

Chlorosulfonated Polyethylene 에 對하여 (一)

金 駿 洙*

I. 序 言

Polyethylene의 우수한 耐候性을 유지한채 elastomer化 할 수 있다면 고무 製品의 커다란 缺點으로 대두되고 있는 耐候性이 좋은 彈性體가 얻어지지 않겠느냐 하는 豫想에 따라 많은 研究가 이루어 졌고 그 結果로서 Chlorosulfonated Polyethylene 이 開發되었으며 1952年 美國의 du Pont社에서 Hypalon 이란 商品名으로 市販되기 始作하였던 것이다. 다른 合成고무는 單一 또는 數種의 monomer를 重合하거나 또는 共重合 시켜서 Polymer를 製造하지만 Hypalon은 Polyethylene에 鹽素와 亞黃酸가스를 反應시켜서 加黃可能한 elastomer를 얻은 것으로서 化學構造上 主鎖에 不飽和結合을 含有하지 않고 있기 때문에 다른 diene系 고무에 比해서 耐候性, 耐 ozone性, 耐熱性等이 우수하며 또 鹽素를 含有하고 있기 때문에 耐焰性이나 耐油性도 우수하다. Chlorosulfonyl基의 導入에 依하여 加黃도 比較的 簡單하게 되고 引張強度, 耐屈曲疲勞性, 耐摩耗性等이 우수한 機械的 特性을 갖도록 配合 할수가 있으며 또 日光에 내 쪼여도 變色하지 않는 特性을 가지고 있기 때문에 이러한 長點들을 利用하여 工業用品, 電線, 其他 特殊고무로서 널리 使用되고 있다. 簡便 ASTM의 命名法에 依한 略稱은 CSM으로서 아래에 이 Chlorosulfonated Polyethylene 卽 Hypalon에 對하여 紹介하고자 한다.

II. Chlorosulfonated Polyethylene의 種類

Chlorosulfonated Polyethylene은 맨 처음 1952年에 S-2라는 單一種으로 生産 市販되었으나 그 後 여러가지 用途에 따라 많은 type이 開發되었으며 S-2는 Hypalon 20 이라는 商品名으로 바뀌었고 現在는 다음 表 1에서 보는 바와 같이 다섯가지 種類가 市販되고 있는 實情이다.

1. Hypalon 20

맨 처음 市販된 type으로서 柔軟性이 크고 溶劑에 잘 녹으며 一般의인 고무製品에 利用된다. 特히 다른 고무와의 blend用으로 많이 使用되고 伸張性이 크므로 부드러운 물건의 表面에 塗裝用(고무塗布物等)으로도 適合하다. 原料고무의 mooney 粘度가 낮으며 加工粘着性이 우수하고 또 低溫特性도 良好한 便이다.

2. Hypalon 30

主로 딱딱한 物體의 溶液塗裝用으로서 다른 type보다 溶液粘度가 낮으며 溶劑에는 잘 녹는다. 加黃物의 物性は 별로 좋지 못하지만 耐油性이나, 耐焰性은 우수한 便이다.

3. Hypalon 40

現在는 Hypalon의 基本 type이다. 고무로서의 特性은 Hypalon 20보다 우수하며 加工性이나 加黃物의 物性이 均衡을 維持하고 있다. 粘度에 따라 3種으로 나

* 洪駿機械工業會社

表 1 各種 Hypalon 의 特性

性 質		Type	20	30	40S	40	40HV	45	48	
形 色	狀 彩	Chip狀細片	乳白色	乳白色	Chip 狀 細 片	乳 白 色	Chip狀細片	乳白色	Chip狀細片	乳白色
鹽 素 含 有 量 (%)			29	43		35		25	43	
黃 含 有 量 (%)			1.4	1.1		1.0		1.0	1.0	
臭 氣 重			없 음	없 음		없 음		없 음	없 음	
比 重			1.12	1.28		1.18		1.11	1.27	
Mooney Viscosity ML ₁₊₄ (100°C)			30	30	45	55	115	40	80	
貯 藏 安 定 性			優	優		優		優	優	
加 工 特 性	押 出 性		可	可		優		良	良	
	成 形 性		良	可		優		優	良	
	Calender 性		可~良	可		優		優	良	
溶 液 特 性	溶 解 性		良	優		거의 不溶		거의 不溶	可~良	
	粘 度		中程度	低		—		—	高	
加 黃 物 的 物 性	硬 度 (Shore A)		45~95	60~95		40~95		65~98	60~95	
	引 張 強 度 (kg/cm ²)									
	Carbon black 配 合		210까지	245까지		280까지		280까지	280까지	
	純 高 무 配 合		85까지	175까지		280까지		245까지	245까지	
	色 安 定 性		優	優		優		優	優	
	低 溫 特 性		良	不可		良		良	不可	
	引 裂 強 度		可	可		良		良	良	
	耐 摩 耗 性		매우良	매우良		優		優	優	
	耐 化 學 藥 品 性		優	良		優		良	優	
	耐 壓 縮 永 久 歪 性		可	不可		良		優	可~良	
	耐 熱 熔 性		可	매우良		良		可	매우良	
	耐 熱 老 化 性		매우良	可		매우良		매우良	良	
耐 오 존 性		優	優		優		優	優		
耐 油 性		可	優		良		不可	優		
耐 候 性		優	優		優		優	優		

누어져 있으며 使用目的에 따라 充填劑나 軟化劑의 量과 種類를 廣範하게 選擇할 수 있다. 卽 40S는 硬도가 큰 加黃物 또는 可塑劑가 적을때 使用되고 40HV는 高充填配合 또는 加黃物의 硬도가 낮은 配合에 適合하며 40은 加工性이나 加黃物의 物性이 극히 우수하며 거의 모든 用途에 適合한 常用 type이라 할 수 있다.

4. Hypalon 45

40보다 熱可塑性이 豊富하고 充填劑를 多量 配合하므로써 加黃하지 않아도 使用 可能하다. 加黃하지 않고 充填劑를 多量 配合한 磁性고무나 放射線 Sealed 用으로 使用되며 其他 床타일, 防水시트 또는 加黃하여 딱딱한 구두창이나 스펀지창으로 使用된다.

5. Hypalon 48

45와 마찬가지로 熱可塑性이며 低溫에서는 40보다

粘도가 높고 加黃溫度에서는 柔軟하다. 加黃物의 耐油性이나 耐藥品性 그리고 耐溶劑性은 다른 type 보다 우수하고 tanklining, roll, 液體호오스등에 이용된다.

다음 表 2는 各種 type의 純 Hypalon 配合物의 物性を 나타낸 것이다.

Ⅲ. Chlorosulfonated Polyethylene의

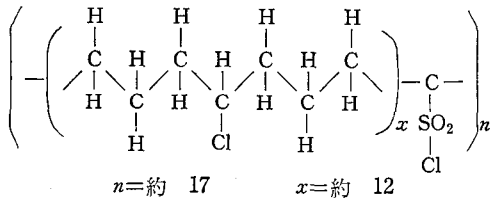
組成 및 加黃機構

Chlorosulfonated Polyethylene의 原料 polyethylene을 溶液中에서 gas 狀의 鹽素 및 亞黃酸가스를 反應시켜 製造하는데 鹽素化와 Chlorosulfon 化를 同時에 한다. Hypalon 20은 平均分子量이 約 20,000이고 鹽素 29%, Chlorosulfonyl 基로서 1.25%의 黃을 含有하고 있으며 그 構造는 다음과 같이 알려져 있다.

表 2 各種 Type의 純 Hypalon 配合物の 物性

Type		20	30	40	.40S	40HV	45	48
Mooney Viscosity, ML ₁₊₄ (100°C)		34	37	55	48	135	39	72
Scorch Time MS (121°C)	Vm	11	9	18	15	51	14	20
	t ₁₀ (min)	25	41	20	26	16	22	27
加黃物の 物性 (153°C×30min)	100% Modulus (kg/cm ²)	18	28	11	11	14	30	12
	300% Modulus (kg/cm ²)	—	127	42	36	49	70	44
	引張強度 (kg/cm ²)	84	187	287	288	287	251	237
	伸張率 (%)	280	400	520	560	460	480	510
	硬 度 (Shore A)	54	69	53	55	56	73	63
引裂強度 (ASTM D-624 type C. kg/cm)		42	28	41	45	39	57	32

配合 : Hypalon : 100
 酸化 마그네슘 (高活性) : 4
 Pentaerythritol (200 mesh) : 3
 加黃促進劑 TRA : 2



導入하는 鹽素量에 따라物性が 變化하는데 鹽素量이 많아지면 耐油性이나 耐溶劑性 및 高溫物性は 向上되지만 低溫特性이나 耐壓縮永久 減縮 性은 떨어진다. 加工性이나 加黃物の 物性の balance 를 생각하면 最適導入量은 分岐 polyethylene 으로서 約 30%, 直鎖polyethylene 으로서 35% 程度로 볼 수 있다.

分岐 polyethylene 을 鹽素化 했을 때는 tertiary 의 鹽素를 活性點으로하여 架橋가 進行한다고 생각할 수도 있으나 Hypalon 의 경우는 導入 Chlorosulfonyl 基를 架橋點으로하여 加黃이 進行된다는 것은 明白한 일이다. 加黃劑로서는 金屬酸化物(酸化마그네슘, Litharge) diamine, polyol, guanidine, thiourea, nitroso 化合物등을 들 수 있으나 實用面에서는 加工安定性이나 加黃物の物性の balance 가 取해지고 耐熱性, 變色하지 않는 등의 特性을 가진 系統으로 限定된다.

1. 다른 Halogen 化 Polymer 와 마찬가지로 酸受體로서 金屬酸化物을 使用하며 耐水性이 必要할 때에는 Litharge 나 鉛有機物을 使用하고 其他 一般的으로는 酸化마그네슘이 使用된다.

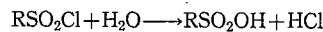
2. 金屬酸化物 加黃은 ion 結合 때문에 物性は 우수하지만 壓縮永久減縮 率이 떨어진다.

3. 耐壓縮永久減縮 性을 向上시키기 위해서는 共有結合 加黃劑가 必要하며 dipentamethylene thiuram tetr

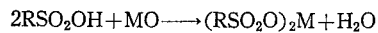
asulfide(加黃促進劑 TRA)가 使用된다.

4. 有機物 加黃도 可能하며 Epoxy 樹脂가 使用된다. 以上을 綜合하면 다음과 같은 結合樣式이 된다.

(1) 加水分解



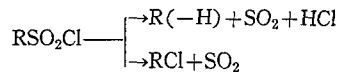
(2) 金屬酸化物 加黃



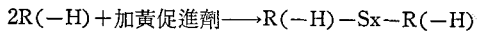
(3) 中和反應



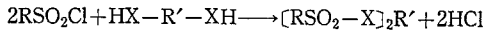
(4) Sulfonyl 基의 分解



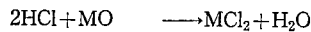
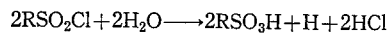
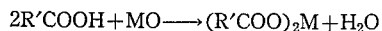
(5) 黃에 依한 加黃



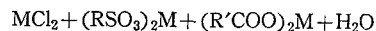
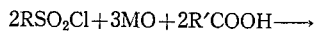
(6) 有機物 加黃



金屬酸化物에 依한 加黃反應을 綜合하면 다음 式으로 나타낼 수 있다.



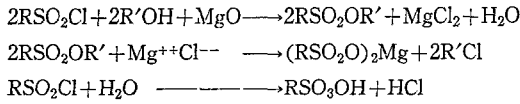
以上에서



이 加黃系의 開發당초에는 金屬酸化物이나 加黃促進劑 以外에 反應開始劑로서 有機酸이 必要하였으나 現在는 Polymer 나 充填劑中에 含有되어있는 水分만으로 反應이 可能할 것으로 여겨지므로 加工安定性을 감

안하여 有機酸은 除外되고 있다. 加黃을 完全히 하는 데는 有機酸을 使用하였을 때 보다 많은 量의 加黃促進劑를 必要로 한다. 金屬酸化物의 使用標準은 酸化마그네슘으로 10 phr, Litharge 로 25 phr 이다.

또 金屬酸化物은 polyol 存在下에서도 有効한 架橋를 한다. 이때에도 加黃促進劑가 必要하며 反應式은 다음과 같다.



이 反應에서는 methyl sulfonated ester 結合과 黃結合이 共存하는 形式이 된다. Polyol 의 融點은 加工安定性과 直接關係가 있어 融點이 낮은 것은 scorch 時間을 짧게 하다. 單價, 加工安定性, 加黃物의 物性等인 면에서 pentaerythritol 이 使用되는데 trimethylol propane 이나 trimethylol ethane 의 使用도 생각할 수 있다.

Epoxy 樹脂도 加黃劑로서 使用 可能하나 黃과 amine 系促進劑의 併用이 必要하며 이 加黃系에서는 副生하는 黃酸이 不溶의 有機物 卽 高分子의 Chlorohydrin 으로 變化하기 때문에 耐水性이 우수하고 加黃物의 物性도 良好하다.

Diamine 은 架橋反應이 너무 빠르기 때문에 實用的이 못되고 反應生成物은 물 可溶일 때가 많다.

過酸化物도 加黃劑가 될 수 있으나 SO₂Cl 의 group에 는 作用하지 않는다고 한다.

IV. Chlorosulfonated Polyethylene의 配合

1. 基本配合

Hypalon 은 여러가지 架橋反應을 시킬수 있기 때문에 廣範圍한 加黃系를 얻을수 있다.

(1) 白色 및 色物配合

白色 乃至 色物製品의 加黃에는 金屬酸化物로서 酸化마그네슘을 使用하며 加黃系로서는 酸化마그네슘과 pentaerythritol 의 併用이나 또는 酸化마그네슘 單獨에 다 促進劑를 混合하여 使用한다.

Polymer 100 에 對하여

i) 酸化마그네슘 單獨配合

酸化마그네슘 : 20

加黃促進劑 TRA : 2 또는

加黃促進劑 TT : 2 와 黃 : 1 의 併用

ii) 酸化마그네슘과 Pentaerythritol 의 配合

酸化마그네슘 : 4

pentaery thritole : 3

加黃促進劑 TRA : 2 또는

加黃促進劑 TT : 2 와 黃 : 1 의 併用

i)의 加黃系는 우수한 着色安定性과 硬度가 높은 加黃物을 얻을 수 있으나 加工安定性이 떨어진다. 酸化마그네슘의 量을 적게하면 加工性이 改良되고 屋外폭로후의 硬化現象이 적으며 柔軟性を 長期間 유지할 수 있다. 加黃促進劑 TRA 加黃은 modulus 가 떨어지고 壓縮永久歪가 크다. 加黃促進劑 TT 및 黃의 併用 加黃物은 약간 핑크색을 띠지만 日光에 폭로하면 短時間에 없어진다.

ii)의 配合系는 대개의 경우 良好한 加黃物을 얻을 수 있다. 加黃促進劑 TRA 대신에 加黃促進劑 TT 와 黃을 併用하면 加工安定性이 좋아지고 加黃物의 耐熱老化性이나 耐候性이 向上된다. 白色製品은 핑크색을 띠지만 日光에 쬐이면 없어진다.

酸化마그네슘 또는 pentaerythritol 의 量을 增加하면 modulus 가 높아지고 耐壓縮永久歪나 耐油性이 向上되는 反面 引張強度, 伸張率, 加工安定性等이 떨어진다.

또 白色 耐水配合에는 酸化마그네슘과 epoxy 樹脂 (Epon 828 등)의 混合物을 使用하면 좋다.

다음 表 3 은 白色 및 色物 配合에 있어서의 加黃系를 比較한 것이다.

表 3 白色 또는 色物 配合에 있어서의 各種 加黃系의 比較

配 合	一 般 標 準 用			色 彩 安 定 配 合			耐 水 配 合	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Hypalon 40	100	100	100	100	100	100	100	100
Titan White	35	35	35	35	35	35	35	35
Calciam Carbonate	50	50	50	50	50	50	—	—
Hi-Sil 233	—	—	—	—	—	—	20	—
Clay	—	—	—	—	—	—	—	50
酸化 마그네슘(高活性)	4	4	4	20	20	20	3	—
Pentaerythritol (200 mesh)	3	3	3	—	—	—	—	—

Epoxy resin(Epon 812)	-	-	-	-	-	-	4	-
三鹽基性 마레인 酸鉛	-	-	-	-	-	-	-	40
加黃 促進劑 TRA	-	2	2	-	2	2	2	-
" M	-	-	-	-	-	-	-	1.5
" TT	2	-	-	2	-	-	-	-
Sulfur	1	-	-	1	-	-	-	-
Stabilite resin	-	-	-	-	-	-	-	2.5
HVANO. 2	-	-	-	-	-	-	-	-

Scorch time MS (121°C)		V_m	t_{10} (min)	36	40	40	53	53	54	43	44
				26	25	40	10	10	34	15	18
加黃物의 物性 (153°C×30min)	100% Modulus (kg/cm ²)	39	37	40	76	53	46	25	107		
	300% Modulus (kg/cm ²)	76	65	70	123	91	84	72	-		
	引張強度 (kg/cm ²)	179	169	167	149	137	141	255	132		
	伸張率 (%)	440	470	500	340	480	540	480	330		
	硬度 (Shore A)	77	77	76	79	82	80	78	84		
	永久伸張率 (%)	27	26	28	25	29	36	24	27		
耐 熱 性 (121°C×7日 熱空氣老化后)	引張強度 (kg/cm ²)	72	158	-	-	-	-	-	-		
	伸張率 (%)	240	260	-	-	-	-	-	-		
	硬度 (shore A)	83	82	-	-	-	-	-	-		
	引張強度 殘留率 (%)	88	80	-	-	-	-	-	-		
	伸張率 殘留率 (%)	55	55	-	-	-	-	-	-		
149°C 熱空氣老化后 180° 屈曲시험, 끊어떼까지 시간(日)		8	8	8	5	5	5	6	3		
耐 油 性 (ASTM#3 Oil, 100°C×70hr)	100% Modulus (kg/cm ²)	-	19	21	-	46	28	19	25		
	引張強度 (kg/cm ²)	-	114	113	-	134	113	146	98		
	伸張率 (%)	-	400	370	-	340	400	400	310		
	硬度 (shore A)	-	45	47	-	49	47	46	43		
	容積增加率 (%)	-	66	68	55	60	71	80	89		
耐水性, 물에 浸漬后의 容積 增加率 (%)	70°C×7日	53	52	-	67	61	-	8.8	1.2		
	70°C×14日	85	84	-	81	81	-	6.0	1.7		
	70°C×28日	133	135	-	93	106	-	5.4	1.7		
70°C의 물에 浸漬 28日 后의 物性	100% Modulus (kg/cm ²)	-	-	-	-	-	-	19	113		
	引張強度 (kg/cm ²)	-	-	-	-	-	-	253	137		
	伸張率 (%)	-	-	-	-	-	-	450	410		
	硬度 (Shore A)	-	-	-	-	-	-	75	85		
壓縮永久歪 (%)	70°C×22hr	40	40	42	28	35	37	38	81		
ASTM B 法, 加黃: 153°C×45min	100°C×70hr	-	81	87	-	85	88	91	93		
Yerzley 反撥彈性 (%) 24°C		61	62	60	58	57	-	54	53		
NBS 摩耗指數 (%)		90	88	-	115	112	-	130	-		

(2) 黑色配合

Carbon black 을 配合하였을 때에는 金屬酸化物로서 Litharge 가 使用되며 加黃促進劑로는 TRA 또는 TT 와 黃을 併用하게 되고 配合量은

i) Litharge 單獨配合

Litharge : 25

加黃促進劑 TRA : 2

加黃促進劑 DM : 0.5 또는

TT : 2와 黃:1의 併用

ii) Litharge 와 酸化마그네슘 配合 (耐熱配合)

Litharge : 20

酸化마그네슘 : 10

加黃促進劑 DM : 0.5
 加黃促進劑 TRA : 2
 安定劑 NBC : 1~3

i)의 配合는 加工安定性이 우수하고 良好한 加黃狀態와 耐壓縮永久歪性を 나타내며 耐水性이나 耐藥品性이 우수하다. 加黃促進劑 TRA와 DM配合는 耐熱老化性を 向上시키지만 加工安定性이 나쁘고 litharge를 多量 使用하면 耐水性은 向上되나 加工安定性이 떨어

진다.

ii)의 配合는 i)의 加黃系 보다 耐熱性이 良好하나 耐水性은 떨어지고 加工安定性이 나쁘다. 加黃促進劑의 量을 減少시키면 耐熱老化性은 더욱 向上된다.

無鉛加黃이 必要할때에는 酸化마그네슘과 Pentaerythritol系 또는 epoxy系가 使用된다.

表 4는 黑色配合에 있어서의 加黃系를 比較한 것이다.

表 4 黑色配合에 있어서의 各種 加黃系의 比較

配 合	一般標準用			耐 熱 配 合			無 鉛 方 式	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Hypalon 40	100	100	100	100	100	100	100	100
SRF black	40	40	40	40	40	40	40	40
Litharge (90% 分散)	27.8	27.8	27.8	22	22	22	—	—
酸化 마그네슘 (高活性)	—	—	—	10	10	10	4	—
Epon 828	—	—	—	—	—	—	—	15
Pentaerythritol (200 mesh)	—	—	—	—	—	—	3	—
老化防止劑 NBC	—	—	—	3	3	3	—	—
加黃促進劑 DM	—	—	0.5	—	0.5	0.5	—	—
" TRA	—	—	2	—	2	0.75	—	—
" TT	2	—	—	2	—	—	2	—
" TET	—	2	—	—	—	—	—	—
" DT	—	—	—	—	—	—	—	0.25
Sulfur	1	1	—	1	—	—	1	—

Scorch time MS (121°C)	Von tio (min)	32 29	33 23	32 16	47 13	42 9	46 9	34 23	19 19
加黃物의 物性 (153°C×30min)	100% Modulus (kg/cm ²)	90	109	98	86	83	39	98	35
	200% Modulus (kg/cm ²)	—	—	—	—	225	97	250	104
	引張強度 (kg/cm ²)	262	271	264	274	258	162	260	250
	伸張率 (%)	200	170	200	240	240	400	230	370
	硬度 (shore A)	82	82	81	81	80	77	75	69
	永久伸張率 (%)	2	1	1	4	4	13	2	—
耐 熱 性 (121°C×7日 熱空氣老化后)	引張強度 (kg/cm ²)	204	211	222	267	253	—	—	—
	伸張率 (%)	78	110	120	190	240	—	—	—
	硬度 (shore A)	78	78	78	82	83	—	—	—
	引張強度 殘留率 (%)	78	78	84	98	98	—	—	—
	伸張率 殘留率 (%)	56	67	60	80	100	—	—	—
Air Oven 中에서 180° 屈曲試驗 에 不合格될때까지의 日數	149°C 에서 老化	4	5	5	12	15	20	10	8
	163°C 에서 老化	1.5	2	2	3	4	7	2	4
耐 油 性 (ASTM#3 Oil, 100°C×70hr)	100% Modulus (kg/cm ²)	—	—	74	—	91	35	44	32
	引張強度 (kg/cm ²)	—	—	178	—	127	127	141	158
	伸張率 (%)	—	—	160	—	120	230	180	220
	硬度 (shore A)	—	—	62	—	65	48	54	47
	容積 增加率 (%)	—	—	65	68	65	105	76	67

耐水性, 물에 浸漬后의 容積增加率 (%)	70°C×7日	4.9	—	3.8	13.0	12.1	14.4	40	—
	70°C×14日	5.1	—	5.0	18.9	18.7	17.9	43	—
	70°C×28日	5.9	—	4.4	35.0	29.0	27.0	62	3.7
70°C의 물에 浸漬 28日后의 物性	100% Modulus (kg/cm ²)	—	—	90	—	86	49	88	28
	引張強度 (kg/cm ²)	—	—	274	—	216	193	155	264
	伸張率 (%)	—	—	210	—	180	280	140	300
	硬度 (shore A)	—	—	80	—	75	72	69	68
耐化學藥品性, 容積增加率 (%)	70% 窒酸, (24°C×14日)	13.2	—	12.5	75	70	32	41	22.7
	20% 次亞鹽素酸소다 (70°C×28日)	-1.5	—	-1.7	—	2.4	2.3	—	-5.4
引裂強度, ASTM D-624, B type		26.7	—	25.8	39.2	37.4	46.3	32	29.4
壓縮永久歪 ASTM B 法	70°C×22hr	14	13	14	20	23	38	31	23
	100°C×70hr	41	39	42	—	43	61	74	37
Yerzley 反撥彈性 (%)	24°C	56	54	57	55	55	54	60	48
	100°C	75	74	74	74	75	61	72	68
NBS 摩耗指數 (%)		200	—	195	—	225	175	—	165

i) 酸化마그네슘

2. 配合藥品

(1) 金屬酸化物

金屬酸化物은 Hypalon의 加黃에 있어서 架橋劑와 酸受體의 역할을 가지고 있으며 亞鉛華는 사용하지 않는다

값이 싸고 加工安定性이 우수하며 加黃物의 伸張率이 크다. 活性도가 큰것 일수록 좋으나 大氣中의 濕氣에 接觸하면 活性도를 低下시키므로 乾燥狀態에서 保存하여야 한다. 使用量은 酸受體로서의 역할을 위하여 單獨으로는 10~20 phr 使用되고 pentaerythritol 과 併用

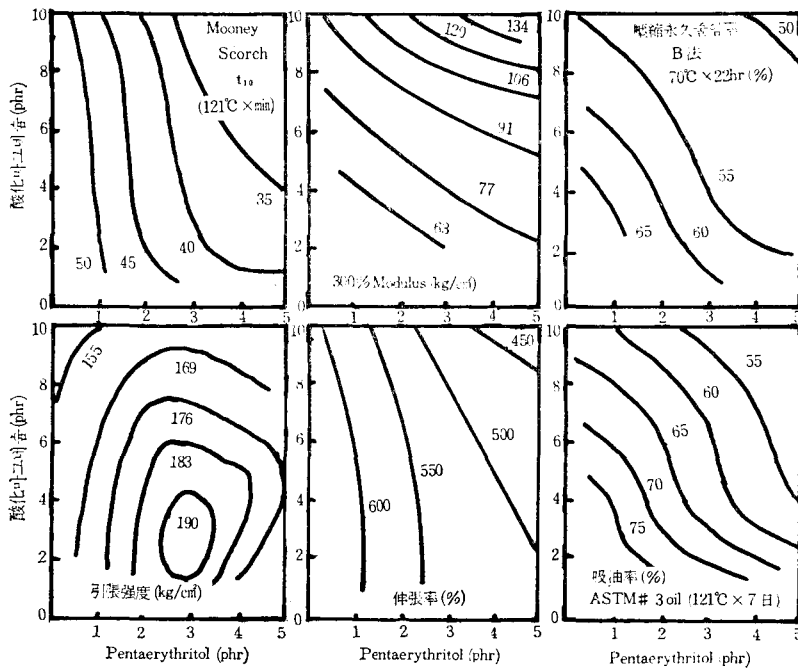


그림 1 酸化마그네슘 및 Pentaerythritol의 使用量과 物性值의 關係

配合: Hypalon 40 100 酸化마그네슘(高活性) 變量 Hard clay 80 AC polyethylene 617A 2
芳香族 Process oil 30 Pentaerythritol(200 mesh) 變量 加黃促進劑 TRA 2

할 때에는 5 phr 以下로도 좋다. 그림 1 은 酸化마그네슘과 pentaerythritol 의 使用量과 加黃物의 物性과의 關係를 나타낸 것이다.
pentaerythritol 의 粒子가 크면 分散이 나쁘고 200mesh

以下가 적당하다. 表 5 는 酸化마그네슘의 活性도와 加黃物의 物性의 相關性을 나타낸 것이다. 特히 酸化마그네슘의 單獨配合일 때에 酸化마그네슘의 活性도가 加黃物性에 크게 영향을 미치는 것을 알수 있다.

表 5 酸化마그네슘의 活性도와 加黃物의 物性

配 合	1	2	3	4	5	6	7	8
Hypalon 20	100	100	—	—	100	100	—	—
Hypalon 40	—	—	100	100	—	—	100	100
酸化마그네슘(活性度 137)	20	—	20	—	4	—	4	—
" (活性度 40)	—	20	—	20	—	4	—	4
Titan White	25	25	25	25	35	35	35	35
Calcium Carbonate	50	50	50	50	50	50	50	50
Pentaerythritol	—	—	—	—	3	3	3	3
加黃促進劑 TRA	2	2	2	2	2	2	2	2

Scorch time MS (121°C)	V_m	50.5	29	82	49.5	24.5	19.5	43	37.5
	t_5 (min)	12'30"	40'55"	13'45"	37'50"	19'20"	22'30"	17'45"	21'50"
	t_{10} (min)	15'25"	56'05"	18'25"	47'20"	24'30"	27'55"	21'05"	23'20"
	t_{30} (min)	23'15"	96'15"	42'45"	69'05"	35'35"	38'40"	28'55"	31'50"

加 黃 物 의 物 性 (153°C × min)	200% Modulus (kg/cm ²)	7.5'	136	74	143	86	105	87	98	78
		15'	—	92	163	95	116	92	105	83
		30'	—	112	177	101	126	100	108	88
		60'	—	125	190	114	123	98	113	86
	引 張 强 度 (kg/cm ²)	7.5'	137	89	151	123	118	112	151	127
		15'	156	112	182	123	125	112	166	144
		30'	171	124	189	146	131	114	169	160
		60'	175	132	197	153	128	110	162	158
	伸 張 率 (%)	7.5'	210	370	350	410	350	420	490	470
		15'	190	330	350	400	280	340	430	450
		30'	160	290	270	420	240	290	420	450
		60'	140	240	260	410	230	270	390	440
硬 度 (JIS)	7.5'	84	78	85	80	74	71	77	75	
	15'	84	80	86	81	75	73	78	75	
	30'	85	80	86	82	76	73	78	75	
	60'	86	80	86	82	77	74	78	76	
永 久 伸 張 率 (JIS) (%)	7.5'	7.5	17.5	13.8	16.3	10	10	16	16.6	
	15'	5.6	10.3	12.5	13.8	6.3	7.5	13.1	13.8	
	30'	3.8	5.6	8.8	14.4	5	6.3	12.7	13.5	
	60'	3.1	5.6	8.1	12.5	5	6.3	11.3	12.0	
壓 縮 永 久 歪 (70°C × 22hr)	7.5'	43.1	68.3	39.3	48.6	53.1	61.6	48.2	56.0	
	30'	25.6	35.2	20.5	27.5	35.8	38.6	28.0	32.3	

ii) Litharge

耐水性, 耐藥品性, 耐壓縮永久歪等이 必要로 할때에 使用되며 litharge 의 粒子徑은 加工安定性과 重要한 關

係가 있어서 1 μ 의 粒子徑을 가진 昇華 grade 가 보다 加工安定性과 加黃速度의 均衡을 이룬 配合物을 얻을 수 있다. 粒子徑이 크면 加工安定性은 좋아지나 加黃

速度는 늦어진다. 粒子徑이 0.5μ 以下가 되면 scorch 가 빠르고 加工安定性이 나빠진다. 使用量의 限度는 粒子徑과의 相關性이 되는데 0.5μ 에서는 25phr 이 限度가 된다. 比重이 크기 때문에 分散이 나빠지기 쉬우므로 paste 狀 또는 Hypalon 과의 masterbatch 로 하여 加

한다. litharge 의 配合量과 物性과의 關係를 보면 다음 그림 2 와 같다. 그리고 表 6 은 表面積이 다른 litharge 를 使用했을 때의 物性值를 나타낸 것이다. 表面積이 큰 litharge 는 Scorch time 은 빠르나 加黃后의 引張強度가 크다.

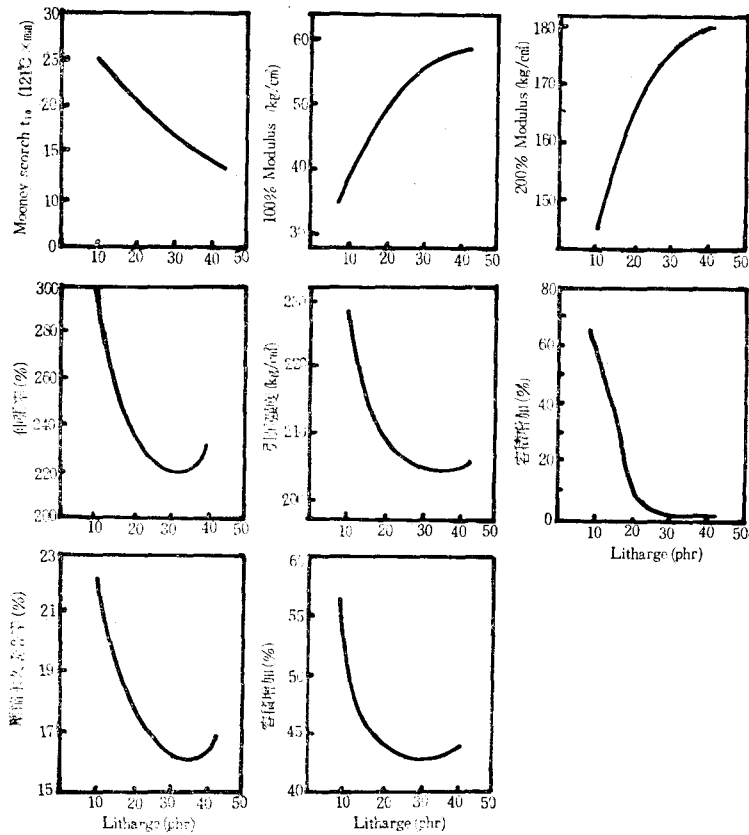


그림 2 Litharge 配合量과 物性值의 關係

配合 :	Hypalon	40	100
	Litharge		變量
	SRF black		55
	AC polyethylene 617A		2
	Aromatic process oil		30
	加黃促進劑 DM		0.5
	加黃促進劑 TRA		2

表 6 表面積이 다른 Litharge와 加黃物의 物性 關係

配 合		1	2	3	
使用 Litharge (N ₂ 吸着 m ² /g)		0.38	0.63	0.85	
Hypalon 40		100	100	100	
Titan white		20	20	20	
Hard clay		78	78	78	
Process oil		10	10	10	
Vaseline		3	3	3	
Litharge (表面積 0.38)		25	—	—	
" (" 0.63)		—	25	—	
" (" 0.85)		—	—	25	
加黃促進劑 DM		0.5	0.5	0.5	
" TRA		2	2	2	
Scorch time MS (121°C)	V _m	22.5	22.5	22.5	
	t ₅ (min)	16'25"	12'05"	10'10"	
	t ₁₀ (min)	20'20"	17'05"	14'35"	
加黃物의 物性 (153°C × m in)	100% Modulus (kg/cm ²)	10'	47	48	53
		20'	55	58	63
		30'	62	63	66
	引張強度 (kg/cm ²)	10'	117	127	147
		20'	152	153	163
		30'	174	170	178
	伸張率 (%)	10'	720	700	570
		20'	560	550	520
		30'	500	510	480
	硬 度 (JIS)	10'	70	68	71
		20'	71	71	72
		30'	73	71	73

(2) 加黃促進劑

加黃促進劑는 加黃物의 加黃度를 높이기 위하여 必要하며 金屬架橋와 더불어 黃結合을 形成한다. 따라서 黃, 加黃促進劑 TRA, TT, TET 등의 系統이 使用된다. Hypalon 中の Chlorosulfonyl 基는 加黃溫度가 150~160°C가 되면 不安定하게 되어 SO₂Cl 中에 含有된 黃의 40~60%는 分解하고 有機促進劑의 存在에 依하여 黃架橋를 形成한다. thiuram 系統에서는 加黃促進劑 TRA가 가장 적합하고 酸化마그네슘 加黃에 適合하다. Litharge 加黃에도 効力이 있지만 DM과 併用할 必要가 있다. 加黃促進劑 TT 및 TET는 單獨으로는 酸化마그네슘 加黃보다 弱하지만 litharge 加黃에는 DM과 併用하므로써 二次促進劑로서 作用한다. 加黃促進劑 TT와 黃을 併用하면 加黃促進劑 TRA의 代用이 되고 값이 싸며 또 同等한 加工安定성과 加黃物의 特性을 얻을 수 있다.

表 7은 加黃促進劑 TRA, TT와 黃 併用의 比較 data를 나타낸 것이다. 또 그림 3은 加黃促進劑 TRA의 使用量과 物性과의 關係를 나타낸 것이다.

Thiazol 系의 加黃促進劑 M, DM은 酸化마그네슘 配合에서는 良好한 加黃促進劑가 된다. 加工安定性인 面으로는 加黃促進劑 M보다 DM이 좋다. 또 加黃促進劑 DM은 耐熱性を 改良하기 위해서도 좋다. 加黃促進劑 TRA와 의 併用에서는 scorch 시간을 길게 하고 耐熱性を 改良한다. guanidine 系 加黃促進劑의 單獨使用은 加黃도가 너무 낮기 때문에 二次促進劑로서 0.25~0.5 phr이 使用된다. 加黃促進劑 22 (ethylenethiourea)도 加黃促進劑 TRA와 마찬가지로 加黃促進劑로서 使用可能하다. 酢酸나트륨은 二次促進劑로서 効力이 있다.

表 7 各種 加黃促進劑의 比較

配 合	1	2	3	4	5	6	7
Hypalon 40	100	100	100	100	100	100	100
SRF black	40	40	40	40	40	—	—
Litharge	25	25	25	—	—	—	—
三鹽基性 마레인 酸鉛	—	—	—	40	40	—	—
酸化마그네슘	—	—	—	—	—	4	4
Calcium Carbonate	—	—	—	—	—	50	50
Titan white	—	—	—	—	—	35	35
加黃 促進劑 TRA	2	—	—	2	—	2	—
" DM	0.5	—	—	0.5	—	—	—
" TT	—	2	—	—	2	—	2
" TET	—	—	2	—	—	—	—
Sulfur	—	1	1	—	1	—	1

Scorch time MS (121°C)		V_m t_{10} (min)	33	33	32	39	39	33	33	
			20	>30	>30	20	>30	16	15	
加 黄 物 의 物 性 (153°C× min)	100% modulus (kg/cm ²)	7.5'	81	56	77	100	77	—	—	
		15'	84	93	102	113	109	—	—	
		30'	91	102	114	113	123	—	—	
	300% Modulus (kg/cm ²)	7.5'	—	—	—	—	—	—	84	120
		15'	—	—	—	—	—	—	106	149
		30'	—	—	—	—	—	—	127	156
	引張強度 (kg/cm ²)	7.5'	274	211	267	274	239	113	162	
		15'	295	274	286	281	281	144	176	
		30'	286	281	292	264	267	169	183	
	伸張率 (%)	7.5'	280	400	280	260	330	560	500	
		15'	260	260	220	230	240	520	380	
		30'	240	240	200	200	200	480	340	
硬 度 (shore A)	7.5'	81	83	82	81	81	79	78		
	15'	82	83	82	81	81	78	78		
	30'	82	83	83	82	82	78	78		
老化試驗 (127°C×7日 加黄 153°C×30min)	引張強度 (kg/cm ²)		229	236	225	—	—	183	183	
	伸張率 (%)		139	150	120	—	—	100	100	
	硬度 (shore A)		79	79	79	—	—	89	88	
	加張強度殘留率 (%)		80	84	75	—	—	108	100	
	伸張率殘留率 (%)		54	62	60	—	—	21	29	
壓縮永久歪(加黄 153°C×45min) 70°C×22hr(%)			15	15	14	14	15	38	30	
容積增加率 (%) (加黄 153°C×20min) 물에서	70°C×7日		4.5	5.9	—	2.3	3.5	47	52	
	70°C×14日		5.3	6.8	—	2.9	4.8	64	64	
	70°C×21日		6.6	8.8	—	3.8	6.3	77	71	
ASTM#30il 100°C×70hr (%)			—	—	—	—	—	63	58	

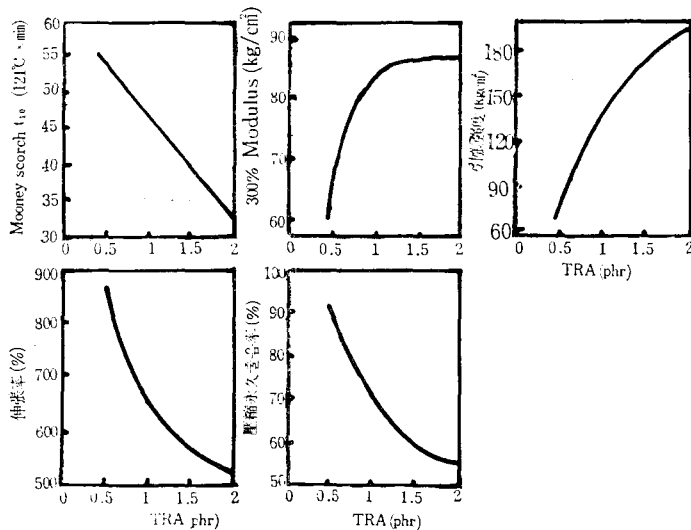


그림 3 加黄促進劑 TRA 使用量과 物性值의 關係

配合 : Hypalon 40	100	酸化마그네슘	4	Hard clay	80
AC Polyethylene 617 A	2	Aromatic process oil	30	Pentaerythritol	3
加黃促進劑 TRA	變量				

(3) 老化防止劑

加黃物을 高溫에 노출하는 경우를 除外하고는 Hypalon에는 老化防止劑가 必要치 않으나 高溫에서 使用할 때에는 120°C 以下는 Antox 2phr, 그리고 120°C 以上은 Antox 2phr 과 老化防止劑 NBC 1phr 의 混合物이 좋다. 老化防止劑 NBC 는 有効한 安定劑로서 耐熱性을 向上시키지만 한便 加黃促進劑를 活性化시키는 機能을 가지고 있으므로 3phr 쯤 使用하면 耐熱性을 向上시키는 反面 加工安全性에 좋지 않은 영향을 미친다.

(4) 充填劑

黑色配合에 있어서 充填劑는 Carbon black 이 主體로서 Carbon black 의 粒子徑이 적은 것 일수록 生地粘度 Modulus, 硬度等이 增加하고 引張強度는 약간 증가한다. 그러나 加工安全性, 伸張率, 反撥彈性等은 低下한다. Carbon black 의 粒子徑과 物性과의 關係를 보면 다음 表 8 과 같다.

表 8 各種 Carbon black 同量 使用時의 物性 比較

		1 (SRF)	2 (FEF)	3 (HAF)	4 (SPF)	5 (SAF)	6 (EPC)	7 (MT)
Hypalon 40		100	100	100	100	100	100	10
Litharge (85% 分散)		29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4
AC polyethylene 617A		2	2	2	2	2	2	
SRF black		55	—	—	—	—	—	—
FEF black		—	55	—	—	—	—	—
HAF black		—	—	55	—	—	—	—
SPF black		—	—	—	55	—	—	—
SAF black		—	—	—	—	55	—	—
EPC black		—	—	—	—	—	55	—
MT black		—	—	—	—	—	—	55
Aromatic Processoil		30	30	30	30	30	30	30
Accelerater DM		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
" TRA		2	2	2	2	2	2	
Carbon black 粒子徑 (μ) 約		75	53	31	31	20	30	250
Mooney viscosity ML ₁₊₄ (100°C)		46	62	65	84	71	58	34
Scorch time MS (121°C)	V _m	15	22	23	32	30	22	11
	t ₁₀ (min)	20	17	13	14	12	17	21
加黃物의 物性 (153°C × 30min)	100% Modulus (kg/cm ²)	37	77	77	109	81	61	14
	200% Modulus (k/cm ²)	144	206	—	—	—	207	3
	引張強度 (kg/cm ²)	213	232	222	251	236	214	186
	伸張率 (%)	280	230	190	190	200	210	490
	硬度 (shore A)	69	77	79	79	84	76	60
	NBS 摩耗指數 (%)	210	220	250	215	210	200	120
	Yersley 反撥彈性 (%)	66	60	56	55	52	59	72
	引裂強度 (ASTM D-470) (kg/cm)	3	2.7	2.3	2.1	2.3	2.3	3.5
" (ASTM D-624) (kg/cm)	35.6	35.6	33.8	35.6	37.4	37.4	31.2	
容積增加 (121°C × 70hr後)	ASTM # 1 oil (%)	-8	-8	-7	-8	-8	-8	-9
	ASTM # 3 oil (%)	43	42	39	38	38	40	46

容積增加(70°C×7日) 물에서 (%)		3	2	3	3	2	2	3
熱 老 化 (air oven) 121°C×7日 后의 物性	引張強度 (kg/cm ²)	195	225	190	223	178	160	127
	伸張率 (%)	170	150	120	120	110	120	270
	硬度 (shore A)	77	86	82	83	87	83	67
	引張強度殘留率 (%)	92	97	86	89	75	75	68
	伸張率殘留率 (%)	61	65	63	63	55	57	55
壓縮永久歪 (B法, 70°C×22hr) (%) 加黃: 153°C×45min		14	13	13	11	14	15	15

大體로 一般的인 用途에는 SRF black 이 使用되더 引張強度와 伸張率이 크고 耐摩耗性도 良好한 價이다. SRF black 의 量과 oil 을 調整하여 얻을 수 있다. 表 9 는 硬度 50~90 의 配合物을 얻기 위한 配合 및 物性表이다. 硬度, 引張強度, 伸張率等의 加黃物의 物性은 Carbon 다.

表 9 希望하는 性質을 얻기 위한 SRF black 과 Process oil 의 選擇

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hypalon 40		100	100	100	100	100	100	100	100	100
昇華 Litharge 分散物(活性85%)		29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4
AC polyethylene 617 A		2	2	2	2	2	2	2	2	2
SRF black		20	50	25	55	90	35	110	75	120
Aromatic process oil		35	50	15	30	40	—	55	10	20
Accelerator DM		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
" TRA		2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mooney Viscosity ML ₁₊₄ (100°C)		23	23	48	44 (47)	49 (53)	91	40	108 (115)	>200
Scorch time MS (121°C)	V _m	6	6	14	14 (14)	16 (18)	28	14	34 (44)	52
	t ₁₀ (min)	23	23	22	21 (18)	19 (14)	20	20	16 (15)	14
加黃物의 物性 (153°C ×min)	100% Modulus (kg/cm ²)	11	21	18	37 (33)	88 (70)	49	95	148 (141)	—
	200% Modulus (kg/cm ²)	32	81	70	141 (121)	— (186)	183	—	—	—
	引張強度 (kg/cm ²)	297	188	236	220 (225)	199 (199)	253	183	243 (239)	207
	伸張率 (%)	450	340	380	290 (340)	180 (220)	260	170	160 (160)	90
	硬度 (shore A)	48	56	61	68 (67)	74 (75)	75	77	83 (85)	92
	NBS 摩耗指數 (%)	—	185	250	210 (230)	125 (145)	295	105	175 (210)	80
	Yersley 反撥彈性 (%)	75	70	74	67 (67)	59 (59)	70	54	61 (59)	56
	引裂強度 (ASTMD470) (kg/cm)	3.6	2.8	3.6	3.0 (3.7)	2.3 (2.5)	3.0	1.9	2.3 (2.5)	1.9
	引裂強度 (ASTM D624C) (kg/cm)	23.1	29.4	32.9	36.0 (40.1)	29.4 (32.0)	36.5	27.6	34.7 (36.5)	32.0
體積增加 (121°C×70hr)	ASTM # oil (%)	-12	-18	0	-8 (-7)	-11 (-12)	11	-14	2 (3)	-2
	ASTM# 3 oil (%)	52	36	65	45 (57)	32 (42)	74	25	49 (62)	34

體積增加 (70°C×7日) 물에서 (%)		3	2	3	2	2	2	2	1	
				(25)	(19)			(20)		
熱老化后의 物性 (121°C× 7日間)	引張強度 (kg/cm ²)	183	181	197	218 (232)	200 (211)	225	179	239 (253)	216
	伸張率 (%)	310	230	220	180 (210)	110 (110)	170	90	80 (100)	40
	硬度 (shore A)	57	70	67	76 (76)	83 (83)	77	88	87 (85)	94
	引張強度殘留率 (%)	88	96	84	99 (103)	101 (106)	89	98	99 (106)	105
	伸張率殘留率 (%)	69	68	58	62 (62)	61 (50)	65	53	50 (63)	45
壓縮永久歪, B 法 (加黃: 153°C×45min)	70°C×22hr (%)	15	15	15	14 (34)	13 (31)	15	14	12 (28)	11
	100°C×22hr (%)	35	33	32	30 (70)	31 (68)	32	32	29 (66)	27

註: () 안의 數字는 酸化마그네슘 4 phr
Pentaerythritol 3 "
加黃促進劑 TRA 2 " 의 加黃에서 얻은 값이다.

Carbon black 의 粒子徑이 적으면 添加量이 적어되
고 耐摩耗性이 向上하는 反面 modulus 는 떨어진다.
그러나 引張強度나 伸張率은 다른 Carbon black 일때
와 같은 數值를 나타낸다. 다만 MT black 을 使用하면

同一 硬度에서도 引張強度는 떨어진다. MT black 의
粘度和 硬度가 낮은 配合物이 얻어지기 때문에 大量配
합이 可能하다. 表 10 은 同一硬度 配合에 있어서 各種
Carbon black 을 比較한 것을 나타낸 것이다.

表 10 加黃物의 硬度를 같게한 各種 Carbon black 의 比較

	1	2	3	4	5	6	7	8	
	(SRF)	(GPF)	(FEF)	(HAF)	(SPF)	(SAF)	(EPC)	(MT)	
Hypal3n 40	100	100	100	100	100	100	100	100	
昇華 Litharge 分散物 (活性 90%)	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	
AC p3lyethylene 617 A	2	2	2	2	2	2	2	2	
SRF black	55	—	—	—	—	—	—	—	
GPF black	—	45	—	—	—	—	—	—	
FEF black	—	—	45	—	—	—	—	—	
HAF black	—	—	—	40	—	—	—	—	
SPF black	—	—	—	—	40	—	—	—	
SAF black	—	—	—	—	—	35	—	—	
EPC black	—	—	—	—	—	—	45	—	
MT black	—	—	—	—	—	—	—	110	
Aromatic pr3cessoil	30	30	30	30	30	10	30	30	
Accelerator DM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
“ TRA	2	2	2	2	2	2	2	2	
概略粒徑 (μ)	75	56	53	31	31	20	30	250	
Mooney Viscosity ML ₁₊₄ (100°C)	37	35	35	34	40	31	35	41	
Scorch time MS (121°C)	V _m	12	11	12	12	15	12	14	11
	t ₁₀ (min)	14	14	13	10	10	10	12	12
100% Modulus (kg/cm ²)	65	56	51	51	67	42	56	69	
200% Modulus (kg/cm ²)	183	148	162	171	199	141	179	141	

加黃物의 物性 (153°C×30min)	引張強度 (kg/cm ²)	211	206	216	223	236	230	190	142
	伸張率 (%)	240	280	250	240	240	260	200	240
	硬度 (shore A)	72	71	69	69	73	71	73	76
	NBS 摩耗指數 (%)	390	420	430	540	490	565	470	150
	Yersley 反撥彈性 (%)	60	66	64	64	61	60	64	62
	引張強度 (ASTM D470) (kg/cm)	2.85	3.21	2.85	2.49	2.49	2.67	2.32	4.27
	引裂強度 (ASTM D624C) (kg/cm)	33.5	37.7	35.6	32.2	37.6	32.9	32.6	30.8
熱老化后의 物性 (121°C×7日間)	引張強度 (kg/cm ²)	232	200	207	216	232	207	162	148
	伸張率 (%)	160	170	180	160	150	170	130	170
	硬度 (shore A)	80	79	79	79	82	81	82	83
	引張強度殘留率 (%)	110	98	96	97	99	90	85	107
	伸張率殘留率 (%)	67	61	72	67	63	65	65	71
壓縮永久歪, B 法, (%)	70°C×22hr (%)	20	20	20	20	20	20	20	20
加黃: 153°C×35min	100°C×22hr (%)	30	28	27	29	29	28	29	29

鑛物質 充填劑中에는 SRF black 과 같이 單獨으로 균형이 맞는 性質을 가진 것은 없다. 균형을 맞추기 위해서는 여러가지 種類를 併用할 必要가 있으며 鑛物質 充填劑를 使用하면 Carbon black 에 比해서 伸張率이나 引裂強度는 커지지만 modulus, 引張強度, 耐水性, 耐摩耗性等은 떨어진다. Hard clay 는 加工安全性이 좋고 modulus, 引張強度, 引裂強度等이 큰 加黃物이 얻어지고 또 값이 싸므로 널리 使用되고 있으며 white carbon 은 가장 큰 引張強度, 引裂強度, 耐摩耗性等을 얻을수 있고 炭酸칼슘은 耐熱老化性이 좋다. titan white 는 耐熱性을 向上시킬 수 있으며 soft clay 는 耐熱老化性이

良好하고 加工安全性도 있으나 modulus 나 引張強度는 떨어진다. Mistron vapor 는 配合物의 生地粘度를 딱딱하지 않게 하므로 混練溫度를 낮출수 있으며 加工安全性을 좋게하고 modulus 도 크며 耐熱性도 良好하다. 表 11 에 等量配合했을 때의 各種 鑛物質 充填劑의 物性을 比較한 것을 소개한다.

다른 充填劑를 使用하여 同一 加黃硬度로 하였을 때 鑛物質 充填劑에서는 引張強度나 伸張率의 物性は 많은 차이가 있다.

表 12 에 그 data 를 소개한다.

表 11 白色充填劑 同一容量 配合時의 物性 比較

	1	2	3	4	5	6	7	
Hypalon 40	100	100	100	100	100	100	100	
Magnesium oxide (高活性)	4	4	4	4	4	4	4	
AC Polyethylene 617 A	2	2	2	2	2	2	2	
Aromatic process oil	30	30	30	30	30	30	30	
Pentaerythitol	3	3	3	3	3	3	3	
	2	2	2	2	2	2	2	
Hard clay	80	80	80	80	80	80	80	
Soft clay	—	90	—	—	—	—	—	
Hi-Sil 223	—	—	40	—	—	—	—	
Calcium Carbonate	—	—	—	150	—	—	—	
Mistron vapor	—	—	—	—	60	—	—	
Whitetex	—	—	—	—	—	110	—	
Catalpo clay	—	—	—	—	—	—	140	
Mooney viscosity ML ₁₊₄ (100°C)	34	30	129	34	33	—	34	
Scorch time MS (121°C)	V _m	10	11	50	10	11	12	11
	t ₁₀ (min)	40	34	13	18	20	20	27

加黃物の物性 (153°C×30min)	100% Modulus (kg/cm ²)	40	35	49	18	81	26	21
	200% Modulus (kg/cm ²)	70	53	114	32	88	48	46
	300% Modulus (kg/cm ²)	84	63	171	39	95	56	55
	引張強度 (kg/cm ²)	174	146	244	153	178	135	156
	伸張率 (%)	550	520	450	570	510	530	570
	硬度 (shore A)	67	63	81	57	76	63	61
熱老化後の物性 (121°C×7日 50, 後熱空氣老化)	引張強度 (kg/cm ²)	153	118	214	114	137	114	121
	伸張率 (%)	220	320	160	450	230	320	440
	硬度 (shore A)	75	70	91	69	82	75	72
	引張強度 殘留率 (%)	88	81	88	75	77	84	77
	伸張率 殘留率 (%)	40	61	36	80	45	61	76
	引裂強度 (ASTM D470) (kg/cm)	10.7	6.6	11.2	5.9	9.8	6.4	8.9
	" Die B (kg/cm)	64		107		69.4		
	" Die C (kg/cm)	53.5	42.7	76.5	33.8	53.5	38.3	40.9
	壓縮永久歪, B 法, 70°C×22hr (%)	57	53	56	49	54	48	43
	耐油性, 容積增加 (%), ASTM # 3oil, 121°C×70hr	60	58	50	63	57	57	67
	耐水性, 물에서 70°C×7日後, 吸水率 (%)	50	65	8	59	38	43	74

表 12 加黃物の 硬度를 같게 했을 때의 各種 鑛物性 充填劑의 比較

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hypalon 40	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Magnesium oxide (高活性)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
AC polyethylene 617 A	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Aromatic process oil	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Pentaerythritol (200 mesh)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Accelerator TRA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Hard clay	80	—	—	—	—	—	—	—	—
Soft clay	—	90	—	—	—	—	—	—	—
Hi-Sil 223	—	—	40	—	—	—	—	—	—
Atomite chalk	—	—	—	150	—	—	—	—	—
Mistron vapor	—	—	—	—	60	—	—	—	—
Whitetex	—	—	—	—	—	110	—	—	—
Catalpo clay	—	—	—	—	—	—	140	—	—
Calcene	—	—	—	—	—	—	—	100	—
Fibrene	—	—	—	—	—	—	1	—	110

充填劑의 相對的 經費 (Hard clay=1)	1	1.6	7.3	5.7	4.9	6.7	5.4	9.7	4.1	
Mooney viscosity ML ₁₊₄ (100°C)	34	34	58	47	27	42	50	48	32	
Scorch time MS (121°C)	V _m	10	10	20	14	9	13	17	17	9
	t ₁₀ (min)	40	41	13	19	17	18	22	14	20
加黃物の物性	100% Modulus (kg/cm ²)	40	39	25	42	48	35	53	40	51
	300% Modulus (kg/cm ²)	84	63	90	53	70	60	70	81	56
	引張強度 (kg/cm ²)	174	107	274	120	207	120	123	153	132
	伸張率 (%)	550	490	550	510	560	530	430	510	520
	硬度 (shore A)	67	70	70	71	69	69	71	70	71

(153°C×30min)	NBS 摩耗指數 (%)	85	60	160	70	90	90	—	150	60
	Yersley 反撥彈性 (%)	64	60	58	60	63	58	—	60	63
	引裂強度 (ASTM D624) (kg/cm)	53.4	46.3	58.7	34.7	48.1	37.4	46.3	53.4	40.9
體積增加	121°C×70hr, ASTM# 3oil(%)	60	56	56	52	64	57	57	51	56
	70°C×7日后, 물에서 (%)	50	54	21	63	40	36	55	57	46
熱空氣老化后 의 物性 (121°C×7日間)	引張強度 (kg/cm ²)	153	100	200	106	130	106	148	146	97
	伸張率 (%)	220	150	270	250	390	240	250	240	190
	硬度 (shore A)	75	73	80	73	75	80	79	78	80
	引張強度 殘留率 (%)	88	94	73	88	63	88	120	95	73
	伸張率 殘留率 (%)	40	31	49	50	70	46	55	50	37
壓縮永久歪, B法, 70°C×22hr(%) 加黃: 153°C×35min		57	57	48	46	59	40	46	62	51

加黃硬度, 引張強度, 伸張率等の 調整은 充填劑와 process oil의 混合 使用에 依한 物性 變化를 보면 process oil 等の 軟化劑를 增減하여 조절한다. Hard clay 表 13 과 같다.

表 13 希望한 性質을 부여하는 Hard clay와 Process 油量의 選擇

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hypalon 40		100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化마그네슘(高活性)		4	4	4	4	4	4	4	4	4
AC polyethylene 617 A		2	2	2	2	2	2	2	2	2
Hard clay		50	90	40	80	50	130	110	160	170
Aromatic process oil		50	55	15	30	—	40	15	25	45
Pentaerythritol		3	3	3	3	3	3	3	3	3
Accelerator TRA		2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mooney viscosity, ML ₁₊₄ (100°C)		14	16	41	35	82	39	72	72	43
Scorch timeMS (121°C)	V _m	3	4	10	11	24	13	24	26	15
	t ₁₀ (min)	32	38	37	39	36	37	28	24	33
加黃物의 物性 (153°C×30min)	100% Modulus (kg/cm ²)	14	25	26	37	44	60	86	106	74
	200% Modulus (kg/cm ²)	32	46	58	65	100	84	116	—	97
	300% Modulus (kg/cm ²)	44	56	76	74	123	93	121	—	98
	引張強度 (kg/cm ²)	183	141	241	178	204	128	151	128	104
	伸張率 (%)	620	590	580	580	540	520	500	280	440
	硬度 (shore A)	46	57	61	65	72	74	78	79	81
	NBS 摩耗指數 (%)	100	80	170	90	165	55	105	55	65
	Yersley 反撥彈性 (%)	74	71	75	71	72	62	62	55	55
	引裂強度 (ASTM D470) (kg/cm)	5.9	7.8	7.5	10.7	8.4	11.6	10.3	6.2	9.3
	引裂強度, Die C (ASTM D624) (kg/cm)	37.4	44.5	53.4	51.6	53.4	49.8	58.7	53.4	55.2
體積增加	ASTM# 3oil, (121°C×70hr) (%)	60	50	95	70	115	50	80	60	50
	물에서 (70°C×7日后) (%)	65	45	60	50	60	35	40	40	30
壓縮永久歪, B 法, (加黃: 153°C×45min) 70°C×22hr (%)		39	41	48	46	47	50	51	60	56

(5) 軟化劑

硬도를 낮추거나 柔軟性을 부여할 目的으로 軟化劑가 使用된다. 石油系, ester 系, 鹽素化合物系等이 一般의

으로 使用된다. 黑色物의 配合에 各種 可塑劑를 使用하였을 때의 物性을 보면 表 14 와 같고 그리고 Clay 配合에 各種 可塑劑를 使用하였을 때의 物性을 보면 表 15 와 같다.

表 14 黑色配合에 있어서 各種 可塑劑(等容) 使用時의 物性 比較

		1	2	3	4	5	6	7	8
Hypalon 40		100	100	100	100	100	100	100	100
Litharge (85% 分散)		29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4	29.4
AC Polyethylene 617 A		2	2	2	2	2	2	2	2
SRF black		55	55	55	55	55	55	55	55
Accelerator DM		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
" TRA		2	2	2	2	2	2	2	2
Sundex 790		30	—	—	—	—	—	—	—
Sundex 890		—	31	—	—	—	—	—	—
Butyloleate		—	—	27	—	—	—	—	—
Arizona 208		—	—	—	27	—	—	—	—
DOS		—	—	—	—	28	—	—	—
DOP		—	—	—	—	—	30	—	—
Chlorowax LV		—	—	—	—	—	—	35	—
Harflex 330		—	—	—	—	—	—	—	33
Mooney viscosity, ML ₁₊₄ (100°C)		41	41	27	28	28	31	33	20
Scorch time, MS (121°C)	V _m	14	14	10	10	9	10	11	8
	t ₁₀ (min)	19	19	17	15	21	23	27	16
加黃物의 物性 (153°C×30min)	100% Modulus (kg/cm ²)	40	48	35	37	49	48	42	63
	200% Modulus (kg/cm ²)	146	151	148	141	156	162	151	—
	引張强度 (kg/cm ²)	218	223	155	169	179	192	193	160
	伸張率 (%)	270	300	210	240	210	230	250	170
	硬度 (shore A)	65	68	66	64	65	68	66	70
	NBS 摩耗指數 (%)	215	200	295	—	285	255	205	130
	Yersley 反撥彈性 (%)	67	66	76	—	75	73	71	66
	引裂强度 (D-470) (kg/cm)	17	17	12	—	11	12	15	12
引裂强度 (Die C) (kg/cm)	190	210	160	—	150	175	190	100	
吸水率 (%), 70°C×7日后		3	2	3	—	3	2	3	5
脆化溫度 (°C)	Original	-64	-58	-70	-68	-68	-69	-64	-51
	121°C×7日 老化后	-50	-48	-50	-55	-66	-56	-60	-48
	121°C×14日 老化后	-40	—	-30	-40	-62	—	-55	-47
	Clash-Berg (°C) (703kg/cm ²)	-19	-16	-44	-41	-43	-34	-32	-20
熱空氣老化后 의 物性 (121°C×7日)	引張强度 (kg/cm ²)	204	204	181	171	155	176	156	148
	伸張率 (%)	180	170	140	160	150	150	200	130
	硬度 (shore A)	80	79	85	81	75	84	71	78
	引張强度 殘留率 (%)	94	94	116	101	86	91	81	92
	伸張率 殘留率 (%)	68	58	65	68	73	63	78	77
熱空氣老化后 의 物性 (121°C×14日)	引張强度 (kg/cm ²)	197	—	—	164	134	—	130	135
	伸張率 (%)	140	—	—	90	110	—	160	90
	硬度 (shore A)	93	—	—	86	82	—	75	82
	引張强度 殘留率 (%)	91	—	—	96	74	—	72	85
	伸張率 殘留率 (%)	52	—	—	38	53	—	62	50
	重量損失 (%)	6.3	—	—	8.1	6.9	—	0.8	1.2
壓縮永久歪, B法, 70°C×22hr, (%)		19	19	18	20	16	18	18	16

表 15 Clay 配合에 있어서 各種 可塑劑(等容) 使用時의 物性 比較

		1	2	3	4	5	6
Hypalon 40		100	100	100	100	100	100
酸化 마그네슘(高活性)		4	4	4	4	4	4
AC polyethylene 617 A		2	2	2	2	2	2
Hard clay		80	80	80	80	80	80
Pentaerythritol (200 mesh)		3	3	3	3	3	3
Accelerator TRA		2	2	2	2	2	2
Sundex 790		30	—	—	—	—	—
Butyl oleate		—	27	—	—	—	—
DOS		—	—	28	—	—	—
DOP		—	—	—	30	—	—
Chlorowax LV		—	—	—	—	35	—
Arizona 204		—	—	—	—	—	27
Mooney Viscosity ML ₁₊₄ (100%)		37	20	24	30	31	25
Scorch time MS (121°C)	V _m	11	6	7	10	8	8
	t ₁₀ (min)	41	35	35	35	45	29
加黃物의 物性 (153°C×30min)	100% Modulus (kg/cm ²)	35	23	26	25	28	23
	200% Modulus (kg/cm ²)	63	39	46	46	56	29
	引張強度 (kg/cm ²)	193	142	153	141	153	153
	伸張率 (%)	560	580	560	580	620	580
	硬度 (shore A)	63	59	64	62	62	—
	NBS 摩耗指數 (%)	80	107	119	79	85	109
	引裂強度 (ASTM D624-C) (kg/cm)	54	42	42	43	51	42
	Yersley 反撥彈性 (%)	70	76	75	73	70	73
	脆化溫度 (Original) (°C)	-34	-58	-58	-44	-40	-52
" (121°C×7日老化后) °C	-26	-28	-48	-38	-40	-38	
熱空氣老化后 의 物性	引張強度 (kg/cm ²)	158	162	148	162	130	130
	伸張率 (%)	220	170	200	170	220	220
	硬度 (shore A)	75	83	72	79	67	77
	引張強度 殘留率 (%)	82	115	96	114	85	86
	伸張率 殘留率 (%)	39	29	36	29	36	38
壓縮永久歪, B 法, 70°C×22hr, (%) (加黃: 153°C×45min)		44	47	47	50	51	45

石油系 軟化劑는 값이 싸기 때문에 가장 많이 사용된다. bleed 限界는 一般的인 芳香族系로서 55 phr 정도이며 naphthene 系로서 15~20 phr 程度이고 paraffin 系는 사용하지 않는 것이 좋다. 低溫特性을 改良할 目的으로 ester 系 例컨대 DOS, DOP, butyl oleate 等이 사용된다. DOS는 高價이기 는 하지만 耐寒性이 가장 우수하고 石油系 軟化劑에 比하여 加黃速度, 耐 ozone 性 耐熱性 等의 性質이 다르기 때문에 代替할 때에는 注意를 要한다. 石油系 軟化劑는 一般的으로 加黃物을 着色하지만 ester 系를 사용한 加黃物은 淡色이다. 그러나 電氣特性은 떨어진다. 未加黃生地에 對한 軟化效果는

ester 系쪽이 크다. 鹽素化 파라핀은 다른 고무에는 耐熱附劑로서 사용되지만 Hypalon 일 때에는 耐熱性以外에 引張強도와 耐熱老化后의 伸張率의 殘留率을 크게 하고 低溫特性도 比較的 良好하다. 鹽素化度는 40% 정도가 좋으며 50% 以上의 鹽素化物에서는 耐熱性은 向上되나 低溫特性이 나빠진다.

Hypalon 48에 對한 軟化劑의 效果는 硬度에 對해서는 ester 系나 鹽素化 파라핀系 共히 Hypalon 40과 같으나 modulus는 높고 또 反撥彈性도 우수하다. 石油系 軟化劑는 Hypalon 48에는 相溶性이 모자라므로 特別히 aniline point가 낮은 芳香族系를 選擇할 必要가 있다.

加黃物의 硬度는 Hypalon 40 일때에 比하여 約 10 point 上昇하고 modulus도 크다.

Factice는 配合生地中の 軟化劑의 相溶性을 增加시킨다. 硬度가 55 以下の 유연한 加黃物일때 使用된다.

(6) 其 他

i) 加工 助劑

Open roll 이나 calender roll 에의 粘着防止나 押出性 改良을 위해서는 Hypalon 과의 相溶性이 좋은 microcrystalline wax 가 使用된다. 石油系나 paraffin 系 wax 도 使用되기는 하지만 bleed 性이 있기 때문에 使用量이 制限된다. polyethylene glycol 은 77°C 以下에서, 그리고 低分子量 polyethylene (AC polyethylene 617A)은 77°C 以上에서 加工 助劑로서 효과가 있다. 스테아르산 및 그 誘導體도 使用되나 litharge 配合에서는 scorch 가 빨라진다. NR, SBR, BR 등을 blend 하면 價格이 引下되고 粘着性 改良을 위한 目的以外에 加工性도 改良된다 特別히 BR 을 3~5 phr 添加하면 加工性이 向上한다.

ii) 粘着附與劑

粘着性 向上을 위해서는 clay 配合에 芳香族 process oil 을 併用하면 좋다. 一般의 粘着附與劑로서는 低分子量의 Coumarone inden resin 또는 poly- α -methyl styrene 을 10~15 phr 使用하면 效果가 있다.

iii) 顏料

Hypalon 은 어떠한 色으로도 着色이 可能하며 適當한 着色顏料를 使用하면 相當히 長期間의 室外 曝露에도 견딘다. 그러기 위해서는 紫外線을 吸收함과 同時に 長期間 安定한 顏料를 使用하는 것이 必須條件이다. Hypalon 에 使用되는 顏料를 들면 表 16 과 같으며 表에서 보는 바와 같이 顏料는 効力에 따라서 4 가지 group 으로 分類된다. phthalocyanine 系나 Carbon black 系는 보다 効力이 強하고 最低必要量은 3 phr 이다. 6 年間の 室內 曝露에서도 褪色하거나 龜裂이 생기지 않는다.

表 16 Hypalon 用 顏料 分類

色 相	使 用 顏 料	最低必要量 phr
White	Rutile type Titan White	35
Yellow	Chrom yellow	6
	Toluidine yellow	6
Orange	Molybden orange	6
Red	Toluidine red	6
	Red iron oxide	10
Green	Phthalocyaninegreen	3
Blue	Phthalocyanine blue	3
Black	Carbon black	3

黃色이나 orange 系는 6 phr 이 必要하며 濃色系는 比較的 安定하나 淡色系는 耐久性이 약간 떨어진다. red iron oxide 는 最低 10 phr 必要하며 安定性은 良好하나 着色力이나 鮮明度 등이 떨어지기 때문에 比較的 多量 配合한다. 白色顏料는 titan white 만이 使用可能하며 Lutile type 이 35 phr 程度 必要하다. 또 pastel color 로 着色할 때의 base 顏料가 된다. 色調面에서 보면 黃色이나 orange 色은 靑色이나 綠色과 比較하여 着色力이나 耐久性 등이 떨어진다. 中間色을 내기 위해서는 顏料의 混用도 이루어지고 있으며 blend 比率은 各各의 最低 使用量을 比例 配分하므로써 算出된다.

V. Chlorosulfonated Polyethylene의 加工

未加黃 Hypalon 은 熱可塑性樹脂와 類似한 性質을 가지고 있으며 室溫에서는 腰部가 強하나 roll 이나 banbury, mixer 에서 生地溫度가 上昇하면 生地粘度는 急激히 低下한다.

Hypalon 의 粘度와 溫度와의 關係를 보면 그림 4 와 같다.

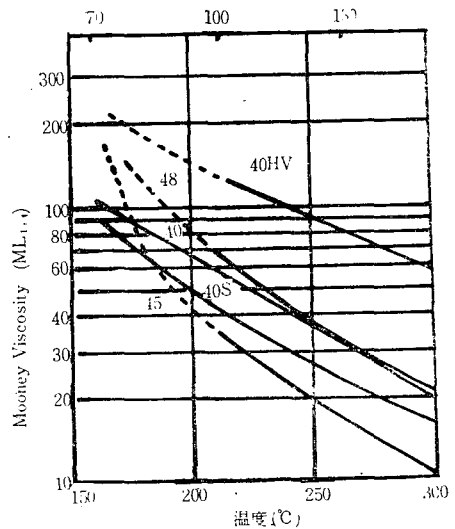


그림 4 各種 Hypalon 의 粘度와 溫度의 關係

Hypalon 45 는 溫度에 依한 粘度變化가 특히 크다. Hypalon 은 NR 또는 黃變性 CR 과 같이 내림에 依한 分子切斷은 일으키지 않으며 Hypalon 을 roll 에서 내림질 하면 粘着性을 띠고 軟化되지만 그러나 生地를 冷却하면 원상으로 되돌아와 全然 可逆의이 된다. 卽單

純히 溫度에 依한 狀態變化에 불과하다. 또 Hypalon내 림 生地는 室溫에서는 바삭바삭하여 粘着性이 떨어지지만 加溫이 되면 生地는 粘着性이 되고 mold flow도 좋아진다. 原料 polymer의 安定性(粘度, 加工性, 加黃速度等은 貯藏期間의 長短에 關係없이 良好하다. 그러나 熱可塑性 때문에 高溫에서 貯藏하면 原料 Chip의 cold flow를 生成하고 다시 壓力과 時間이 더해지면 커다란塊狀이 되어 버린다. 따라서 原料 polymer는 冷所에 貯藏하고 入荷가 빠른 polymer부터 먼저 使用하는 것이 좋다.

Polymer의 標準 type은 Hypalon 40으로서 40은 加工性과 加黃物의 物性이 均衡이 잡혀있다. Hypalon 40S는 生地粘度가 낮기 때문에 Carbon配合에 있어서 發熱을 減少시키고 可塑劑의 使用量을 낮출수가 있다. 反對로 高粘度의 40HV를 使用하면 未加黃生地의 凝集力이 크게되고 高充填配合이 可能하게 된다.

配合藥品에 對해서는 이미 記述하였으나 加工上의 面에서 다시 한번 思考하여 보기로하면 앞에서 言及한 바와 같이 고무工場에서 널리 使用되고 있는 亞鉛華나 스테르酸亞鉛은 비록 少量이 混入되어도 耐熱老化性을 현저하게 低下시키므로 使用하지 않아야 한다. vaseline이나 paraffin은 離型劑로서 使用되는데 bloom할 염려가 있으므로 使用量을 少量으로 制限하여야 한다. 低分子量의 polyethylene은 融點 以上에서 그리고 polyethylene glycol은 低溫에서 離型劑로서 效果가 있으며 여러 가지 離型劑를 少量씩 混合하여 使用하므로써 廣範圍한 溫度에서 有效하도록 하는 것이 좋다. 스테아르酸系는 litharge 加黃系에서 scorch하기 쉽다. process oil을 多量으로 使用할 때에는 芳香族만 使用하면 腰部가 약해서 粘着하기 쉬우므로 naphthene系 oil을 15~20 phr程度 blend하면 加工하기 쉬워진다. BR을 3~5 phr 使用하면 效果가 있고 또 Factice는 Hypalon과 相溶性이 있어 oil을 多量 配合했을때의 粘着化를 防止한다. 그러나 Factice는 耐熱性과 其他 物性을 多少 低下시킨다.

1. Roll 混練

Hypalon은 一般의인 고무用 roll에서 作業할 수 있으나 生地의 發熱이 크므로 冷却效果가 좋은 roll을 使用하는 것이 바람직한 일이다. 素練이 되지 않으므로 friction比는 크지 않아도 좋다. Hypalon은 冷 roll에서도 生地自體의 發熱로 軟化되어 스무스한 band를 形成하며 roll溫度가 上昇하면 生地가 過度하게 軟化한다. 따라서 分散不良 및 scorch 등의 현상을 일으킨다. Hypalon의 roll混練은 一般의으로 時間이 오래 걸리고

熱履歷도 많이 받기 쉬우므로 될 수 있는대로 짧은 cycle로 混練하는 것이 좋다. 混練 順序를 들면 대개 다음과 같다.

(1) Chip을 roll에 넣고 깨끗한 sheet가 되면 顏料를 加한다(冷却水를 통과 시킨다).

(2) Litharge (또는 酸化마그네슘, pentaerythritol), 老化防止劑, 硬質充填劑, 軟質充填劑의 一部.

(3) 充填劑의 나머지과 軟化劑

(4) 加黃促進劑, 老化防止劑 NBC

(5) 칼질, Sheetting out (生地溫度 80~90°C) 冷却, 大體로 25~30分 程度의 時間이면 混練이 可能하며 아래에 이들 各各의 注意點을 記述한다.

i) 酸化마그네슘과 polyethylene은 充填劑와 混合하여 同時에 添加한다. 單獨으로 添加하면 back roll에 沾거 버리기 쉽다. 스테아르酸을 酸化마그네슘 다음에 添加하면 分散이 좋아진다.

ii) Litharge는 masterbatch나 또는 paste狀의 미리 分散시킨 것을 使用하면 分散이 좋아지고 混練時間이 短縮된다.

iii) 硬質充填劑는 처음에 加한다. oil과 同時에 添加하면 分散이 나빠진다.

iv) 軟化劑等의 加工助劑는 미리 充填劑와 混合하여 두었다가 添加하면 製品의 層狀龜裂을 防止한다.

v) 混練中の roll에 조그마한 回轉 bank를 만들어 놓도록 roll간격을 조정한다.

vi) 配合劑의 添加法으로서는 먼저 加한 것이 完全히 分散한 다음 다음 것을 加한다고 하는 一般의인 方法을 取하지 않고 하나의 配合劑를 다 넣은 다음, 바로 다음 充填劑를 加한다. 미리 몇가지의 混合劑를 混合하여 두는 등의 手段을 取하여 재빨리 添加한다.

vii) 混練中 生地溫度가 上昇하여 roll에 粘着할 때는 잠시 添加를 中止하고 일단 生地를 冷却시킨 다음 混練을 다시 시작한다.

2. Banbury 混練

混練時間이 짧고 生地發熱이 적은 點에서 roll混練보다 우수하다. 充填係數는 다른 고무보다 약간 커서 70~75%가 標準이다. Hypalon에는 upside down法이 效果가 있다. 充填劑, 金屬酸化物, 加工助劑, 可塑劑 등의 順序로 加하고 맨 뒤에 polymer를 加하며 一般의으로 1~2분에 끝마친다. 現場混練은 mixing時間을 짧게 4~5分內에 마친다. 따라서 upside down法에 가깝게 1 Step mixing으로하여 加黃促進劑 以外的 配合物은 Hypalon 軟化後 바로 全量 加한다. 다만 硬質充填劑를 먼저 加하고 軟化劑는 뒤에 加한다. 冷却水를 通

過시커 꺼내는 溫度는 105°C 以下로 한다. scorch 가 빠른 配合에서는 加黃促進劑는 sheeting roll 에서 加한다. 다음에 banbury 混練에 對한 例를 몇가지 들어본다.

(1) 標準作業 (1)

	(min)
充填劑, 可塑劑, 安定劑, Hypalon.....	0
離型劑.....	3~4
加黃促進劑.....	5~6
꺼냄(꺼내는 生地溫度: 95~105°C).....	6~7

(2) 標準作業 (2)

	(min)
Hypalon.....	0
Litharge(또는 酸化마그네슘), 補強性充填劑...3~5	
軟質 充填劑, 軟化劑의 順으로 빨리빨리 넣는다.	
加黃促進劑.....	5~6
꺼냄.....	6~7

(3) 高充填配合

	(min)
Hypalon, Litharge(또는 酸化마그네슘), 離型劑 0	
充填劑 1/2.....	1
充填劑 1/6+可塑劑 1/3	2.5
充填劑 1/6+可塑劑 1/3	4.0
充填劑 1/6+可塑劑 1/3	7.0
加黃促進劑	9.0
꺼냄(꺼내는 生地溫度: 100~105°C)	10.0

(4) 樹脂變性配合(充填係數: 0.75~0.80)

	(min)
Hypalon, Litharge(또는 酸化마그네슘)	0
樹脂, 加工助劑, 可塑劑, 充填劑	
Pentaerythritol, 加黃促進劑.....	4
꺼냄(꺼내는 生地溫度: 115~125°C)	5~6

3. 生地の 貯藏, 熱入作業

混練한 生地는 얇게하여 冷却시켜야 하며 물에 담거나 물을 끼얹으면 急冷하는데 쌓아 올리기에 完全히 乾燥시킬 必要가 있다. 反應機構에서 記述한 바와 같이 水分은 Hypalon 의 加黃을 促進시키므로 生地를 scorch 시키기 쉽다. 따라서 保管場所도 濕氣가 적은 乾燥한 場所가 理想의이고 練生地는 될수. 있는 대로 빨리 使用하는 것이 좋다. Hypalon 의 冷却生地는 매용 딱딱하므로 그대로 roll 에 넣으면 負荷가 커서 위험하며 Hypalon 의 Sheet 도 分斷되어 時間이 걸리므로 roll 間隙을 넓힌 다음 數回通過시키면 生地溫度가 上昇하여 柔軟하게 된다. 生地가 柔軟하여지면 roll 間隙을 좁혀 고무를 감고, 고무面이 平滑하게 된 다음 다른 남은 生地를 加하고 roll 間隙을 넓혀서 熱入作業으로 옮

긴다. Hypalon 生地는 熱入作業中에 發熱하기 쉽고 roll 에 粘着하거나 scorch 되기 쉽다. 따라서 作業을 中斷할때 비록 短時間 일지라도 반드시 roll 에서 꺼내어 넓게 펼쳐놓고 冷却시킬 必要가 있다.

4. 押出作業

L/D 가 큰 押出機를 利用하면 cold feed 方式이 可能하며 L/D 가 적은 押出機에서는 熱入作業이 必要하게 된다. 押出機의 溫度條件은 配合에 따라 다르나 投入孔 또는 後部를 低溫으로 하고 先端을 高溫으로 한다. Hypalon 은 熱可塑性 때문에 押出機의 投入孔 부근에서는 生地가 딱딱하여 back pressure 가 커져서 空氣拔取의 效果가 생긴다. Die 부근에서는 高溫이기 때문에 軟化되어 고무面이 良好한 製品이 얻어진다. 溫度條件의 一例를 들면 다음과 같다.

Screw	冷却
供給部	50°C
Barrel	60°C
Head	80°C
Die	90°C

Hypalon 은 高溫時의 凝集力이 弱하므로 고무處面의 平滑度가 許容되는 범위에서 低溫으로 作業하는 것이 바람직 하다. 熱入生地는 될 수 있는 대로 一定한 溫度로 維持하고 生地粘度 變化를 最少限으로 줄인다. FEF black 은 押出特性을 向上시키고 板狀構造의 充填劑를 使用하면 mold flow 가 改良되는 點等 다른 polymer 와 같다.

5. Calender 作業

Roll 溫度條件은 配合條件에 따라 다르고 大體로 60~90°C 의 範圍內로서 top roll 은 가운데 roll 보다 約 10°C 높게 한다. calender 條件의 一例를 들면 아래와 같다.

	고무塗布	Sheeting	ply up
위 roll	94~105°C	27~38°C	4~105°C
가운데 roll	83~94°C	27~38°C	44~55°C
아래 roll	따뜻하게	따뜻하게	따뜻하게

熱入作業에서 生地를 가운데 roll 의 溫度까지 加熱하여 供給한다. sheet 中の 氣泡를 없애는데는 低溫 roll 이 效果의이고 bank 를 적게하여 回轉시키고 공기를 拔取한다. 溫度가 높으면 sheet 面은 平滑하게 되지만 roll 에 粘着하기 쉽다. 生地가 柔軟하면 Calender 만으로는 氣泡의 拔取가 어려우므로 熱入作業中 될수 있는 대로脫

氣泡한다. roll分離의 改良을 위해서 스테아르酸이나 vaseline 등을 使用하며 高溫에서는 AC Polyethylene 을 使用한다. 1 回의 calendering 에서 얻어지는 두께는 1 mm 까지로서 그 以上은 ply up 할 必要가 있다. ply up 은 한쪽 ply 가 加熱되어 있으면 다른쪽은 冷却되어 있어도 壓着하면 充分히 接着한다.

6. 貼付加工

Hypalon 의 未加黃生地는 딱딱하여 바삭바삭하므로 粘着性이 떨어진다. 50~60°C 로 加熱하면 粘着性을 더므로 溶劑를 使用하여 貼付加工을 할 수 있다. 溶劑는 toluene, xylene, MEK 등도 使用할 수 있지만 Cyclohexane 을 使用하면 氣泡를 生成하는 일 없이 表面粘着性을 갖도록 할 수 있다. Open tack time 을 짧게 하는 데는 trichlene (trichloroethylene) 을 使用하면 좋다. 加黃系에서는 epoxy 加黃系가 粘着性이 풍부하다.

[다음호에 계속]

<TOPICS>

유유럽 플라스틱工業의 現況(1974)

1974 年度 유유럽의 플라스틱工業은 다음과 같이 요약된다.

即 플라스틱 材料의 世足은 極甚했고 樹脂 제조업자의 操業度는 낮아서 때로는 40%로 하락되었다.

加工業者는 1974 年 前半期에 大量의 在庫를 가졌었고 플라스틱 사용업체로부터도 購入抵抗에 當面했으며 또 사용업체에서는 제품 또는 반제품의 在庫를 갖고있는데다가 世況으로 因한現金의 유통不足에 타격을 받았다.

1974 年 前半期에는 그래도 좋았으나 後半期에는 아주 좋지 않았다. 前半期에는 樹脂제조업자가 석유화학 원료의 대금지불의 능력부족에 고심했지만 플라스틱의 값이 처음에는 上昇했기에 다소 安定되어 그 생산량은 1973 年의 前半期를 上廻했다.

一般用 플라스틱 生産의 伸率은 西獨이 6%, 英國이 7%, 이탈리아가 10%, 佛란서가 약 12%, 荷蘭다가 약 30%였다. 西獨의 1974 年 前半期 플라스틱 수출은 前年比로 數量으로는 30%, 금액으로는 100%씩 각각 증가되었다. 이것은 西獨의 國內市場이 먼저 低下를 보였기 때문이나 英國은 완전히 西獨과는 달리 1974 年度 플라스틱 輸入은 1973 年에 비해 25%가 증대되어 80 萬 ton 에 達했고 輸出은 2.7% 만이 증가되었다. 英國의 가치는 大陸 유유럽보다 약간 떨어진 수준이다.

加工業者는 1974 年 前半期는 極端으로 망한 해였다 西獨의 주요한 加工業者는 1974 年 6~9 月 年決算에서 아주 좋은 成績을 보였다.

1974 年 4 分期의 플라스틱工業은 봉사활동이 감소되었는데 樹脂제조업자는 加工業者의 재고증가가 있다하더라도 量的으로는 25~27%로서 75%는 지났지만 이

것도 최종 사용자가 갖고 있는 加工製品이나 半製品의 재고를 합하면 적당하다. 플라스틱 工業에서는 건축공업의 不振으로 poly ester 強化 波板의 大量 재고가 큰 원인이 되었다 여하튼 건축공업은 유유럽 全지역에 있어서 1974 年을 통하여 不振했고 이것이 플라스틱工業에 큰 영향을 끼쳤다. 건축은 플라스틱의 중요한 시장으로서 西獨에서는 30%, 이탈리아에서는 21%, 英國에서는 19%, 佛란서에서는 16%로 차지하고 있다. 플루스틱 업자는 그 不振으로 감산태세를 취하여야 했고 西獨의 某 PVC maker 는 12 月의 生産을 40%로 줄였고, 英國에서는 LDPE 를 35%, PP 를 20% 감산시켰으며 佛란서에서는 PS 를 10 月부터 40% 감산시켰다.

1975 年 5 月~6 月경에는 國內수요가 回復되어 年末에는 플라스틱 公업이 8~10%를 伸張될 것으로 展望하고 있다.

European Plastics News, No.1, 20(1975)

고무와 wire cord 와의 靜的接着試驗

피레리 회사에서 EC 시험에 相當하는 기술적 품질을 나타내는 고무와 스틸 코오드와의 引張接着 試驗法을 개발했다. 개발된 DMP(단롭 改良피레리)法으로 稱하는 이 方法은 시험편의 成形能率이 높고 成形시험편마다 코오드의 숫자가 많은 利點이 있는데 시험편은 코오드가 고무 속에 묻혀진체 길이 만이 다른 2種 卽 1種은 승용차타이어 코오드용(시험편의 斷面 24×10 mm)이고 다른 1種은 트럭 코오드용(斷面 24×16mm)으로 만든 것을 사용하였다. 前者는 지름 10mm 인 구멍을 後者는 지름 12.5mm 인 구멍을 通하여 引張試驗을 한다. 相互 交換될 수 있는 구멍을 준비한 간단한 治具를 이용하여 1個의 DMP 시험편으로 승용차와 트럭용을 평가하는데 便利 응용된다.

Rubber Industry., 9, 19(1975)