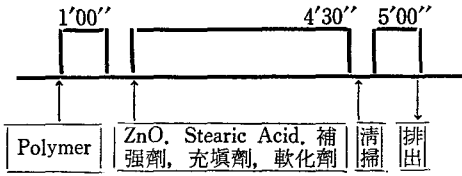


volume 의 65% 程度로하여 그림과 같은 混練順序에 依하여 5分間 混練을 行하였다.



2.3. 로울러 混練作業

Banbury 排出 冷却時 2.1의 6''roll 을 利用하여 roll 간격 3.0mm 에서 黃과 加黃促進劑를 約 3分間에 混入하고 roll 간격 0.5mm 에서 5回 삼각접기를 行한 다음 Sheet 하였다.

3. 熟入作業

2.1의 6''roll 을 利用하여 roll 간격 3.0mm 에서 4分間 熟入作業을 行한다음 押出機에 供給 押出特性 試驗에 利用하였다.

4. 試驗方法

4.1. Mill Shrinkage

2.1의 6''roll 을 利用하여 "ASTM D 1917 SBR 配合고무의 收縮率 試驗方法"에 따라 試驗操作을 行한다음 試料를 100°C 로 調節된 oven 에서 1時間 維持시킨後 室溫에서 1時間 放冷時 그 길이를 測定 收縮率을 計算하였다.

4.2. 押出特性試驗

L/D가 12이고 screw 直徑이 50mm 인 押出機를 利用하여 screw 溫度: 40±5°C, barrel 溫度: 70±10°C, head 및 die 溫度: 110±15°C, screw 回轉數: 20rpm 條件下에서 "ASTM D 2230 SBR 配合物의 未加黃고무에 대한 押出特性 試驗方法"에 따라 다음과 같은 特性

試驗을 行하였다.

4.2.1. 押出速度: Rod die 를 使用하여 1分間에 押出된 總길이(cm/min).

4.2.2. 押出容量: Garvey die 를 使用하여 1分間에 押出된 總容量(cc/min).

4.2.3. 線收縮率: Rod die 를 使用하여 押出時의 길이에 대한 24時間 放冷時의 收縮된 길이(%).

4.2.4. 形狀評價: Garvey die 押出物에 대한 評點을 다음과 같은 4個部分에 着眼點을 두어 各部分에 대한 滿點을 4點으로 하고 가장 나쁠경우 1點으로 하였다

- ① 斷面: 氣泡의 有無.
- ② 表面: 平滑의 程度.
- ③ Edge: 요철의 程度.
- ④ Corner: 날카로움의 程度.

例: 가장 좋을 경우 16(4, 4, 4, 4). 가장 나쁠 경우 4(1, 1, 1, 1).

4.2.5. Die swell: Garvey die 押出物을 利用하여 아래의 式에 따라 計算을 하였다.

$$\text{Die swell}(\%) = \frac{\text{Shrinkage}}{100 - \text{Shrinkage}} \times 100.$$

$$\text{다만 shrinkage} = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

여기서 L: 押出物의 實際길이

$$L_0: \text{理論上의 길이} \left(= \frac{w}{A \times S_0} \right)$$

A: 押出 die 에서 計算된 理論斷面積.

S₀: 配合고무의 比重.

w: 試料 100cm 의 重量.

結果 및 考察

1. 各種合成고무의 押出特性

各種合成고무에 대한 押出特性은 表1과 같다. 押出特性의 良不를 評價할때는 一般의으로 金型膨脹이 적

配合 1.

配合劑	Polymer	天然고무	SBR	BR	NBR	EPDM	IIR
Polymer		100	100	100	100	100	100
ZnO		5	3	3	5	5	5
Stearic Acid		3	1	2	1	1	3
HAF Black		50	50	50	—	50	50
SRF Black		—	—	—	50	—	—
Highly Aromatic oil		—	—	5	—	—	—
Sulphur		3	1.75	1.75	1.5	1.5	2
Accel. TBBS		—	1	1.5	—	—	—
Accel. DM		1	—	—	1	—	0.5
Accel. M		—	—	—	—	0.5	—
Accel. TT		—	—	—	—	1.5	1
Total		162	156.75	163.25	158.5	159.5	161.5

고, 押出速度가 빠르며, 또 表面은 平滑한가 그 對象이 된다.

天然고무인 경우는 이들 3者의 性質은 모두 良好하다. 그러나 可塑性 變化가 크기 때문에 지나친 素練作業이나 押出時 金型의 溫度가 높을 경우에는 오히려 Edge 部分의 形狀이 變化한 憂慮가 있다.

表 1의 結果에 依하면 押出物은 길이 方向으로는 收縮이, 斷面方向으로 膨脹이 同時에 일어나게 되며 따라서 押出物의 線收縮率과 金型膨脹 그리고 mill 收縮의 3者 사이에는 相關關係가 있다.

또한 mill 收縮의 경우 收縮에 대한 polymer의 溫度依存性(室溫 및 100°C)은 天然고무보다 合成고무쪽이 크다

天然고무에 比하여 合成고무가 mill 收縮이나 押出特性이 不良하나 溶液重合 SBR(Tufdene 2003)만은 例外이다. 이는 乳重合 SBR에 比하여 加黃고무의 物理的 性質은 多少 劣等하나 加工性을 主로한 SBR 이기

때문에 乳重合 SBR, BR 등에 混合함으로써 이들의 加工性을 改善시켜 준다.

BR 고무는 收縮이 크고 金型膨脹이 크며 藥品의 混合성이나 roll 捲取性이 대단히 不良하다. 特히 低 Cis BR 보다 高 cis-BR 쪽이 더욱 不良하다.

NBR 역시 收縮이 크고 金型膨脹이 크며 混合 및 押出時 發熱이 크다. 따라서 이들의 押出時는 金型의 溫度를 多少 높인다든지 process 油와 같은 加工油를 混合하면 押出性은 改善될 수 있다. 이밖에 EPDM는 押出速度는 他 合成고무에 比하여 比較的 良好하나 收縮이 크고 金型膨脹이 크며, IIR 은 收縮이 적은 反面 押出速度가 대단히 느리고 金型膨脹이 크다. 이들 역시 金型의 溫度를 높이고, 滑石이나 clay와 같은 充填劑를 少量 添加한다든지 또는 加工油나 사부와 같은 滑劑를 混合해 줌으로써 加工性은 改善될 수 있다.

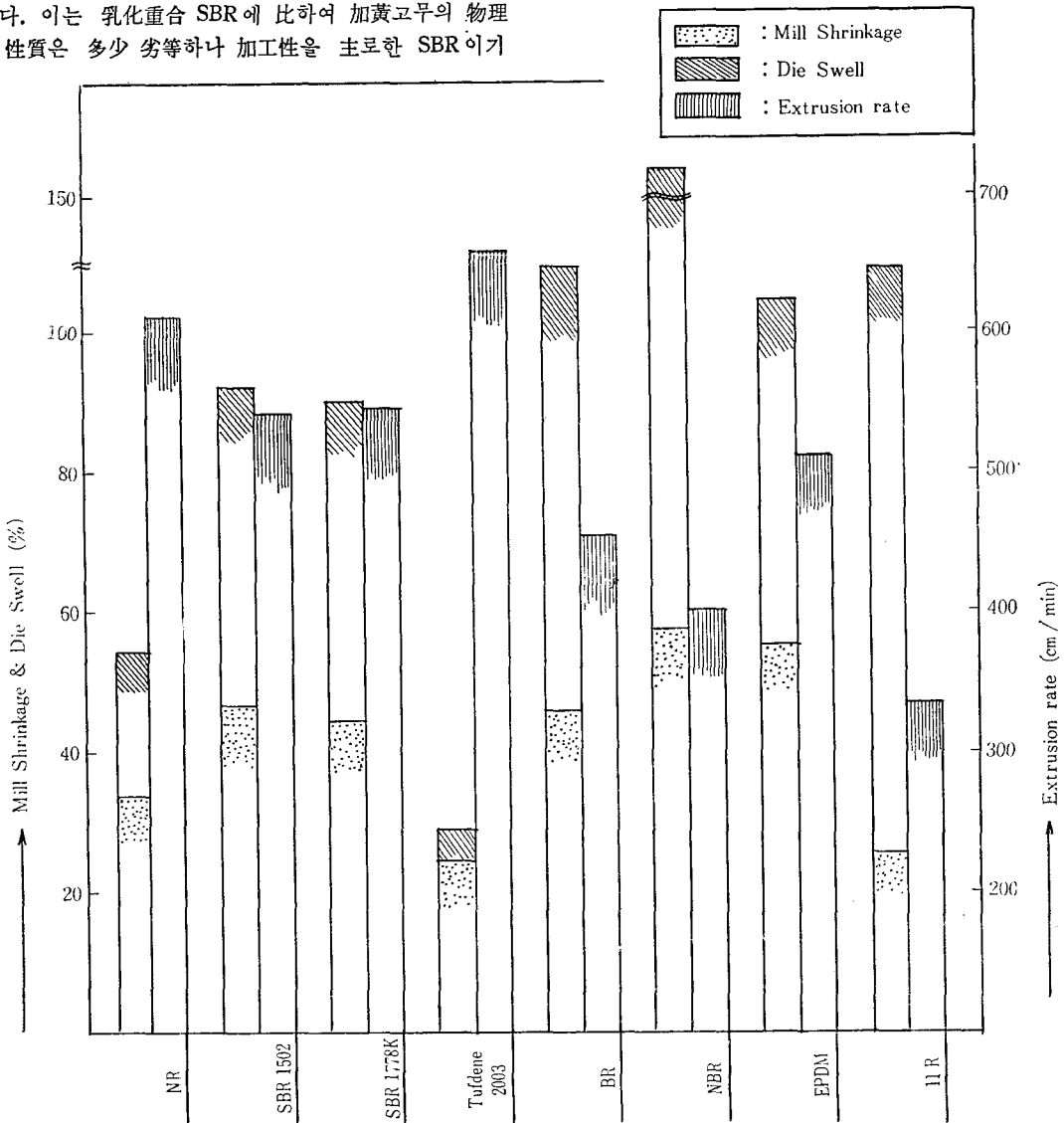


그림 1 各種 合成고무의 押出特性 比較

表 1. 各種合成고무의 押出特性 比較

Polymer	天然고무	SBR			BR	NBR	EPDM	IIR
	RSS#3	1502	1778K	2003	JSR BR01	JSR 230SH	Esprene 301	Butyl 218
Banbury								
chamber temp(°C)	135	147	134	134	126	149	148	130
incorporation time	45 "	1'20"	1'45"	45"	—	1'30"	1'10"	1'00"
消費電力 {最大 (Kw) 最小	6.4	8.3	6.7	6.4	6.4	7.0	8.0	5.6
	5.0	6.2	5.2	5.1	5.4	6.1	6.1	4.9
Roll								
mill shrinkage(%)								
室溫	32	40	39	15	41	45	43	24
100°C	34	46	44	23	45	57	54	26
(差異)	2	6	5	8	4	12	11	2
Extruder								
押出速度(cm/min)	614	540	546	663	452	399	512	331
押出容量(cc/min)	216	215	216	199	194	208	207	175
線收縮率(%)	2.0	7.3	6.5	1.5	9.5	13.5	6.2	3.0
形狀評價	16(4.4.4.4)	15(4.4.3.4)	15(4.4.3.4)	16(4.4.4.4)	13(4.3.3.3)	14(3.4.3.4)	13(4.4.3.2)	15(4.3.4.4)
die swell(%)	54	92	90	28	111	153	104	109

2. 素練의 効果

素練作業은 強力한 機械의 剪斷力과 酸素 또는 素練促進劑에 依한 radical 反應에 依하여 長鎖上 高分子鎖를 切斷하므로서, 原料고무의 彈性을 破壞하여 可塑性和 粘着性을 부여하고, 配合劑의 混合이나 未加黃고무의 加工操作을 容易하게 하는 作業으로서 고무의 製造工程中 가장 必要한 基礎的인 作業이다.

合成고무는 이러한 素練作業에 依한 可塑度 變化가 적기 때문에 過少素練에 依한 加黃고무의 物理的性質이나 加工性의 變化가 크지 않으나 天然고무의 경우는 이 素練의 程度에 따라 대단히 敏感하다.

配合 2.

	天然고무配合(黑色)		SBR 配合(白色)	
RSS#3	100		KOSYN 1502	100
ZnO	5		ZnO	3
Stearic Acid	3		Stearic Acid	2
HAF Black	50		Nipsil VN-3	50
Highly Aromatic Oil	5		Naphtenic Oil	5
Sulphur	3		DEG	3
Accel. DM	1		Sulphur	2
			Accel. DM	1.2
			Accel. TS	0.2
Total	167		Total	166.4

表 2. 素練의 效果

Polymer	天然고무				SBR			
	0	5	15	25	0	5	15	25
raw Mooney(ML ₁₊₄ 100°C)	90.5	64.5	45.0	35.5	54.0	50.5	48.0	45.5
compound Mooney(〃)	69.5	62.5	50.0	46.5	114	114	115	117
chamber temp(°C)	134	132	127	126	136	135	135	135
mill shrinkage(%)	34	29	23	17	48	47	46	44
押出速度(cm/min)	584	627	658	679	465	478	491	500
押出容量(cc/min)	212	214	213	216	204	209	204	209
形狀評價	16(4.4.4.4)	16(4.4.4.4)	16(4.4.4.4)	15(4.4.3.4)	10(3.2.2.3)	12(4.3.2.3)	12(4.3.2.3)	12(4.3.2.3)
線收縮率(%)	2.5	1.7	1.0	0.4	5.8	5.5	5.2	5.1
die swell(%)	57	50	40	31	120	114	102	101

表 2의 결과와 같이 素練時間에 따라 천연고무 SBR 共히 押出速度가 向上되고 金型膨脹이나 mill收縮이 良好하게 된다. 그러나 그 경향은 SBR 보다 천연고무가 크다. 이는 天然고무가 素練의 效果가 크기 때문에 素練에 依한 고무의 分子量을 적게하므로서 粘性定數를 적게한 結果이다. 그러나 過度한 素練作業은 오히려 押出物의 形狀을 不良하게 한다. 따라서 NR은 適當한 素練作業이 必要하며 SBR은 素練의 效果가 적다 하더라도 素練作業을 行하므로서 押出性은 改善된다.

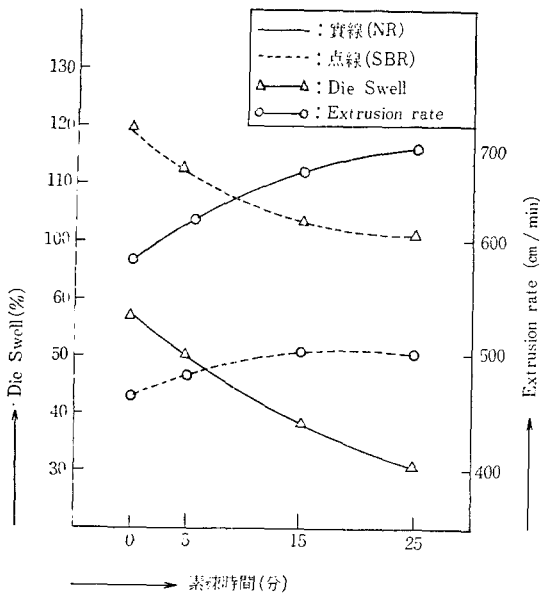


그림 2 素練時間에 依한 金型膨脹과 押出速度

3. 補强劑 및 充填劑의 添加效果

천연고무와 같은 結晶性고무는 純고무 配合物에서도 높은 引張強度를 發揮하나 SBR과 같은 非結晶性고무는 純加黃物의 引張強度가 不良하기 때문에 carbon black이나 white carbon과 같은 強力한 補强劑를 使用하여야 된다.

天然고무와 SBR에 대한 補强劑 및 充填劑의 添加量이 押出特性에 미치는 影響은 表 3과 같다. 여기서 white carbon은 添加量이 增加함에 따라 White carbon과 고무間에 gel生成으로 因하여 粘度가 높고 硬하게 되어 75部 投入은 不可能하였으며, carbon black中에서도

• 配合 3.

黑色 配合				白色 配合			
配合劑	Polymer	天然고무	SBR	配合劑	Polymer	天然고무	SBR
Polymer		100	100	Polymer		100	100
ZnO		3	3	ZnO		3	3
Stearic Acid		2	2	Stearic Acid		2	2
Carbon Black		變量	變量	White Carbon & Filler		變量	變量
Highly Aromatic Oil		5	5	Naphtenic Oil		5	5
Sulphur		2.75	1.75	DEG		3	3
Accel TBBS		0.50	1.50	Sulphur		2.5	2
				Accel DM		0.4	1.2
				Accel D		0.4	—
				Accel TS		—	0.2

表 3. 補强劑 및 充填劑 添加效果

Polymer	天然고무				SBR				
	配合量(Parts)	30	45	60	75	30	45	60	75
Mill Shrinkage(%)									
ISAF	51	36	30	23	54	52	36	27	
HAF	45	35	30	22	53	52	39	28	
FEF	42	31	25	18	49	39	30	20	
SRF	46	32	26	18	53	53	48	39	
Nipsil VN-3	57	37	15	—	53	52	39	—	
*白艶華 CC	46	38	—	—	56	54	52	—	

Clay*)	44	26	9		41	32	21	
Die Swell(%)								
ISAF	70	56	49	42	166	99	54	36
HAF	57	56	48	47	154	96	58	40
FEF	61	50	39	36	125	66	45	28
SRF	66	59	51	46	167	131	94	72
Nipsil VN-3	78	49	36		192	126	74	
白艶華 CC *)	97	68	59		141	113	99	
Clay*)	26	10	6		99	67	40	
形狀評價								
ISAF	14(3.4.3.4)	15(4.4.3.4)	16(4.4.4.4)	16(4.4.4.4)	12(2.4.2.4)	14(3.4.3.4)	16(4.4.4.4)	16(4.4.4.4)
HAF	14(3.4.3.4)	15(4.4.3.4)	16(4.4.4.4)	16(4.4.4.4)	12(2.4.2.4)	15(4.4.3.4)	16(4.4.4.4)	16(4.4.4.4)
FEF	14(3.4.3.4)	14(3.4.3.4)	16(4.4.4.4)	16(4.4.4.4)	11(1.4.2.4)	15(3.4.4.4)	16(4.4.4.4)	16(4.4.4.4)
SRF	12(2.4.2.4)	13(3.4.2.4)	14(3.4.3.4)	16(4.4.4.4)	8(1.2.2.3)	11(2.3.2.4)	13(2.4.3.4)	15(3.4.4.4)
Nipsil VN-3	13(3.3.3.4)	15(4.4.3.4)	16(4.4.4.4)		11(3.3.2.3)	12(4.3.2.3)	13(4.3.3.3)	
白艶華 CC*)	12(2.3.3.4)	12(2.3.3.4)	14(3.4.3.4)		13(2.4.3.4)	14(3.4.3.4)	15(3.4.4.4)	
Clay*)	15(4.4.3.4)	15(4.4.3.4)	16(4.4.4.4)		10(4.2.2.2)	11(4.3.2.2)	12(4.3.2.3)	

*) 白艶華 CC 및 clay의 添加量은 50, 100, 및 150 部임.

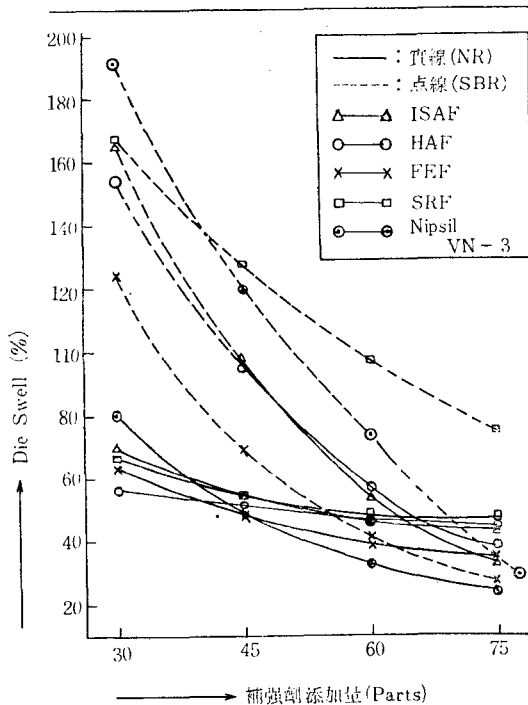


그림 3 補强劑 添加量과 die swell 關係

粒子가 적은 ISAF 경우 75部 添加時는 多量의 carbon gel 이 生成되었다. 한편 白色充填劑인 白艶華 CC 및 clay 는 各各 50, 100, 150 部를 添加한 結果이다.

本 結果로서 補强劑나 充填劑의 添加量이 增加함에 따라 mill 收縮이나 金型의 膨脹, 그리고 押出物의 形狀등이 顯著하게 改善된다. 特히 金型膨脹의 경우 天然 고무는 補强劑의 種類에 關係없이 添加量에 대한 改善의 폭이 적으나 SBR 은 添加量이 增加함에 따라 改善의

幅은 대단히 顯著하다. 例로서 carbon black의 경우 金型膨脹은 添加量이 적을때는 天然고무쪽이 良好하나 多量添加時는 오히려 SBR 쪽이 良好하다.

carbon black 중에서도 押出特性은 FEF black 이 가장 良好하고 SRF black 은 不良하다. 이는 carbon black 의 粒子의 크기나 表面積보다도 carbon black 의 吸油量과 構造에 關係한다고 보여진다.

또한 carbon black 과 white carbon 을 比較하면 天然 고무의 경우 添加量이 적을때는 carbon black 이 良好하나 多量 添加時는 white carbon 이 良好하다. 그러나 SBR 경우는 添加量에 關係없이 white carbon 이 carbon black 보다 不良하다.

이밖에 白色充填劑인 白艶華 CC 는 押出表面이 대단히 良好하고 押出物의 粘着性을 增大시키며 clay 는 押出表面이 不良한 대신 金型膨脹을 良好하게 한다.

4. 軟化劑의 效果

一般的으로 軟化劑는 roll 混合時 고무를 可塑化시켜 고무의 破壞 energy 나 混合時間을 節減하고 配合劑의 分散을 良好하게 하고 押出, 壓延, 또는 成形作業時의 作業을 容易하게 하는 潤滑油의 役割의 目的으로 依用되나 가장 큰 目的은 加工性을 改善하고 製品의 單價를 節減시키는 것이다. 이와같은 軟化劑는 合成고무工業의 發展에 따라 現在 그 種類도 많이 開發되었으나 가장 一般의 多量 使用되는 것이 石油系 process 油이다. 따라서 配合表와 같이 aromatic 및 naphtenic 系油를 使用하에 天然고무와 SBR 에 대한 添加效果를 檢討하였다.

表 4 의 結果로서 軟化劑量을 增加함에 따라 天然고무 SBR 共히 押出速度를 顯著하게 改善한다. 이는 oil 을

配合 4.

天然고무配合(黑色)		SBR 配合(白色)	
RSS#3	100	SBR 1502	100
ZnO	5	ZnO	3
Stearic Acid	3	Stearic Acid	2
HAF Black	50	Nipsil VN-3	50
Highly Aromatic Oil	變量	Naphtenic Oil	變量
Sulphur	3	DEG	3
Accel. DM	1	Sulphur	2
		Accel DM	1.2
		Accel TS	0.2

表 4 軟化劑의 效果

Polymer	天然고무				SBR			
	0	10	20	30	0	10	20	30
配合量(Parts)								
chamber temp(°C)	135	131	122	120	137	134	130	128
mill shrinkage(%)	34	29	26	25	51	48	51	50
押出速度(cm/min)	610	633	627	628	448	479	495	510
押出容量(cc/min)	210	207	209	207	197	209	213	217
線收縮率(%)	2.2	1.7	1.4	1.0	6.0	3.8	5.7	5.9
形狀評價	16(4.4.4.4)	16(4.4.4.4)	15(4.4.3.4)	15(4.4.3.4)	9(3.2.2.2)	12(3.3.3.3)	13(3.4.3.3)	14(3.4.3.4)
die swell(%)	54	53	51	46	131	120	125	139

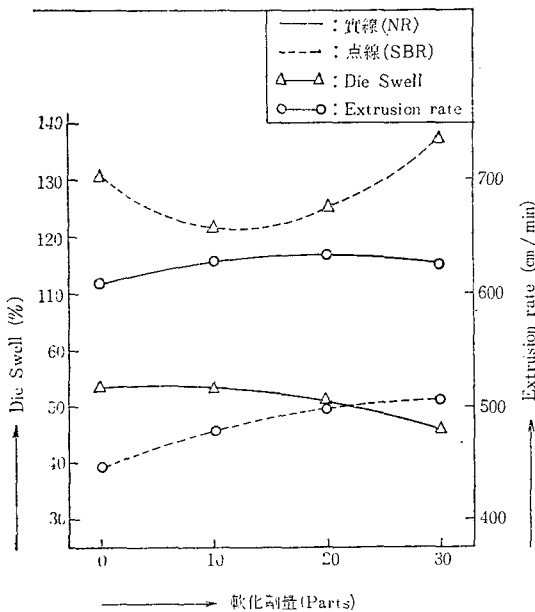


그림 4 軟化劑 量에 대한 die swell 및 押出速度

軟化劑 量을 調節할 必要가 있다.

5. 混練 效果

NR 은 押出特性은 물론 Roll, Calender, Molding 등

添加하므로서 polymer 가 軟化됨은 물론 polymer 의 平均分子量이 작게되는 結果와 같은 경향이 되기 때문 이라 생각된다.

天然고무와 SBR 은 押出物의 形狀, 金型膨脹 그리고 收縮에 있어서 서로 相反되는 現象을 보여준다. 즉 天然고무는 軟化劑量을 增加함에 따라 金型膨脹과 收縮率은 良好하게되나 押出物의 形狀은 多少 不良하게되며 反對로 SBR 은 必要量 以上에서는 오히려 口金膨脹과 收縮이 不良하게 된다. 따라서 軟化劑의 量도 必要以上으로 多量 添加는 製品의 單價는 節減시킬 수 있으나 오히려 押出加工性을 不良하게 할 憂慮가 있기 때문에 반드시 充填劑나 補強劑의 量에 따라

의 加工性이 優秀하나 一般凡用合成고무인 SBR BR 등 은 이러한 加工性이 不良하다. 따라서 大部分의 配合은 加工製品의 特性과 그加工性을 勘案하여 配合設計를 하게되며 可能한 이들 合成고무의 단독 使用은 피하고 加工性이 優秀한 NR 과 混合하게 된다.

天然고무에 대한 SBR, BR 고무의 混合 效果는 表 5 와 같다.

SBR 이나 BR 등을 NR 에 混合했을때 그 押出特性은 良好하게 되며 그 程度는 天然고무의 混合比率에 比例한다. 特히 天然고무에 SBR 은 50%, BR 은 25% 混合 程度까지는 天然고무 단독 使用時보다 오히려 金型膨脹이나 mill 收縮, 또는 押出速度등이 良好한 上昇 效果를 볼 수 있다. 이는 앞에서 言及한 바와 같이 NR 의 過度한 可塑化現象을 防止해주기 때문이라 생각된다.

따라서 加工製品의 特性이 크게 變하지 않은 範圍내에서 天然고무에 SBR 이나 BR 등을 少量 混合함으로써 良好한 加工性을 期待할 수 있다.

結 論

1. 素練作業은 天然고무는 물론 SBR 도 반드시 行 하여야 하는 必要한 作業이다. SBR 은 素練에 依한 可

配合 5.

配合劑	Polymer			配合劑	Polymer		
	天然고무	SBR	BR		天然고무	SBR	BR
Polymer	100	100	100	Highly Aromatic oil	5	5	5
ZnO	3	3	3	Sulphur	2.75	1.75	1.75
Stearic Acid	2	2	2	Accel. TBBS	0.5	1.5	1.5
HAF Black	50	50	50	Total	163.25	163.25	163.25

表 5 Blend 效果

Blend polymer	天然고무/SBR				SBR/BR			
	100/0	75/25	50/50	25/75	100/0	75/25	50/50	25/75
Blend 比率	100/0	75/25	50/50	25/75	100/0	75/25	50/50	25/75
chamber temp(°C)	135	137	137	138	144	143	138	136
incorporation time	30''	45''	55''	1'00''	1'10''	1'25''	1'55''	2'20''
hill shrinkage(%)	33	28	28	35	43	50	51	48
押出速度(cm/min)	614	631	660	620	542	516	510	476
押出容量(cc/min)	215	220	219	216	213	186	186	188
線收縮率(%)	1.7	2.0	2.3	3.0	4.5	5.1	7.8	8.9
Die swell(%)	53	51	50	63	89	89	91	98

Blend Polymer	BR/天然고무				天然고무/SBR/BR					
	100/0	75/25	50/50	25/75	70/20/10	50/30/20	30/40/30	20/30/50	10/50/40	
Bend 比率	100/0	75/25	50/50	25/75	70/20/10	50/30/20	30/40/30	20/30/50	10/50/40	
chamber temp(°C)	126	135	139	132	135	136	137	136	137	
incorporation time	3'00''	1'35''	—	1'15''	45''	50''	1'05''	1'10''	1'15''	
dill shrinkage(%)	45	41	72	29	28	30	36	40	45	
押出速度(cm/min)	452	524	549	562	649	652	603	559	533	
押出容量(cc/min)	193	197	204	210	218	223	220	220	201	
線收縮率(%)	9.5	5.3	2.9	2.2	2.1	2.7	4.4	5.5	6.0	
die swell(%)	112	77	61	53	52	58	72	83	75	

塑度變化가 적기 때문에 素練의 效果가 적다고 말할 수 있으나 素練作業을 行하므로써 押出加工性은 改善된다. 그러나 天然고무는 過度한 素練作業은 피해야 한다.

2. 補强劑나 充填劑의 添加量은 roll 또는 押出加工性 改善에 絶對的인 影響을 미치게 되며 그 경향은 天然고무보다 SBR 쪽이 크다.

3. 軟化劑 역시 天然고무나 SBR의 押出加工性을 改善시킨다. 그러나 SBR의 경우 必要以上の 添加는 오

히려 逆效果를 가져오기 때문에 補强劑나 充填劑의 添加量에 따라 軟化劑量을 調節해야 한다.

4. 天然고무에 SBR이나 BR 등을 混合할때 그 押出加工性은 天然고무 混合量에 比例한다. 特히 天然고무에 SBR이나 BR의 少量 混合(25% 以下)時는 天然고무 단독時보다 오히려 더 良好하다.

끝으로 本試驗을 위하여 協助해 주신 裴貞澈 李振澤 씨께 감사드립니다.