

말레이시아산 특수고무인 메가포리, 프로포리, 슈퍼포리에 관한 고찰

申 明 振

천연고무에는 여러 형태의 종류가 많다. 그러나 상업적으로는 극히限定된 몇가지 種類만이 認定받고 있다. 亞細亞開發에 依해서 製造, 販賣되고 있는 HPNP (天然高分子: High Performance Natural Polymer)라고 불리우는 新型考案品인 天然고무는 商業적으로 成功한바 있는 意味깊은 尺度單位로서의 業績을 이룬바 있는 이들 種類中的 하나이다. HPNP는 Megapoly, Propoly 및 Superpoly로 構成되어 있다. Megapoly는 本質적으로 Propoly/Superpoly가 豫備加黃된 天然重合體와 多様な 各種硬化도를 갖는 生天然고무 間的 混合物로서 天然고무와 메타아크릴樹脂(Polymethyl methacrylate)와의 共重合體이다. 본 稿는 生重合體의 特徵, 物性 및 HPNP의 加黃特性 등에 關하여 簡略하게 記述하였다. 우리는 여기서 技術的인 特性和 獨特한 作業遂行을 資本化하면서 一定하게 特殊화된 使用目的으로 開發되었다는 點에서 HPNP가 寄与한 功勞를 集中的으로 強調하는 바이다.

緒論으로 天然고무는 化學的變性및 混合을 통해서 때로는 特殊使用에 適合시켜서 그 性質을 改質할 수 있도록 잘 配列되어 있다. 本文의 目的은 近代産業이 必要로 하는 需給에 適合하겠금 하기 위해서 polymer의 特殊性質을 要望되는 方向으로 變更시키는 데에 있다. 몇가지 使用目的을 위해 補強劑를 混合

시켜서 物理的인 變性に 依存한다는 것은 充分치 못하다. 그러므로 NR(天然고무)鎖狀에 對한 더욱 根本的인 變性が 要求된다. 變性된 天然고무를 生産하기 위해서 多様な방법을 試圖해 봐야 한다. 그와같은 例로서 halogen化한 NR, cycle化한 NR, 解重合化된 NR 등이 있다.

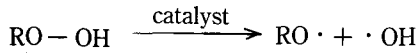
그러나 商業上으로 成功을 이룬 것에는 大部分이 몇가지 形態에만 局限되고 있다. 全世界的으로 市場을 차지하고 있는 일련의 變性NR界는 高性能天然重合體(HPNP)라고 일컫는 grade가 말레이시아의 亞細亞開發 Bhd에 依해서 製造 販賣되고 있다. HPNP는 Megapoly, Propoly 및 Superpoly로 構成되어 있다. 本章에서는 生重合體의 特徵, 技術的 性質과 NPHP의 獨特한 用法에 關해서 簡略하게 取扱하고자 한다.

Megapoly

Megapoly(MG)란 2次的 重合體와 메타아크릴樹脂(PMMA)가 一次的 重合體속에 合體融合된 그래프트共重合體인 것이다. 合體融合現象은 天然고무를 活性化시켜서 嚴格하게 制限된 條件하에서 메타아크릴酸의 單量體를 同時에 重合現象을 일으켜서 合體融合케 하여서 完成시킨다. 이 作用機構에는 鎖狀고무 속에서 自由 라디칼中心部の 接觸 開始를 包含하고 있으며 反應은 自由라디칼의 成長에 依해서 進行된다. Fig. 1에 主要反應에 關해서 圖示해

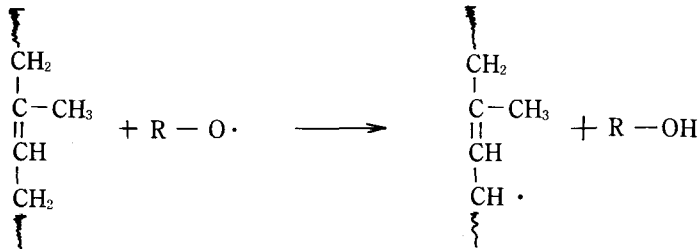
(株) 前進貿易 代表理事

INITIATION

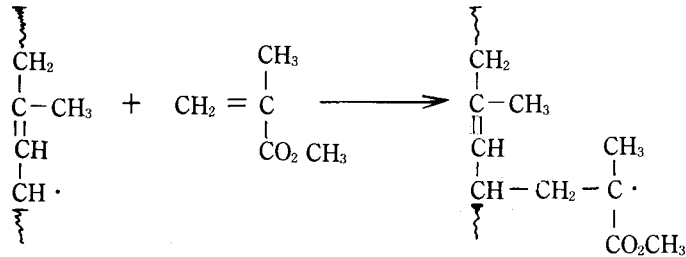


PROPAGATION

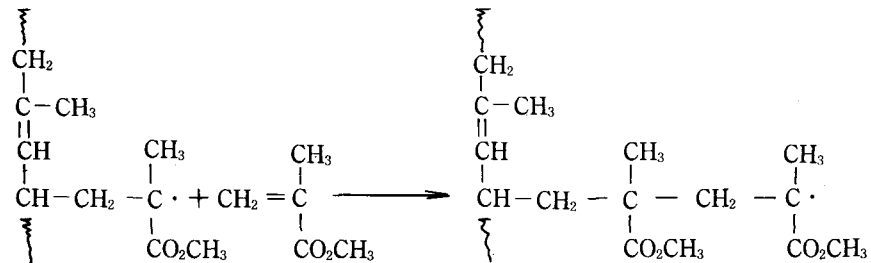
1) ACTIVATING NR



2) GRAFTING THE MONOMER



3) MONOMER POLYMERIZATION



TERMINATION

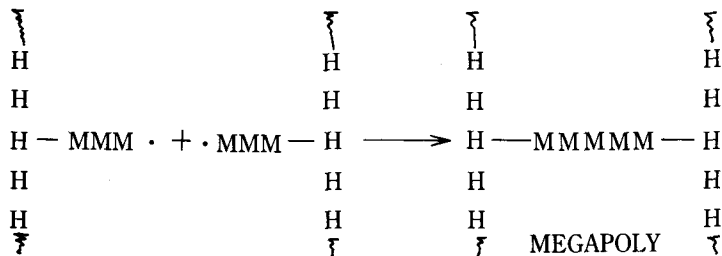


Fig. 1 Graft-copolymerisation of methyl methacrylate onto natural rubber initiation RO-OH catalyst RO· + ·OH activating NR

Table 1. Grade of Megapoly

Grade	Polymethyl methacrylate content(% W/W)
Megapoly 15	15
Megapoly 20	20
Megapoly 30	30
Megapoly 40	40
Megapoly 49	49

높았다. PMMA 함량을 다양하게 변화시킴으로써 特定用法에 맞도록 여러가지 성능을 갖는 MG를 製造해 낼수 있다. (Table. 1) 그러나 가장 人氣있는 大衆의인 種類(grade)는 MG 30과 MG 49이다. latex와 乾性重合體와의 形態도 利用可能하다.

生重合體의 特性

Megapoly의 乾燥고무 種類는 담색의 elastomer이다. Table 2는 MG重合體의 生重合體의 典型的인 特性 보여주고 있다.

Table 2. Typical raw polymer properties of Megapoly

Properties	MG 30	MG 49
Initial walace plasticity	85.0	99.0
Mooney viscosity [MS (1+4) @ 100°C]	98.0	153.0
PMMA content(%)	28.5	48.5
Free rubber(%)	9.3	8.8
Free polymer(%)	9.4	10.0
Grafted polymer(%)	81.3	80.1
Degree of polymerisation(%)	93.0	95.0

PMMA 함량을 증가시키면 Wallace와 Mooney 價에 反影되고 있는 바와 같이 粘度가 附隨的으로 增加한다. 自由고무와 自由重合體의 퍼센테이지는 高度效能의 Grafting을 나타내면서 8.8%~10.0%이다.

物理的 性質

Megapoly는 溫室(Room Temperature)에서는 比

較的 뻣뻣하고 粘着性이 없는 物質이다. 加熱하면 부드러워지기 때문에 在來式 고무製品機械로서 單獨으로나 또는 다른 天然고무의 種類와 混合物로서 處理할 수 있다. Table 3은 Megapoly 49의 典型的인 物理的 性質을 보여주고 있다. MG의 重合體는

Table 3. Typical physical properties of undiluted, unfilled Megapoly 49 vulcanisates

Hardness, IRHD	96
Tensile strength, MPa	16
Elongation @ Break, %	180
Modulus @ 111%, MPa	11
Vicat, softening Point °C	109

PMMA로 因해서 剛性 또는 硬化性의 影響이 나타날 수 있다. 메타아크릴의 含量을 增加시킴으로써 引張強度의 過度한 발생이 없이 物質의 剛性(係數)을 增加시킬 수 있다. Table 4는 從來의 充填劑가 갖고 있는 剛性과 比較하였다.

Table 4 . Effects of Megapoly on stiffness and strengths.

MG Content (%)	Modulus (300%) MPa	Hardness IRHD	Tensile strength, MPa
None	1.17	31	30.4
5	1.47	35	27.5
10	1.96	48	27.5
15	4.12	55	23.5

混練(Compounding)과 加黃(Vulcanization)

Megapoly는 通合的으로 고무機械裝置에 依해서 遂行되고 있는 充填劑 및 加黃劑의 混合으로 他種類의 天然고무와 같이 混練할 수도 있고 加黃도 할수 있다. 또 이것은 廣範圍한 硬度를 갖는 加黃物을 生産해 내기 위해서 천연고무와 함께 混合할 수도 있다. 種類와 使用되고 있는 配合의 選定은 要求되는 性質 如何에 달려있다. 特히 剛性面에 있어서 Fig. 2는 MG 49가 갖는 重要한 硬化效果를 나타내고

있다. PMMA는 낮은 密度의 훌륭한 補強劑이다. 混合時의 剛性은 充填劑를 첨가함으로써 더욱 높일 수 있다(Fig. 2).

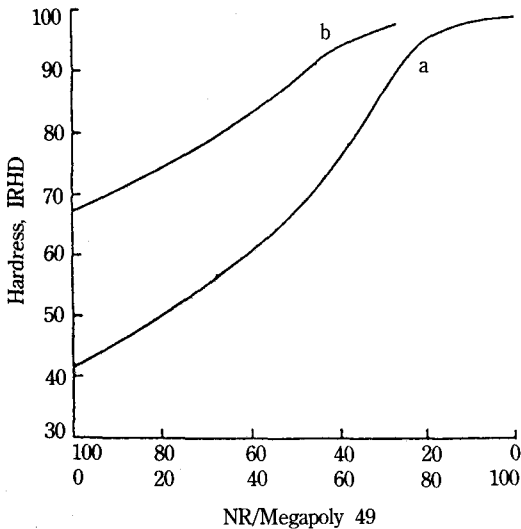


Fig. 2. Self-reinforcing activity of Megapoly 49. (a) Unfilled vulcanized blends of natural rubber and Megapoly 49 & black per 100 parts of natural rubber (b) as (a) with 50 parts of N-330, HAF plus Megapoly 49.

Table 5는 95 IRHD(高密度 이소프렌고무)와 그 이상의 加黃性 變化를 위하여 MG49를 基材로해서 生成시킨 배합물의 資材를 보여주고 있다. MG 加黃物은 良好한 힘과 抵抗特徵에 좋은 效果를 갖고 있다. 高度의 硬化性, 加黃性을 주는 MG를 使用하면 高度의 充填物이 使用되더라도 混合粘度가 훨씬 낮은 處理上의 利點을 갖고 있다.

溶液의 性質

Megapoly의 乾式 重合體의 溶媒習性は 天然고무와 PMMA 構成物이 갖고 있는 各己 個別的인 溶媒의 習성과 關係가 있다. 이 두가지는 모두 톨루엔과 같이 比較的 높은 粘度의 溶液을 生成하면서

Table 5. High hardness formulations based on Megapoly

Materials	Parts by weight				
	Non black formulations				black filled formulations
	1	2	3	4	5
MEGAPOLY MG49	100	100	100	40	50
Natural rubber (SMR CV)	-	-	-	60	50
Zinc oxide	5	5	1 ^a	5	5
Stearic acid	2	2	1	2	2
Titanium dioxide	-	10	-	-	-
Silica ^b	-	-	-	50	-
N-326, HAF-LS black	-	-	-	-	60
Process oil	-	-	-	5	-
Activator ^c	-	-	-	2	0.5
CBS	0.7	-	-	2	0.5
TMTD	-	0.5	-	-	-
ZDEC	-	-	0.25	-	-
MBT	-	-	1	-	-
N, N-Dithiobis-Morpholine ^d	-	-	1	-	-
Sulphur	2.5	1.5	1	3	2.5
Santograd PVI ^e	-	-	-	-	0.6
Antioxidant	As required				

a. Transparent or colloidal type

b. Ultrasil VN3 (Degussa)

c. Polyethylene glycol type

d. Sulfasan R (Monsanto)

e. Prevulcanization inhibitor, Monsanto

For cure time : 15-20 min at 153°C (for formulation 1 to 3)

15 min at 160°C (for formulation 4)

芳香族炭化水素계에 溶解된다. PMMA에 對해서 強한 親和力을 갖는 溶媒는 例를 들면 톨루엔對에 탄올의 混合 比率이 18%對 15%의 境遇일 때에 보다 낮은 粘度를 나타내며 그 溶液은 ฟิล름과 같은 硬度的 粘着거리지 않는 플라스틱의 침전물이 된다.

지방 炭化水素와 같이 天然고무와 親和性이 있는 溶媒는 부드러운 고무性質의 沈澱物 生成으로 誘導된다.

톨루엔과 메틸 에틸 케톤(MEK)과 같은 溶媒는 그 溶液의 性質이 어떤 特定使用을 위해서 必要에 適合하게 調節할 수 있기 때문에 흔히 보편적으로 使用되고 있다. Megapoly속에서 큰 極性和 非極性 物體結合용으로 使用할 때에는 相異한 極性的 性質을 結合하기 위해서 優秀한 接着效果를 만든다.

使用

이 物質은 複合的으로 二重極性으로 因해서 Megapoly 重合體는 그 自體가 2 가지의 相異한 使用分野에서 適用되고 있다. 즉 補強劑로서 그리고 接着劑로써이다.

接着劑(Adhesive)

Megapoly의 化學的 構造는 普通고무와는 같지 않아서 그들이 가지고 있는 極性和 非極性的 特徵덕택으로 通常 兩立하지 않기 때문에 重合體에 優秀한 接着性을 附與해준다. 優秀한 接着力은 感壓性的 PVC接着劑의 商業用 生産에 有利한 開拓效果를 가져다 주었다. MG 重合體가 가지고 있는 對電氣 및 對油類에 對해서 優秀한 抵抗的 性質은 電氣 絶緣用 테이프로서의 追加的인 보너스 用途로 寄與하고 있다.

MG 重合體가 接着劑 답지 않은 物質로서 이 物質 使用를 網羅하는 몇가지 常用特許를 갖고 있다. 예를 들면 B.P.844.311은 各種 形態의 後面을 感壓性 테이프를 單一回 被覆接着效果를 주도록 MG의 使用法에 對해서 說明하고 있다. B.P.845.052와 864.818는 從來(在來式)의 NR 接着劑와 플라스틱 後面 특히 PVC 等 사이에 tie-coat로서 MG 使用法에 關해서 說明하고 있다. MG 重合體로부터 만들어진 電氣絶緣用 感壓性 PVC 接着劑 테이프는 JIS C2336 과 IEC 45431과 같이 各種 國際규격을 充足시키고 있다. MG latex와 乾性 重合體도 (溶液 狀態의) 共히 使用된다. 무우니(Mooney)粘度에 따라, 溶媒 系統과 製作方法에 따라 넓이 當 80파운드의 힘으로 接着力을 獲得할 수 있다. (플라스틱化한 PVE/D. V.

Table 6. Bond strength LB/IN Width (180 Peel test)

Mooney viscosity	5% Solution in toluene	3% Solution in toluene	3% Solution in toluene/MEK
63	2.6	9.7	90.7
75	1.3	4.3	93.8
116	1.3	5.8	76.8

Soleing化合物 153°C에서 10분간 加黃함). Table 6은 Mooney 粘度效果 溶媒系統 및 接着效率에 對한 溶劑의 系統과 溶液에 對해서 例證해 놓았다. 테이프 以外에도 接着劑로서 MG는 下記 用途로서 또한 널리 使用되고 있다.

- 플라스틱 또는 가죽구두 앞창에 고무와의 接着用.
- 油類 抵抗用 SR 또는 PVC를 低價의 고무 밑 바닥 깔기에 接着시킨 바닥용
- 호스의 内環에 다른 폴리에스테르와 같은 布 基材를 본드로 EPDM 호스에 接着시킬 때
- 엮어짜서 만든 카펫트 크기로 마무리 할때 뒷면에 一次的인 카펫트의 술을 被覆하고 술을 二次的인 카펫트를 2重으로 덮어 써울 때에 接着用
- 고무를 PVC, 合成화이버, 가죽, 쇠붙이 및 其他 重合體에 接觸시킬 때

補強劑(乾性重合體)

훌륭한 補強劑로써의 能力 때문에 Megapoly의 重合體로부터 廣範圍하게 抵抗에 견디어 내는 강인한 物體를 만들어 낼수가 있다. 이들 中에는 切斷板 (Table 7) 無壓力테니스 공, 단단한 롤, 견고한 튜브, 高度의 모듈러스(modulus)를 必要로 하는 金型으로 만든 物體 等이 있다. 優秀하게 뛰어난 金型제작時의 流體性質과 良好한 電氣的 性質은 특히 利點이 많다. 抗細菌性을 발취케 하는 그 物質의 투과성, 미생물적 침투성과 그의 物理的 性質은 植物産業開發을 위해서 特殊한 아이디어를 創出해 낸다.

Table 8은 MG와 其他의 補強用레진을 含有 配

Table 7 . Formulation of Megapoly 49 for chopping board

Materials	Parts by weight
MG 49	100
ZnO	5
Stearic acid	2
TiO ₂	10
TMTD	0.5
Sulphur	1.5

Cure : 15 min at 153 C (up to 12 mm thickness)

The hardness and cutting resistance, together with the good chemical resistance of MG compounds, allow a chopping board made from it to be easily washed, sterilized and disinfected. The materials meet a limit of less than 8% extractables in and extraction test with method.

Table 8 . High hardness vulcanizates formulations containing reinforcing resins

Materials	Parts by weight			
	1	2	3	4
Natural rubber(SMR 10)	100	85	100	100
Process oil ^b	10	10	10	10
Zinc oxide	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2
N-330, HAF black	110	80	80	80
Processing aid ^c	5	-	-	-
Megapoly 49 ^d	-	30	-	-
Pliolite S6H ^e	-	-	15	-
Phenol-formaldehyde resin ^f	-	-	-	20
Antidegradant ^g	2	2	2	2
Wax ^h	3	3	3	3
Sulphur	2.8	2.8	3	2.8
N-t-Butylbenzothiazole-2-Sulphenamide	0.6	0.6	0.8	0.6
TMTD	-	-	0.1	0.1
Prevulcanization	0.4	-	-	-
Inhibitor ⁱ	-	-	-	-

Mix properties				
Mooney viscosity, MLI+4, 100C	136	104	80	107
Mooney scorch, t ₅ , 120°C	8	12	17	7
Monsanto rheometer, 150°C				
ML, torque units	19	10	8.5	13
MHR, torque units	56	38	79	47
Scorch, t ₆₁ , min	4.2	2.7	4.5	2.1
Cure, t _c (95) min	15	13	14	15
Time to 5% reversion, min	35	33	40	55

a. SMR GP and other SMR grades may also be used.

b. Dutrex 729

c. Mixture of zinc soaps of high molecular weight fatty acids, Struktol A60

e. High styrene containing ca 85% styrene

f. Containing 10% hexamine, Cellobond F1115H (BP Chemicals)

g. N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, eg Permanax IPPD

h. Sunproof improved (Uniroyal)

i. Santogard PVI (Monsanto)

합하는 高度의 硬化加黃을 例示하고 있다. 여기에 表示된 諸元은 MG加黃이 가지고 있는 最大의 硬化效果를 表示하며 비록 壓縮에 對한 抵抗에 損傷을 받기는 하지만 特히 高溫度에 對한 強度의 性質에 對해서 最小限의 不利點을 MG加黃이 가지고 있음을 表示하고 있다.

補強(Latex)

Megapoly의 補強的 性質은 latex型에서도 또한 有利하게 使用될 수 있다. 어떤 分野에서는 latex 製의 장갑은 使用壽命을 改良하기 위해서 재빨리 MG latex의 商業目的上的 使用承認을 獲得하였다. Latex製의 장갑의 引裂強度와 puncture強度의 改良은 MG latex를 latex 混合에 添加함으로써 現저히 그 目的을 達成하였다고 하겠다. MG15 latex를 添加해서 引張強度, 引裂強度 및 破裂時 伸張率에 相當한 效果를 갖게되고 puncture強度 改良에 그 進歩性을 附與하였다. 모듈러스도 또한 增加된다 예를 들면 30phr의 MG15 latex는 100% 緩和된 모듈러

Table 8. Vulcanizate Properties(Contd)

	1	2	3	4
Cure time at 150°C, min	20	15	15	20
Density, Mg/m	1.19	1.20	1.28	1.19
Hardness, IRHD	89	92	88	90
Shore A	87	89	84	86
Shore D	36	36	31	31
Tensile strength(TS), MPa	14.8	17	19	16.3
Elongation at break (EB), %	180	290	330	315
Modulus at 100% elongation(M100), MPa	7.7	6.3	5.1	4.8
Tear strength, trouser, kN/m				
at 23°C	16	23	21	32
at 100°C	4	21	25	16
Compression set, %				
70h at 23°C	14	21	25	19
22h at 70°C	42	63	45	48
Tension fatigue, 0-100% strain				
median life, kc	72	340	290	120
high/low ratio	2.5	1.4	1.8	1.7
Ozone resistance, 50 pphm ozone, 40°C time to first crack at 20% strain, days	7	7	6	6
After oven aging for 7 days at 70°C				
Change in hardness, IRHD	+4	+2	+3	+5
Change in TS, %	-10	+5	+5	+10
Change in EB, %	-25	-35	-25	-25
Change in M100, %	+30	+40	+25	+25

a. Measure of scatter : ratio of highest to lowest life. Five ring test-pieces were used.

스를 38%까지 증가시켰다. 인열 및 puncture 강도는 MG15의 레벨이 증가함에 따라 보다 높아지지만 같은 상태에서 반응을 나타내지 않는다. MG30의 latex와의 혼합은 전적으로 인열 및 puncture 강도가 높아지는 것을 제외하고는 동일한 패턴을 따른다. 모듈러스는 또한 증가한다. 예를 들면 100%의緩和된 모듈러스는 30phr의 MG30에 대해서 71%까지 증가한다. 그러나 인장 강도는 MG15의 혼합물 보다는 낮고 파괴 시점에서의 elongation은 낮다. MG30를 20 phr 추가한 결과 인열 강도가 배가 되었으며 puncture 강도는 3배로 늘어났으나 파괴점에서 신장률은 상당히低下되었다. 그러나 인장과 모듈러스는 증가하였다. 인열 및 puncture 강도 상에 MG30의 힘을

미친 내용에 대해서도 Fig. 3에 묘사되어 있다. MG latex에서 추가된 점은 이 고분자 물질의 극성 때문에 추가된 필립에 내유성 특성을 준다는 것이다.

Propoly(PA)/Superpoly(SP)

Asiatic 開發會社에서 製造한 또다른 級의 HPNP는 Propoly(PA)와 Superpoly(SP) 天然重合體이다.

Superpoly(SP)는 豫備加黃된 天然고무(NR)와 未加黃天然고무를 要領있게 混合한 것으로부터 抽出해낸 重合體이다. 加黃段階는 標準的인 在來式 加黃方法을 使用하여 製造된다. SP 重合體의 基

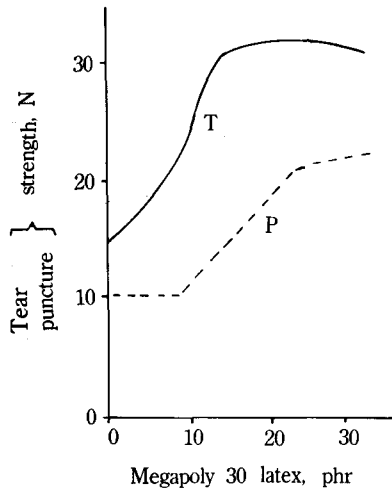


Fig. 3 Influence of Megapoly latex on the tear(T) and puncture(P) strengths of the vulcanizate.

本機能은 最終 加黃의 物理的 性質이 過度하게 損失됨이 없이 고무 混合物의 加工性을 改良하는데에 있다. 充填劑 含量 이 낮은 高品質 compound에 이것이 最大의 補助性을 더해 준다. Propoly(PA)는 SP의 濃縮된 形態이며, 다른 重合體와 함께 混合하기 위한 마스터배치 로써 製造된다. 化合物 混合에 對해서 이것은 유익하고 優秀한 加工特徵을 제공하면서 뛰어난 加工補助役割을 遂行한다. PA 重合體의 2가지 形態 즉, PA 80과 PA 57로써 혼합 사용이 可能하다. PA 57은 每100部의 重合體마다 밝은 色彩의 얼룩지지 않은 나프텐系기름의 40部가 含有되어 있는 PA 80이 extend된 部分이다. 이것은 豫備素練 없이 elastomer의 많은 形態속에 迅速하고도 容易하게 分散하도록 考案되어 있다. 이와같은 기름에 팽윤된 部分으로 分離해서 PA/SP의 重合體

Table 9 Use of Megapoly latex to improve tear and puncture strength of latex films.

Additive	PHR	Tensile strength (M Pa)	Elongation at break (%)	Relaxed modulus MR 100(M Pa)	Modulus at 300% elongation(M Pa)	Tear strength (N)	Puncture strength (N)
None	-	28.8	905	0.55	1.27	15.3	6.4
Megapoly 15	5	38.9	900	0.72	1.64	20.7	8.8
	10	37.7	895	0.71	1.74	16.6	9.8
	20	37.5	890	0.74	1.73	18.2	11.4
	30	38.5	875	0.76	1.85	24.2	11.5
Megapoly 30	5	39.8	910	0.73	1.61	22.5	9.5
	10	37.2	855	0.78	1.95	43.5	11.9
	20	36.5	840	0.87	2.20	30.0	19.5
	30	33.5	810	0.94	2.54	35.4	20.5
Megapoly	5	34.9	360	0.74	1.89	21.2	8.9
	10	33.3	820	0.80	2.25	20.4	9.4
	20	29.1	760	1.06	3.21	52.2	14.6
	30	25.6	685	1.36	4.34	45.3	12.7

Note : 1) Tera strength is based on trouser test piece.

2) Above data are obtained on vulcanisate properties prepared by the following formula (without antioxidant) :

	pbw		
60% NR latex	167.0	50% sulfur dispersion	2.5
20% potassium caprylate solution	1.3	50% ZnO dispersion	2.0
10% KOH solution	2.5	Curing : 30 min at 100C	

는 希釋劑나 如何한 充填劑도 含有하지 않는다.

Grade(種類)

包括的인 Superpoly 및 Propoly系는 加黃段階比率 加黃方法, 多樣하게 專門化된 使用에 適合하도록 하기 위한 生産方式에 따라 産出된 廣範圍한 種類를 包含하고 있다(Table 10)

性質 : 加工됨이 없는 原來의 性質

그들이 지니고 있는 2가지 段階의 構造로 因해서 SP/PA가 가지는 加工되지 않은 原來의 性質은 通常 改造되지 않은 NR와는 현저하게 相異하다. Superpoly40과 Propoly80의 典型的 性質에 對해서 Table 11이 보여주고 있다.

SP/PA 重合體는 매우 깨끗하고 가벼운 色彩를 띠고 있으며 낮은 級의 揮發性 性質을 包含하고 있

Table 10. Grades of Superpoly/Propoly

Grade	Nominal proportion by weight		
	Vulcanised phase	Raw rubber phase	Oil
Superpoly 20	20	80	-
Sub-grades			
Superpoly RSS	20	80	-
Superpoly ADS	20	80	-
Superpoly 40	40	60	-
Superpoly 50	50	50	-
Propoly 80	80	20	-
Propoly 57	80	20	40

Note : The numerical suffix denotes the nominal percentage of vulcanised phase in the polymer

다. PA57을 除外한 아세톤 抽出 物質은 extender를 添加함이 없이도 낮은 濃도를 나타낸다. 部分的으로 架橋폴리머로 存在하면서 粘度는 一般的으로 改質되지 않아 生天然고무보다는 높고 加黃된 成分의 比率이 增加함에 따라 增加한다. 溶媒로서

Table 11. Typical raw properties of SP 40 and PA 80

Raw Properties	SP 40	PA 80
Dirt (44 μ, %wt)	0.005	0.01
Ash, %, wt	0.30	0.70
Volatile matter, %, wt	0.35	0.40
Nitrogen, %, wt	0.44	0.50
Initial Wallace plasticity	47-52	75-80
Mooney viscosity (MS 1+4 @100°C)	43-50	50-60
Acetone extract (%)	2.70	3.10
Gel content (%)	41-45	82-86
Extrusion die-swell (%)	7-9	6-8

toluene을 使用하는 gel膨潤諸元은 加黃및 非加黃部分의 잘 調整되고 均衡잡힌 混合狀態임을 보여준다.

Macklow-Smith 押出 plastometer를 通過해서 빠져나온 Die-swell의 押出量은 極히 낮으며 無視할 程度의 붕괴성을 지닌 安定한 膨潤이다.

特殊性質과 利點

SP/PA 폴리머의 獨特한 힘이란 고무混合物의 흘러내려 갈려는 움직임을 회복하려고 하며 Mooney 粘度들 增加시킬 수 있는 能力을 말한다. 그렇다고 最終加黃物의 物理的 性質을 損傷시키지는 않는다. 이와같이 우수한 屬性은 下記와 같은 長點을 가지면서 押出加工時에 最大의 利點을 준다.

- 押出條件(狀態)에 적게 影響을 받는 低度의 Die-swell.
- 取扱을 容易하게 하고 붕괴에 對해서 보다 큰 抵抗力을 갖게하는 例를 들면 水分 marking에 對한 抵抗性 등과 같은 高度의 粘度源을 가지고 있다.
- 廣範圍한 押出溫도와 生産성을 增加시켜주는 원활한 押出을 위해서 스크롤 (Scroll)機의 速度가 廣範圍하다.
- 表面이 보다 부드럽고 側面윤곽이 보다 좋게 보인다.

SP 폴리머의 特別한 屬性은 充填劑를 過重하게

Table 12. Comparative viscosities and extrusion behaviour of sp and non-sp rubber mixes with different volume loadings of calcium carbonate

Volume filler per hundred volumes rubber	Compound Mooney ML(1+4) @100°C		Throughput g/min		Die-swell %	
	RSS	SPRSS	RSS	SPRSS	RSS	SPRSS
None	30	35	200	1000	49	25
20	38	54	320	940	31	20
50	40	55	420	600	20	11
80	75	90	560	530	14	6

1. Data obtained with a 76mm, variable speed, hot feed extruder, tubing die 29mm external, 22mm internal diameter.
2. Screw speed adjusted to give the highest throughput consistent with good surface finish.
3. Die-swell measured as percent increase of external diameter of tubing over that of die.

配合하지 않은 押出混合物에서 發見된다(Table 12). 充填劑가 添加될 때에 SP와 普通고무用的의 差異가 적어진다. 고무原料와 함께 SP를 使用함으로써 얻어지는 加工原料量의 5重 增加는 增量되는 充填劑의 配合과 함께 減少한다. SP/PA 모두가 주는 押出原料量의 增加는 상세하게 Table 13에 例示해 놓았다. 이 속의 Scroll速度는 原料검과운드 全體에 同等하게 維持된다. 原料量은 架橋役割의 物質의 比率과 함께 增加한다는 것이 明白하다.

PA80과 함께 獲得可能한 優秀한 加工時에 結合되는 훌륭한(特出한) 物理的 性質의 一例는 40部の 活性化되고 있는 白亞를 包含하는 化合物을 위해서 Table 14에 表示되어 있다. 實驗室內에서의 固定된 (一定한) 押出條件下에서 이 化合物을 普通 RSS에 立却한 거칠은 表面을 갖인 Tubing을 준다. 이러한 結점은 半量 以上을 PA 80을 갖이고 있는 고무로 代置함으로써 物理的 性質에는 아무러한 損失을 주지 않고서 除去할 수 있다. 自然 引張強度의 老化

性과 破裂點에서의 伸張率은 PA 80의 混合과 함께 促進된다. 引裂強度에 對한 것도 또한 마찬가지다. 大部分의 加工補助劑와는 달리 SP/PS 고무는 天然 고무의 優秀한 物理的 性質에 逆行的으로 影響을 미치지 않는다. 이러한 性質을 갖이고 있다는 事實은 充填劑 添加 有無에는 關係없이 모든 型態의 SP고무에서 나타나고 있다. 效能은 PA 80의 含量을 0으로부터 100%까지 各樣으로 純고무에 混合시킨 混合物의 加黃性質을 實驗調査해봄으로써 大部分이 單純하게 그리고 유별나게 눈에 뜨일 程度로 나타내 보여 주었다(Table 15). 引張強度, 破裂點에서의 伸張率 모듈러스와 硬化度는 全體의인 PA 80 內容物에 걸쳐 大部分 不變한 채로 남아 있다. 押出中の Die-swell을 減少시키는 SP/PA의 能力 亦是 Table 15에 證明해 보여주고 있다. 硬度 40 IRHD 以下의 製品을 爲한 混合物은 通商 準備 加工이 困難하다. PA 57은 이와 같은 困難性을 쉽게 해줄 수 있다. 이러한 폴리머속에 存在하는 기름 extender는 고무속에 기름을 섞었을 대의 困難性 또는 低位의 充填劑 混合時의 困難性을 克服한다. 架橋部分의 存在時 混合粘度는 比較的(相對的으로) 높다.

押出以外에도 PA 57의 부드러운 混合物은 空氣 때문에 막히거나 물집이 생기거나 또는 金型으로부터의 넘쳐흐름과 같은 問題를 克服해 주는데에 도움을 주면서 金型製作 作業時에 便益을 提供해준다. Table 16에 보여주는 混合物은 良好한 마무리의

Table 13. Extrusion throughput

Compound based on	Throughput(in/min)
RSS	184
SPRSS	204
RSS/PA 80(60/40)	212

Table 14. PA 80 in High quality coloured tubing

Compound : Rubber 100, MBTS 1, TMT 0.25, activated whiting 40, zinc oxide titanium dioxide 5, colour 0.75, sulphur 1.5, antioxidant 425(Accelerators and sulphur reduced by 40% for PA 80)				
Pale crepe	100		50	
PA 80	-		50	
Compound Mooney viscosity	45		58	
Mooney scorch time(min.)	9		6	
Extrusion rate (cm/min.)	98		154	
Extrusion rate (c.c./min.)	36		35	
Die-swell %	108		29	
Condition of surface	rough		smooth	
Degree of collapse	nearly complete		very slight	
Vulcanisate properties	New	Aged	New	Aged
Tensile strength (M Pa)	24.4	20.2	25.1	22.5
Elongation at break(%)	655	475	700	585
300% modulus (M Pa)	3.2	5.9	3.2	4.5
Hardness (B. S)	50	-	50	-
Split tear strength 20°C(g/min.)	1375	-	1840	-
Split tear strength 120°C(g/min.)	720	-	820	-

Extrusion at 40 r. p. m . scroll speed through die 14 mm O. D. , 6 mm. I. D. Vulcanisation in open steam 30 min. at 4.2 kg/cm². Die-swell measured as increase of cross sectional area of tube over that of die.

Vulcanisation 5 minutes at 140°C.

Aging 14 days in air at 70°C.

Table 15. Retention of vulcanisate properties of mixes containing increasing replacement levels of SP rubber

	Parts by weight					
	100	80	60	40	20	-
Natural rubber (RSS 1)	100	80	60	40	20	-
PA 80	-	20	40	60	80	100
Zinc oxide	3	3	3	3	3	3
Stearic acid	1	1	1	1	1	1
MBTS	1	0.92	0.84	0.76	0.68	0.6
DPG	0.1	0.092	0.084	0.076	0.068	0.06
Sulphur	3	2.76	2.52	2.28	2.02	1.8
Mix properties						
Mooney viscosity ML1+4, 100°C	36	40	46	52	63	78
Mooney scorch, ts, 120°C, min	25	24	21	16	12	8
Die swell, %	150	91	49	25	15	11
Vulcanisate properties, Press cure : 20 min at 140°C						
Hardness, IRHD	44	44	45	45	46	44
Tensile strength, MPa	26	28	28	26	26	25

Elongation at break, %	735	745	750	740	750	735
Modulus at 300%, elongation, MPa	1.7	1.7	1.7	1.8	1.6	2.1
Compression set ² 1 day at 70°C, %	18	20	18	19	21	22

1. On tubing ; die swell measured as % increase in cross-sectional area.
2. Cure : 30 min at 140°C

상태이며 밖의 지름이 9밀리, 벽두께 1.5밀리의 筒으로 押出하거나 開放된 熱氣속에서 每平方cm당 2.8 kg를 15分間加黃했을 때에 붕괴現象이 나타나지 않았음을 보였다. 表面損傷 없이도 良好한 外形을 곽을 나타내 보일 수 있다.

SP의 品質은 PA 80 또는 PA 57과 함께 이것을 混合한 서너가지 形態의 合成고무(SR)에 골고루 分布된다. 一般的으로 이러한 混合物은 우수한 押出 遂行性和 같은 (追加的) 余分の 性質을 갖고 있는 SP와 함께 NR/SP가 期待하는 混合物의 性質을 갖는다(Table 17). 一般的으로 SP/PA 重合體를 使用한다고 해서 設定해 놓은 設計의 모양이나 化合物作業에는 影響을 미치지 않는다. 다만 黃과 促進劑

程度는 SP/PA 重合體 形成時 非加黃전 고무의 量을 減少시키도록 調整하지 않으면 안된다(Table 15). 그러나 몇가지 加黃方式을 가지고 SP/PA고무의 混合物은 얼마간 迅速하게 加黃이 이루어질 수도 있으며 通商 混合物보다도 스크오치 타임(scorching time)을 보다 짧게 갖는다. 萬一 이에 對한 補整을 要望한다면 다음 調整法中 한 가지를 쓰면 有效하다.

- 二次的인 促進劑 比率를 減少시킨다.
- 促進劑를 遲延式 加黃形態의 것으로 代置한다.
- 加黃遲延劑 또 早期加黃重合開始劑를 使用한다.

SP/PA 重合體가 고무 混合時의 加工可能性에 여러가지 많은 技術上의 利點을 주고 있음을 볼수 있으며 때문에 製品의 品質이 向上되고 있다. 이러한 積極的인 屬性들에 關해서는 가장 最善으로 表 18에 要約해 놓았다.

Table 16 . Soft Mixes

	Parts phr	
PA 57	75	75
SMR 5	25	25
Stearic acid	2	2
Paraffin wax	2	2
Actd, calcium carbonate	-	40
Antioxidant	1	1
CBS	0.32	-
MBT	-	0.3
TMTD	-	0.1
Sulphur	1.15	0.6
Mooney viscosity	30	26
Cure 10 min at 140°C		
Tensile strength MPa	15.8	14.4
Elongation at break(%)	740	660
Modulus 300 MPa	1.5	2.0
Hardness(IRHD)	30	39
Compression set (cure 15 min/140°C)	31	26

使用

SP/PA의 天然重合體가 지니고 있는 廣範圍하게 具象하고 있는 技術的인 長點, 優秀한 加工上의 特徵 및 훌륭한 役割 등으로 多樣한 工業의 用途에 商業的인 開發을 조래하여 왔다.

技術的인 屬性과 함께 SP/PA 重合體의 商業的 用途表는 Table 19에 나타내고 있다.

結 論

HPNP라는 名稱으로된 天然고무에 관한 一團의 特殊性 있는 物質의 形態, 性質, 品質과 商業上 用途에 關해서 本論속에 記述해 놓았다. 明日의 挑戰에 對處하기 위해서 消費者의 天然고무需要에 迅速한 對應에 證人으로써의 任務를 띄고 있는 이 世界의 各種 多樣한 産業分野에서 HPNP의 優秀한 技術的인 長點과 훌륭한 役割이 有利한 方向으로

Table 17. Sp rubber in SBR tubing mixes

Filler loading, parts by weight	Whiting, 50/clay, 50 N330, HAF black, 50					
	SBR ³		Oil-extended SBR ⁴		Oil-Extended SBR ⁴	
Base rubber	Nil	PA 80	Nil	PA 80	Nil	PA 80
SP substitution ²						
Mix properties						
Mooney viscosity ML1+4, 100°C	61	75	44	65	62	85
Mooney scorch, ts, 120°C, min	41	27	41	30	21	13
Extrusion properties						
Throughput, g/min	920	1020	1100	1040	960	1020
Die swell ¹ , %	21	11	14	9	18	9
Open steam properties						
Collapse, %	5	nil	10	nil	nil	nil
Shrinkage, %	3	2	2.5	1.5	6	4
Water marking	slight	nil	slight	nil	nil	nil
Vulcanisate properties(on press cures)						
Crue time at 153°C, min	35	30	40	35	30	30
Hardness, IRHD	63	64	47	52	60	67
Tensile strength, MPa	9	10	7	6	21	18
Elongation at break, %	680	660	610	600	330	260
Compression set, 1 day at 70°C,	43	35	33	28	21	25

1. Ingredients (parts by weight) : rubber, 100 ; zinc oxide, 5 ; stearic acid, 1 ; CBS, 1.2 ; sulphur, 2.
2. To give base rubber (SBR or OESBR), 75/PA 80, 25
3. Grade 1500
4. Grade 1778

Table 18. Advantages of SP/PA polymers

Operations	Attributes
Extrusion	Faster production
	Greater latitude in machine settings
	Reduced die-swell
	Smoother surfaces and better profiles
	Improved shape retention
Calendering	Better surfaces
	Improved gauge control
	Less shrinkage
	Reduced temperature sensitivity
Moulding	Less air-trapping
Re-working	Less softening of mixes

Pan curing	Less collapse or sag
	Less water marking
LCM curing	Help to eliminate porosity
Very soft mixes	Easier processing and reduced cold flow on storage
High quality mixes (for surgical & other products)	Easier processing at low filler levels.

Table 19. Commercial applications of SP/PA polymers

Field of application	Positive attributes
Tubing	Improved surface, reduced collapse and less water-marking during open steam vulcanisation.
Hose	Reduced collapse and less watermarking.
Gaskets(eg. refrigerators)	Shape retention with more accurately controlled section size.
Door sealings	Improved shape retention.
Extruded sponge(eg. car door sealing strip)	Better dimensional control of extruded sections.
Surgicals	Permits better quality compounds to be used while maintaining the requisite good extrusion properties.
Extruded stock for moulded mechanicals	Better dimensional control of blanked units.
Calendered sheet	Better surface finish, easier handling, reduced shrinkage before and during cure for hand-built goods ; better processing permits upgrading of quality.
Moulded goods	Higher stock viscosity minimises air trapping in intricate moulds.
Very soft compounds	Reduced cold flow in storage and easier handling on account of higher stock viscosity.
Solvent cements	Permits higher concentration of solids.

開發되어 나가기를 바라는 바이다.

編輯後記

著者は 本論文을 紹介할 수 있도록 許諾해 준

Asiatic SDN BHD의 重役管理陣이 베풀은 好意에 感謝를 表하는 바이다. 또한 많은 도움과 有用한 參考資料를 提供해준 말레이시아 고무研究所와 말레이시아인의 고무生産協會의 協助에 對해서도 感謝히 여긴다.