Mooney viscosity @ 100°C					
ML ₁₊₄	75	91	81	43	60
Mooney scorch time @ 132°C					
3pt, 上昇, 分	6	14	7	7	16
加黃物 物性(@ 160°C×20分)					
硬度(Shore A)	66	66	71	53	51
100% Modulus(kg/cm ²)	28	34	30	14	12
300% Modulus(kg/cm ²)	140	160	110	79	83
引張強度(kg/cm ²)	150	160	150	115	110
伸張率(%)	340	300	430	480	450

表 18-2. 耐熱性과 耐壓縮永久歪의 時間에 따른 變化

配 合 加 黃 系	H A F 物 配 合									S R F 物 配 合					
	1			2			3			4			5		
	ZDEDC			LEDATE			樹 脂			ZDEDC			LEDATE		
試驗溫度, °C	73	104	121	73	104	121	73	104	121	73	104	121	73	104	121
	耐 壓 縮 歪(%)														
試驗時間															
70 時間	13	18	31	10	13	22	22	25	52	9	13	25	11	10	20
7 日 間	16	26	45	13	19	35	30	48	63	12	20	39	11	14	31
28 日 間	25	42	69	20	36	54	46	67	81	21	36	51	18	31	52
62 日 間	36	48	77	29	41	63	61	70	87	32	44	65	32	44	59
186 日 間	52	60	84	44	59	79	72	84	92	50	60	77	52	58	77
	耐 熱 性														
試驗時間															
70 時間															
H _s	+ 4	+ 4	+ 5	- 4	+ 4	+ 5	± 0	+ 4	+ 9	+ 2	+ 2	+ 2	+ 3	+ 4	+ 6
T _B	+ 2	- 6	- 5	- 1	- 4	- 8	- 1	- 6	- 9	- 1	- 3	+ 1	- 5	+ 1	- 2
E _B	- 6	- 15	- 18	- 7	- 3	- 3	- 12	- 19	- 35	- 8	- 10	- 6	- 9	- 4	- 11
7 日 間															
H _s	+ 4	+ 7	+ 8	+ 5	+ 6	+ 8	+ 4	+ 6	+ 9	+ 4	+ 2	+ 2	+ 4	+ 5	+ 8

T _B	- 2	- 6	-10	- 7	- 4	-14	- 6	- 9	-21	+ 3	- 4	- 7	± 0	± 0	-10
E _B	-15	-21	-21	-10	-10	- 7	-21	-30	-47	- 6	-17	-10	-11	-11	-18
28日間															
H _S	+ 6	+ 8	+ 6	+ 4	+ 9	+ 6	+ 4	+ 7	+ 9	+ 2	+ 4	- 1	+ 2	+ 6	+ 5
T _B	+ 3	-10	-31	- 8	-14	-47	- 6	- 9	-30	+ 1	- 7	-43	- 2	- 8	-51
E _B	-18	-24	-30	-13	-10	-13	-33	-40	-56	-19	-21	-23	-11	-13	-18
62日間															
H _S	+ 8	+11	+ 8	+ 7	+10	+ 4	+ 7	+10	+ 9	+ 2	+ 7	- 3	+ 5	+13	± 0
T _B	- 6	-17	-57	- 7	-18	-60	-10	-18	-39	± 0	- 5	-71	- 2	-14	-75
E _B	-26	-38	-41	-10	-23	- 7	-37	-51	-60	-21	-21	-38	-11	-29	-22
186日間															
H _S	+11	+ 9	+ 8	+ 9	+ 6	+ 4	+10	+ 9	+14	+ 6	- 1	- 3	+10	+ 4	- 1
T _B	-25	-28	-83	-25	-40	-88	-23	-31	-57	-24	-39	-90	-22	-38	-91
E _B	-41	-41	-47	-17	-17	-20	-51	-56	-77	-27	-25	-50	-16	-20	-33

注) H_S: Shore A 變化, pt T_B: 引張強度變化率, % E_B: 伸張率變化率, %

의 熱老化 條件下에서는 半年後에도 約 50%의 引張強度殘留率(配合 No.3 改良樹脂加黃일때)을 가지며 卓越한 耐熱老化性을 나타냈다. 表 18에서 보는 ZDEDC 또는 樹脂加黃 配合物은 open steam 加黃이 되고 또 LEDATE는 前述한 바와 같이 open steam 加黃에 適合하다.

4) Bridge Bearing Pad에의 應用

橋脚에 使用되는 pad는 氣溫衝擊에 依한 橋桁의 伸縮이나 振動을 吸收하는 역할을 하며 Europe이나 美國에서는 橋桁의 支點에 鹽素化 butyl 고무의 振動吸收特性을 살려 많이 利用되고 있다. 一般적으로 mold 加黃으로 하는 일이 많으나 輕量級 橋梁일 때는 押出後에 적당한 길이로 切斷하여 가마加黃을 한다. 表 19는 押出特性을 改良하기 위하여 dioctyl sebacate를 10phr을 添加한 配合例를 나타낸 것이다.

表 19. Bridge Bearing Pad 配合例

Chlorobutyl HT 10-66	100
Magnesium oxide	1.0
SRF black	30
MPC black	40
Stearic acid	1.0
Antioxidant 2246	1.0
Dioctylsebacate	10.0
Zinc oxide	5.0
TMTDS	1.0
MBTS	2.0
Sulfur	0.5
Mooney scorch time @ 132°C	
3pt 上昇, 分	10
Garvey die 指數	4.444
加黃物 物性(160°C×20 min)	
硬度(Shore A)	68

引張強度(kg/cm ²)	155
伸張率(%)	430
耐熱老化性(100°C×70hrs)	
硬度變化(pt)	+4
引張強度殘留率(%)	91
伸張率殘留率(%)	91
耐 ozone 性(20% 伸張)	
100pphm×48°C×100hrs	龜裂無
壓縮永久歪(B type)	
70°C×22hrs(%)	19

5) 其他 Open Steam 加黃製品에의 應用

表 20은 鹽素化 butyl 고무를 使用한 超高速 steam 加黃을 했을 때의 配合例를 나타낼 것이다.

IV. 結 言

以上에서 鹽素化 Butyl 고무의 射出成形 및 押出에 對해서 記述하였거니와 고무工業의 近代設備의 一例로서 射出成形 加黃法을 들수 있으며 이는 매우 急速히 伸張하고 있는 實情이다. 壓縮 mold 法이나 Transfer 法이나 射出成形 加黃法 등은 그들이 가진 各各의 長短點과 得失을 잘 比較 檢討한 다음 目的에 알맞도록 선택하여야 하지만 鹽素化 butyl 고무와 같이 熱安定性이 우수하고 scorch 安定性이 좋으며 加黃速度가 빠른 elastomer에는 가장 적합한 方法이라고 하겠다.

한편 鹽素化 butyl 고무 配合物을 押出할 때에 押出成形品에 空氣를 많이 含有한 “巢”의 狀態를 나타내는 일이 있으며 이는 NR이나 SBR 일때 보다 若干 많이 나타난다. 鹽素化 butyl 고무는 氣體不透過性이 우수한點 때문에 配合物에 일단 들어간 空氣를 除去한다는 것은 困難하므로 우선 配合物中에 공기가 말려 들어가지 않도록 操作하는 것이 重要的 일이며 banbury mixing을

