

## 特 殊 高 무 (II)

白 南 哲

리타아다

CSM의 리타아다로서 HVA-2(메타페닐렌-비스-말레이미드), DM, 산토가드PVI이 있다. 이들의 효과를 表 2-13, 表 2-14에 나타내었다.

리타아다중에는 HVA-2가 가장 효과가 크다.金屬酸化物로서 PbO를 쓰는 配合系에서는 HVA-2가 存在하면 壓縮永久比率이 작아진다는 副効果도 있다.

HVA-2는 高價이다. 산토가드PVI도 效果的이나 DM도 비슷한 效果가 있어 價格面에서 DM이 가장 많이 使用된다.

表 2-15에 하이팔론加黃物の 加壓酸素老化試驗의 結果를 表示하였다. 이 表에서 CSM의 耐酸化劣化性이 뛰어남을 알 수가 있다. 때문에 DSM의 配合에서는 보통酸化劣化防止劑를 쓰지 않고 耐오존型老化防止劑도 使用치 않는다. 그러나 高度의 耐熱性을 必要로 할 때에는 老防NBC를 쓰면 좋다. 老防NBC의 效果를 表 2-16에 나타내었다. 이 表에서 알 수 있듯이 老防NBC에는 스코오치促進效果가 있어 注意를 要한다. 그러나 老防NBC는 周知하는 바와 같이 진한녹색을 띄고 있음으로 明色 配合를 하기는 어렵다.

充填劑

CSM에 充填劑에 軟化劑를 配合할 때에는 다른 고무와 마찬가지로 생각하면 된다. 다만 CSM 때에는 表 2-5에 나타낸 것과 같이 純고무配合時의 硬度가 높음으로 NR, SBR, BR 등과 比較하여 同一硬度의 加黃物을 얻을려면 보다 많은 軟化劑를 必要로 한다. 以下 各種 充填劑를 CSM에 加한 效果에 對하여 記述한다.

各種 카아본의 比較

各種 카아본을 CSM에 加하였을때의 比較에 關하여는 다음의 成書<sup>1)</sup> p22~24에 상세하게 나와 있다.

一般論으로는 CSM은 純고무配合의 加黃物の  $T_b$ 가 NR 또는 CR과 비슷하며 SBR 또는 EPDM에 比하면 매우 크다. 때문에 SBR이나 EPDM의 경우와 달리 補強性이 강한 카아본을 쓸 必要는 없다. 보통 使用되는 카아본은 SRF이며 다음으로 FT나 FEF를 흔히 쓴다. 즉 軟質카아본이 CSM用의 종이는 主가 되어 있다. 輸入品으로 또한 오일속이래 價格이 廉 MT카아본은 쓰지 않게 되었다.

鑛物質充填劑

鑛物質充填劑는 各國에서 各各 產出되는 鑛

表 2-13. DM 및 HVA-2의 效果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
하이팔론 #40	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO(協和마크 # 150)	20	20			20	20	10	10	10
리사지			25	25			20	20	20
SRF(旭 # 50)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
나프텐油(日本煉石油RPO)	15	15	15	15					
40% 塩化파라핀(味の素엔파라 # 40)				15	15	15	15	15	
HVA-2						1			1
促進劑 DM		1		0.5				0.5	0.5
促進劑 TRA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
무우니스코오치시험, MLI+ @ 125°C, 最低粘度	74.5	68.5	30.0	29.5	92.0	84.5	59.5	56.5	54.5
5포인트上昇時間(分)	5.7	8.7	21.3	25.3	8.5	13.9	10.1	10.8	14.9
몬산토社 ODR 시험 @ 153°C 角度 1°									
Mc(in-1b)	53.6	45.7	41.2	38.9	55.9	50.9	58.4	56.0	57.7
Mn(in-1b)	12.1	10.8	51	4.9	15.0	14.0	9.0	8.1	7.9
Ts <sub>2</sub> (分)	2.0	2.8	5.7	7.2	2.6	3.6	2.8	3.1	4.0
M <sub>c90</sub> (in-1b)	49.5	42.2	37.6	35.5	51.8	47.2	53.5	51.2	52.7
Tc <sub>2</sub> (分)	22.3	28.5	15.0	17.6	23.0	28.5	10.3	11.8	16.8
加黃物性, 153°C × 40分 加黃物									
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	111	95	61	60	124	116	135	128	138
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	278	258	237	241	256	249	287	285	274
Eb(%)	240	260	290	290	210	220	230	240	210
Hs(KS)	73	72	69	69	77	75	76	76	78
耐熱老化 시험 120°C × 168時間後									
Tb 變化率(%)	± 0	+ 7	- 1	- 3	+ 4	+ 4	- 2	- 2	+ 1
Eb 變化率(%)	- 37	- 38	- 34	- 38	- 19	- 23	- 22	- 25	- 10
Hs 變化(포인트)	+ 12	+ 12	+ 13	+ 13	+ 2	+ 2	+ 3	+ 2	+ 1
耐油, KS # 3油, 100°C × 70時間, Δv(%)	44	48	47	46	50	50	39	40	38
耐水, 100°C × 70時間, Δv(%)	64	69	5	4	61	44	26	25	22

表 2-14. 산토가-드PVI의 效果

	1	2		2	2
하이팔론 #40	100	100	促進劑 TT		
MgO(協和마크 # 150)	4	4	黃	1	1
SRF(旭 # 50)	60	60	무우니스코오치타임		
DOP	10	10	MSI+ @ 121°C, 5포인트上昇時間	11.1	15.0
三井하이왁스 110P	2	2	加黃物件 153°C × 30分 加黃物		
老防NBC	2	2	300% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	206	187
펜타에리스리톨	3	3	Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	216	196
산토가-드PVI		0.5	Eb(%)	310	340
			Hs(KS)	71	71

表 2-15. 하이팔론加黃物の 加壓酸系 老化試驗 (ASTM D-572)

	引張強度 kg/cm <sup>2</sup>	切斷時伸長 率 %
老化前의 加黃物 試料의 性質	140	500
71°C(21kg/cm <sup>2</sup> )에서 4日後의 性質	117	400
80°C(21kg/cm <sup>2</sup> )에서 8日後의 性質	112	420

물을 原料로 하는 例가 많으며 各國마다 非常한 特色이 있다. 日本에서는 炭酸칼슘系의 充填劑가 많이 發達하였고 品質도 좋고 使用實績도 많다.

하이드클레이에 關하여는 美國産의 것이 매우 좋으며 日産것은 品質이 떨어진다. 輸入品까지 넣어서 日本에서 잘 使用되는 鑛物質充填劑 17種을 比較한 것이 表 2-17, 18, 19이다. 이 세가지 表에서 表 2-19에서는 比重換算한 等容의 셋에 對하여 比較評價하고 있다. 이 셋에서 美製의 하이드클레이, 表面處理沈降性炭酸칼슘, 화이트

表 2-16. 老化防止劑 NBC의 效果

	1	2	3	4	5	6	7	8
하이팔론 #40	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO(協和마크 #150)	20	20			10	10	5	5
PbO			25	25	20	20		
SRF(旭 #50)	50	50	50	50	50	50		
덱시클레이							40	40
日艶華CC							40	40
40% 塩素화파라핀 (味の素엔파라 #40)	15	15	15	15	15	15	30	30
펜타에리스리톨							3	3
促進劑 TRA	2	2	2	2	2	2	2	2
促進劑 DM			0.5	0.5	0.5	0.5		
老防 NBC		3		3		3		3
무우니스코오치시험								
MLI+ @125°C, 最低粘度	92.0	83.5	35.5	35.5	56.5	54.5	23.0	21.0
5포인트上昇時間(分)	8.5	8.7	15.9	8.4	10.8	7.3	18.5	8.6
加黃物性, 153°C40分加黃物								
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	124	97	79	59	128	92	55	30
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	256	241	259	243	285	260	197	218
Eb(kg/cm <sup>2</sup> )	210	260	270	330	240	260	510	570
Hs(KS)	77	75	73	70	76	74	72	65
引裂強度, KS B型(kg/cm)	54	54	43	49	44	46		
耐熱老化시험 120°C×168時間後								
Tb 變化率(%)	±0	+2	-19	-6	-12	-12	-14	-29
Eb 變化率(%)	-48	-46	-48	-6	-33	-12	-51	-25
Hs 變化(포인트)	+9	+7	+6	+2	+4	+3	+2	+4
耐油, KS #3油, 100°C×70時間, Δv(%)	50	49	45	48	40	43	39	44
耐水, 100°C×70時間, Δv(%)	61	51	5	2	25	18	67	63

表 2-17. 各種 充填劑 比較(1)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
充填劑(商品名)	덕시 클레이	클레이 RC-32	삼손 클레이	Icebu-rg #33	白艶 藥	白艶 藥 CC	白艶 藥 0	경마	NS #100	Mistron paper	Hig iron	Cypra bond	노페 클레이 TT	Nipsil VN3	하이저 클레이 N42M	황산 Ba	TiO <sub>2</sub>	
充填劑(化學名)	카오린 하드 클레이	同左	同左	무수 클레이	남석系 소프트 클레이	表面處理炭酸 칼슘	同左	輕質炭酸 칼슘	重質炭酸 칼슘	硅酸 마그네슘	同左	同左	同左	濕式法 백카본	水酸化 알루미늄		酸化타타(루닐型)	
메이커	R.T.Vanderbilt	Thile Kaolin	高水 클레이	Burges Pigment		白石 칼슘	同左	同左	日東 粉化工業	日本 미스트론	竹原 化學	Cyprus Industrial minerals	日東 粉化工業	日本 셀리카	昭和 電工	堺 化學	石原 産業	
하이칼론 #40 MgO(協和마그#150) 펜타에리스트리틀 充填劑(上記) 40% 塩素화파라핀 (味の素엔파라#40) 三井하이왁스 促進劑 TRA	100 5 20 20 20 2 2	29.5	28.5	30.5	25.5	29.5	32.5	28.0	26.0	26.5	28.0	27.0	25.5	46.5	27.0	25.5	25.5	
生地 무우니粘度 MLI+4分@100°C 무우니스코오치시험 MLI+@125°C, 最低粘度 5포인트上昇時間(分) 加黃物性, 153°C 40分 加黃物 100% 모둘러스(kg/cm <sup>2</sup> ) T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> ) E <sub>B</sub> (%) Hs(KS)	30.5 13.0 26.5 19 225 570 60	29.5 11.5 23.2	28.5 12.0 23.1	30.5 12.5 17.5	25.5 11.5 20.0	29.5 12.5 19.7	32.5 14.5 24.1	28.0 11.5 19.7	26.0 11.0 20.2	26.5 11.0 15.5	28.0 12.5 15.2	27.0 13.0 12.6	25.5 10.5 21.7	46.5 21.0 11.0	27.0 11.5 18.8	25.5 11.0 22.1	25.5 14 270 550 55	25.5 15 278 550 56

表 2-18. 各種 充填劑 比較(2)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
充填劑(商品名)	딕시 클레이 RC-32	클레이 RC-32	삼손 클레이	Iceburg #33	白蠟華 CC	白蠟華 CC	白蠟華 O	셈바 셈바	NS #100	미스 트론 페이퍼	하이 트론	싸이 푸라 포인트	노베 라이트	남셀 VN3	하이저 라이트	黃酸 바리움	티탄
하이팔론 #40	100																
MgO(協和마크 #150)	5																
펜타에리스리톨	3																
充填劑(上記)	50																
40% 塩素화파라핀 (味の素엔파라 #40)	20																
三井하이왁스	2																
促進劑 TRA	2																
生地무우니粘度 MLI+4分 @ 100°C	43.5	43.5	49.0	47.0	44.5	50.5	65.0	50.0	43.5	39.0	36.5	42.0	40.0	134.0	44.5	43.0	42.0
무우니스코오치시험 MLI+ @ 125°C, 5포인트上昇時間(分)	23.7	24.0	22.1	18.4	18.3	22.2	21.1	19.3	20.1	15.3	15.5	11.1	24.1	9.3	15.1	20.8	16.8
加黃物性, 153°C 40分加黃物 100% 포돌리스(kg/cm <sup>2</sup> )	37	36	34	32	24	25	38	22	20	45	44	64	19	45	23	17	20
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	243	237	211	197	181	272	327	180	195	215	242	194	203	288	213	243	300
E <sub>B</sub> (%)	550	540	550	540	540	530	530	520	550	560	560	530	550	520	540	560	540
Hs(KS)	68	68	68	68	64	66	71	65	63	70	69	70	62	86	65	62	63
引裂強度, KS' B型(kg/cm)	61	60	54	49	34	52	74	38	31	56	54	67	39	96	49	50	48
高溫物性(@100°C) T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	45	41	36	31	26	39	59	24	20	43	39	63	22	107	24	19	28
E <sub>B</sub> (%)	290	310	260	260	270	280	270	250	260	460	440	230	310	450	310	240	290
引張強度, KS B型(kg/cm)	13	14	13	12	9	14	18	8	8	13	13	16	7	31	10	9	10
壓縮永久收縮(25%定壓縮) 70°C×22時間(%)	43	41	43	43	34	39	40	37	49	53	51	42	46	60	46	49	43
耐油, KS #3油, 100°C×70時間, Δv(%)	50	50	50	50	52	48	43	48	52	56	56	53	57	43	55	55	51
耐水, 100°C×70時間, Δv(%)																	
磨耗시험(아크론型)	73	71	89	60	80	93	92	94	92	74	84	47	85	4	64	102	63
3000회傳時的 磨耗量(cc)	0.246	0.269	0.403	0.338	0.481	0.159	0.084	0.315	0.357	0.322	0.594	0.324	0.336	0.119	0.300	0.173	0.139

表 2-19. 各種 充填劑 比較(3)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
덕시 클레이 클레이	클레이 RC-32	삼손 클레이	Iceburg #33	白艶華	白艶華 CC	白艶華 O	엘바	NS #100	미스 트론 웨이파	하이 트론	싸이 푸라 포인트	노베 라이트	남셀 VN3	하이 지 라이트	황산 바리움	티탄
하이 팔론 #40	100															
MgO(協和마크 #150)	5															
펜타에리스리톨	3															
充填劑(上記)	80	80	80	80	80	80	80	80	85	83	85	83	62	74	138	126
40%塩素화과라핀 (味の素엔파라 #40)	20															
三井하이락스	2															
促進劑 TRA	2															
生地우우니粘度																
MLI+4분@100°C	51.0	49.5	58.0	56.5	47.5	60.5	55.0	45.0	47.0	42.0	52.5	48.0	測定 不能	51.5	63.0	59.0
무우니스코오치시킴 MLI+ @125°C, 5포인트上昇時間(分)	19.0	14.0	11.0	11.6	12.2	11.0	12.4	13.6	10.8	9.4	6.5	14.6	測定 不能	6.81	11.8	9.2
加黃物性, 153°C40分加黃物																
100%포들리스(kg/cm <sup>2</sup> )	69	68	64	59	34	48	39	30	85	64	127	34	72	43	38	49
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	171	196	168	169	164	211	190	187	140	144	158	174	292	206	191	233
E <sub>B</sub> (%)	460	480	520	510	560	510	520	530	470	500	240	520	400	510	510	490
Hs(KS)	77	76	76	74	70	72	80	70	78	77	78	69	90	72	70	74
引裂強度, KS' B型(kg/cm)	72	72	67	55	42	69	94	41	71	65	72	47	102	59	61	70
高溫物性(@100°C) T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	47	51	51	41	27	51	68	22	53	46	83	25	104	31	31	45
E <sub>B</sub> (%)	320	350	320	260	320	230	260	240	410	390	140	240	350	300	300	300
引張強度, KS B型(kg/cm)	17	19	15	11	8	17	24	8	19	17	17	9	37	12	13	15
壓縮永久縮음율(25%定壓縮) 70°C×22時間(%)	48	45	49	37	35	45	40	44	52	46	36	42	65	42	45	37
耐油, KS #3油, 100°C×70時間, Δv(%)	46	48	51	49	54	47	40	53	48	47	44	50	35	44	45	41
耐水, 100°C×70時間, Δv(%)	60	59	82	53	67	73	79	88	56	65	38	87	6	56	110	58
磨耗시험(이크론型)																
3000回傳時的 磨耗量(cc)	0.404	0.428	0.513	0.509	0.682	0.196	0.107	0.454	0.387	0.729	0.323	0.483	0.089	0.336	0.240	0.136
果實固有抵抗(Ω·cm)	4.9×10 <sup>12</sup>	4.1×10 <sup>12</sup>	4.7×10 <sup>13</sup>	7.5×10 <sup>13</sup>	5.1×10 <sup>13</sup>	1.0×10 <sup>14</sup>	2.7×10 <sup>13</sup>	9.8×10 <sup>13</sup>	1.8×10 <sup>14</sup>	4×10 <sup>13</sup>	2.2×10 <sup>14</sup>	8.9×10 <sup>13</sup>	3.3×10 <sup>10</sup>	1.0×10 <sup>14</sup>	1.2×10 <sup>14</sup>	1.0×10 <sup>14</sup>

카본, 고무用水酸化알루미늄티탄白이 補強性的 強 한 資料를 나타내고 있다.

다만 티탄白은 高價이며 顏料로 使用되는 것이 主로서 充填劑로는 別로 使用되지 않는다.

一般的으로 補強성이 強한 充填劑는 引裂強度 나 高溫에서의 物性이나, 耐磨耗性도 向上시킨 다. 다만 補強성이 強한 充填劑는 配合生地를 롤로에 粘着시키는 性質도 強하기 때문에 注意를 要한다. 또한 表 2-19에 電氣抵抗性的의 資料가 있으나 이 性質은 各充填劑에 包含되어 있는 水分이 가장 큰 因子가 되어 있다. 이들 세 表에서 (이 表에 나와 있지 않는 153°C×20分加黃物의 資料까지 合해서), 加黃物硬度(Hs)와 充填量 (重量部)와의 關係를 求하면 表 2-20과 같이 된다. 充填量에 對한 硬度上昇의 比率이 보통 일커러지고 있으나 상당히 드르며 類似한 充填劑는 비슷한 係數가 된다는 것을 알수가 있다. 이 中에서는 窒矽VN3이 特히 異常한 數値를 나 타내고 있고 이 充填劑가 特異한 性質을 가지고 있다는 事實을 말해주고 있다.

表 2-20. 各種 充填劑의 充填量과 加黃物硬度

No.	硬度(Hs)와 充填量(X)의 關係
1 덕시클레이	Hs=53.1+0.29X
2 클레이-RC-32	Hs=54.1+0.28X
3 삼손클레이	Hs=55.1+0.25X
4 아이스마크 #33	Hs=54.3+0.25X
5 白반華	Hs=51.8+0.24X
6 白艷華CC	Hs=53.0+0.25X
7 白艷華O	Hs=53.4+0.33X
8 輕質칼(셀바)	Hs=52.1+0.24X
9 重質칼	Hs=50.8+0.24X
10 미스트론페이파	Hs=55.4+0.28X
11 하이트론	Hs=55.2+0.27X
12 싸이프라본드	Hs=53.6+0.30X
13 노베라이트TT	Hs=51.0+0.22X
14 窒矽UN3	Hs=60.3+0.49X
15 하이지라이트 H42M	Hs=50.5+0.26X
16 硫酸바리움	Hs=53.4+0.13X
17 TiO <sub>2</sub> (루틸型)	Hs=53.7+0.16X

軟化劑, 可塑劑

고무配合에 있어서 軟化劑, 加塑제는 加黃硬 度の 調節, 配合生地硬度的 調節, 低溫柔軟性的의 確保, 加工性改良, 配合單價의 低減等의 目的으 로 加하여 진다.

CSM에 있어서도 油類添加時的 생각하는 方 法은 다른고무와 同一하나 前述한 바와 같이 CSM는 디엔系고무에 比하여 同種配合하면 加 黃硬도가 높게 나온다. 때문에 同一한 硬도를 얻기 위하여는 可塑劑의 添加量을 많게 할 必要가 있다.

可塑劑를 선정할 때에 注意하여야 할 點은 고 무와의 相溶性이 있다. CSM는 極성이 높은 쪽의 고무임으로 可塑劑도 그 極성에 注意하여야 할 必要가 있다. 하이팔론 #20의 熔解度 파라미터는 9.1이다.

鑛物油의 경우 配合에도 따르지만 파라핀系의 油일때는 5phr. 나프텐系의 油에서는 20phr. 이 下를 쓰면 블리드하는 경우도 있다. 아로마틱油 는 多量 混和할 수 있으나 많이 使用하면 配合 生地의 물러點着性을 增加시키는 欠點이 있다. CSM에 對한 相溶性이 좋고, 多量使用도 可能 하다. 40% 塩素화파라핀 DOP, DOS의 3種을 골라서 하이팔론 #40에 對하여 變量效果를 본 것이 表 2-21이다. 同一한 可塑劑의 하이팔론 #48에 對한 效果를 본 것이 表 2-22이다.

하이팔론 #40과 하이팔론 #48에 對한 差異點은 耐油性和 耐低溫性이 主이며 其他는 거의 같다. 兩者의 關係는 低니크릴NBR와 高니트릴NBR의 關係와 같으며 耐油性이 좋아진 것 뿐이며 하이 팔론 #48은 耐低溫性이 떨어진다. 表 2-21과 表 2-22에 있어서 加黃硬도와 使用部數와의 關係를 最小自乘法을 써서 求하였다. 使用部數를 X部로 하여 40% 塩化파라핀에 對하여

하이팔론 #40	Hs=82.1-0.37X
하이팔론 #48	Hs=91.8-0.50X
DOP에 對하여	
하이팔론 #40	Hs=82.3-0.43X
하이팔론 #48	Hs=90.3-0.59X
DOS에 對하여	

表 2-21. 하이팔론 #40에서의 可塑劑의 變量

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
하이팔론 #40	100											
MgO(協和마크 # 150)	5											
덕시클레이	40											
白艶華CC	40											
펜타에리스리톨	3											
40% 塩素화파라핀 (味の素엔파라 # 40)	10	20	30	50								
DOP					10	20	30	50				
DOS									10	20	30	50
促進劑 TRA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
무우니스코오치시험												
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	42.5	32.0	28.0	14.0	40.0	24.5	18.5	10.0	37.5	23.0	16.5	7.5
5포인트上昇時間(分)	14.8	17.2	20.7	23.0	13.4	14.7	14.6	15.0	13.2	14.3	13.7	17.1
加黃物性, 153°C×40分加黃物												
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	93	68	49	37	87	66	47	33	79	64	46	30
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	233	201	188	189	222	211	185	178	193	203	178	156
Eb(%)	460	470	500	540	470	480	510	560	430	470	490	540
Hs(KS)	79	74	72	64	79	74	70	62	78	73	69	58
脆化溫度(KS M-6518)	-23	-24	-24	-27	-26	-29	-32	-40	-32	-42	-42	-58

表 2-22. 하이팔론 #48에 對한 可塑劑의 變量

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
하이팔론 #40	100											
MgO(協和마크 # 150)	5											
덕시클레이	40											
白艶華CC	40											
펜타에리스리톨	3											
40% 塩素화파라핀 (味の素엔파라 # 40)	10	20	30	50								
DOP					10	20	30	50				
DOS									10	20	30	50
促進劑 TRA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
무우니스코오치시험												
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	43.5	28.0	22.5	10.0	40.0	22.5	13.5	6.0	33.5	18.5	11.5	4.0
5포인트上昇時間(分)	11.8	15.0	15.4	28.7	13.2	13.6	15.4	17.5	12.7	12.8	13.9	14.4
加黃物性, 153°C×40分加黃物												
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	136	104	76	49	135	96	64	43	127	88	55	37
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )											170	149
Eb(%)	199	197	188	182	208	199	182	173	198	184	430	440
Hs(KS)	86	80	78	68	86	78	72	62	82	77	72	60
脆化溫度(KS M-6518)	+0.5	-3	-7	-12	-0.5	-11	-18	-21	-18	-31	-32	-49



特 殊 高 무 (II)

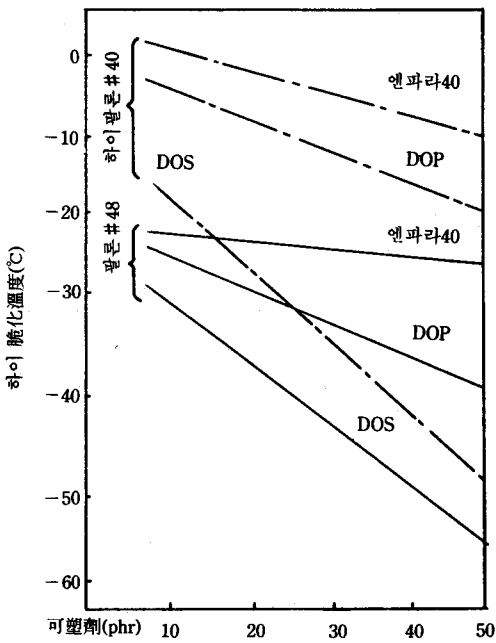
表 2-23. 하이팔론#48에 대한 可塑劑의 效果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
하이팔론#40	100	} 비니싸 이자#30										
MgO(協和마그#150)	5											
딕시클레이	40											
白艶華CC	40											
펜타에리스리톨	3											
可塑劑(30部)	JSO 790	비니싸 이자#30	DOS	DOP	DOA	DOZ	TP- 95	TP- 759	엔파라 #40	엔파라 #70	비니싸 #20	트리맥스 T-08
促進劑 TRA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
무우니스코오치시험												
MLI+ @125°C, 最低粘度	22.5	14.0	16.5	18.5	15.0	14.0	20.0	20.5	28.0	48.5	19.0	20.5
5포인트上昇時間(分)	13.4	12.9	13.7	14.6	12.5	12.9	8.0	7.7	20.7	18.6	15.7	15.4
加黃物性, 153°C×40分加黃物												
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	56	38	46	47	46	45	38	34	49	86	49	51
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	228	163	178	185	170	154	209	239	188	199	194	211
Eb(%)	510	530	490	510	490	470	540	530	500	470	510	520
Hs(KS)	69	67	69	70	69	69	69	64	72	81	70	69
耐熱老化 120°C×168時間後												
Tb 變化率(%)	-33	-5	-21	-13	-3	-6	-26	-44	-38	-13	-39	-42
Eb 變化率(%)	-37	-58	-29	-57	-63	-49	-19	-17	-28	-60	-31	-31
Hs 變化(포인트)	+9	+23	+10	+18	+21	+18	+12	+11	+4	+10	+2	+2
減量率(%) (初期重量에 對하여)	-4.1	-11.7	-4.0	-9.8	-12.9	-8.1	-4.9	-3.1	-1.5	-1.0	-1.8	-1.3
耐油, KS#3油, 100°C×70時間, Δh(%)	35	30	28	31	29	29	31	30	36	48	32	32
脆化溫度(KS M-6518)	-22.5	-43	-41.5	-32	-43	-43.5	-41.5	-33.5	-24	-5.5	-29	-34

表 2-24. 하이팔론#48에 대한 可塑劑의 效果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
하이팔론#40	100											
MgO(協和마그#150)	5											
딕시클레이	40											
白艶華CC	40											
펜타에리스리톨	3											
可塑劑(30部)	JSO 790	비니싸 자#30	DOS	DOP	DOA	DOZ	TP- 95	TP- 759	엔파라 #40	엔파라 #70	비니싸 자#20	트리맥스 T-08
促進劑 TRA											2	2
무우니스코오치시험												
MLI+ @125°C, 最低粘度	19.0	8.5	11.5	13.5	11.0	11.0	15.0	15.0	22.5	48.0	14.0	17.0
5포인트上昇時間(分)	12.4	12.5	13.9	15.4	13.7	14.1	7.8	7.3	15.4	15.3	18.0	17.1
加黃物性, 153°C×40分加黃物												
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	81	43	55	64	57	54	52	47	76	178	67	67
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	198	165	170	182	172	181	198	215	188	201	193	181

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Eb(%)	440	460	430	460	430	440	500	480	440	300	440	430
Hs(KS)	78	66	72	72	71	69	70	68	78	94	73	73
耐熱老化 120°C×168時間後												
Tb 變化率(%)	-8	+30	-1	+14	+41	-1	-26	-28	-23	+18	-25	-25
Eb 變化率(%)	-48	-74	-60	-72	+23	+10	+8	+6	+3	+4	+4	+6
Hs 變化(포인트)	+7	+28	+7	+15	+23	+10	+8	+6	+3	+4	+4	+6
減量率(%) (初期重量에 對하여)	-4.1	-11.7	-4.9	-9.4	-12.8	-5.9	-4.7	-2.6	-1.2	-1.0	-1.7	-1.4
耐油, KS#3油, 100°C×70時間, Δu(%)												
脆化溫度(KS M-6518)	14	4	6	9	6	6	5	5	12	22	12	5
	+1.5	-35	-32	-17.5	-31	-31	-29.5	-27.5	-7	+17	-12	-13.5



配合은 表2-11 및 表2-12  
하이팔론40과 하이팔론48과의 比較  
圖 2-2. 脆化溫도와 可塑劑量의 關係

하이팔론#40 Hs=82.4-0.48X

하이팔론#48 Hs=89.0-0.61X

또 KS M-6518에 依한 脆化溫度(T)와 使用部數의 關係는 40% 塩化파라핀에 對하여 加黃硬度는 위에서와 같다.

하이팔론#40, T=21.8-0.10X

하이팔론#48, T=3.2-3.0X

DOP에 對하여

하이팔론#40, T=-22.1-0.35X

하이팔론#48, T=-2.1-0.41X

DOS에 對하여

하이팔론#40, T=-26.4-0.61X

하이팔론#48, T=-13.0-0.70X

이것을 圖한 것이 圖 2-2이다.

水分 및 溫度

물은 當然히 配合劑는 아니다. 여기서 特히 水分에 對하여 말하는 것은 水分, 特히 空氣中の 濕氣가 스코오치타임上에 미치는 영향이 매우 크기 때문이다.

고무工場의 現場에서도 그렇게 생각되나 試驗室에 있어서 同一配合으로 試驗하고 있어도 CSM는 스코오치타임의 再現性이 매우 나쁘다. 이것은 配合劑의 ロット의 差異에 의한 水分含有量의 差異 및 空氣中の 溫度의 影響일 수가 많다.

特別한 性質을 얻기 위한 其他의 加黃法

앞서 記述한 바와 같이 CSM는 化學적으로 各種 反應이 부수되기 때문에 보통과 다른 加黃法이 여럿이 있어 各各 재미있는 性質을 나타내는 加黃物을 만든다.

Ca(OH)<sub>2</sub>/비스 말레이이미트/아민加黃

壓縮永久 줄음率이 크다는 것은 CSM加黃體의 一大 欠點이다. 이것은 后述하는 파옥사이드加黃에 依하여도 적게 할 수 있지만 이 加黃法에는 制限이 많다.

過酸化물加黃비슷하게 耐壓縮永久 줄음性의 加黃

體를 만들어 過酸化물加黃보다 훨씬 使用하기 쉬운 加黃法이 있다. 그것이 標記의 加黃法이다.

비스말레이이미드로서는 前出의 HVA-2(메타케닐렌비스말레이이미드)를 使用한다. 이것은 Du Pont社가 製造販賣하고 있다. 아민으로는 文獻에서는 “안투스”가 쓰여지고 있으나 日本에서 쉽게 求할 수 있는 것은 老防AW가 좋다. 老防RD나 BAR도 使用可能하나 效果가 좀 낮다. 老防NBC를 併用하면 耐熱性이 좋은 耐壓縮永久줄음率性의 加黃體를 얻을 수 있다.

表 2-25에  $Ca(OH)_2$ , HVA-2, 老防AW 및 NBC의 4者の 變量試驗을 이 配合를 썼을때의 指針으로서 掲載한다.

또한 이 加黃系는 白色充填劑도 使用可能하고 스팀加黃도 使用可能하다. 다만 클레임과 같은 酸性鑛物質充填劑를 쓰면 物性이 약간 나빠지며 스팀加黃物은 프레스加黃體만큼 物性을 내지 못하나 나름대로 壓縮永久줄음率이 적은 加黃物이 되어 實用에 건된다.

過酸化物(파옥사이드)加黃

表 2-25.  $Ca(OH)_2$ /HVA-2/老防AW加黃

	1	2	3	4	5	6	7	8
하이팔론 # 40	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO(協和마그 # 150)	4							
펜타에리스리톨	3							
40% 塩素화파라핀 (味の素엔파라 # 40)	30							
SRF(旭 # 50)	50							
$Ca(OH)_2$ (近江化學, 카르빗토)		2	10	4	4	4	4	4
HVA-2		3	3	1	2	3	3	3
老防 AW		2	2	2	2	2	2	2
老防 NBC	3	3	3	3	3	3		1.5
促進劑 TRA	2							
生地무우니粘度 MLI+4分 @ 100°C	37.5	35.5	41.0	37.0	35.5	36.5	38.5	37.0
스코오치타임, MSI+ @ 125°C 5포인트上昇時間(分)	9.5	6.4	2.9	4.8	4.9	5.5	10.7	6.4
加黃物性, 153°C × 40分加黃物								
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	30	58	84	24	42	65	75	65
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	211	195	186	171	191	195	189	183
Eb(%)	340	240	170	350	260	200	200	200
Hs	64	66	71	64	66	68	72	70
耐熱老化, 120°C × 168時間後								
Tb 變化率(%)	-11	+7	+3	+3	-3	-1	-5	-5
Eb 變化率(%)	-9	-12	±0	-9	-12	-10	-15	-10
Hs 變化(포인트)	+2	+6	+1	±0	+4	+4	±0	+3
壓縮永久줄음율(25% 定壓縮), 100°C × 70時間(%)	72	14	13	29	17	15	14	16
耐油, KS # 3油 100°C × 70時間 Δv(%)	44	35	31	44	37	33	36	34

表 2-26. 파옥사이드 加黃

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
하이팔론 #40	100									
MgO(協和마그 #150)	20									
AC포리에찌1702	3									
40% 塩素화파라핀 (味の素엔파라 #40)	30									
白艶化O	70									
티탄白(루타일)	10									
TAIC		1	2	4	4	4	4	4	3	2
파크밀D-40(日本油脂)	8	8	8	8	6	4	3	2	4	4
무우니스코오치시험										
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	73.0	70.5	70.5	69.0	70.0	68.5	68.0	68.0	69.0	70.5
5포인트上昇時間(分)	76.0	40.0	26.3	15.7	21.3	28.9	35.2	50.3	34.5	47.5
加黃物性, 160°C×20分加黃物										
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	22	28	35	50	40	32	26	21	27	24
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	182	234	250	254	258	242	219	191	231	203
Eb(%)	580	510	450	360	410	470	520	560	510	520
Hs(KS)	62	63	63	67	66	63	63	62	63	63
引裂強度, KS B型(kg/cm)	61	62	58	53	56	57	57	57	57	59
壓縮永久줄음율(25% 定壓縮), 100°C×70時間(%)	62	40	29	25	27	29	33	42	32	38

CSM은 다른 모든 고무와 마찬가지로 過酸化 物加黃이 可能하다. CSM은 그러나 파옥사이드 에 依한 架橋의 效率이 NR나 SBR만큼 높지 않기 때문에 파옥사이드만으로는 加黃이 充分히 進行 되지 못하며, TAIC(트리알릴이소시아누레이트) 와 같은 助劑가 必要하다.

表 2-26에 디큐밀파옥사이드(40% 활성)와 TAIC의 變量試驗 結果를 나타낸다.

#### 애폭시加黃

鉛系의 金屬酸化物을 쓰지 않는 普通의 配合에 있어서는 CSM加黃體는 耐水性이 좋지 못한 것이 欠點의 하나로 되어 있다. 鉛和物은 그의 毒性때문에 使用이 制限을 받는 일이 많고 非鉛系의 耐水配合이 종종 需要者로부터 要求된다. 애폭시加黃은 그 答의 하나이다. 애폭시 化合物을 金屬酸化物 代身에 쓰면 耐水性이 좋은 加黃體를 만들 수 있다.

表 2-27에 애폭시 加黃의 實用配合例를 나타낸다. 또한 前述한 Ca(OH)<sub>2</sub>/HVA-2/老防AW加

黃도 리사지配合 애폭시 配合程度는 아니지만 相當히 耐水性이 좋으므로 그例를 同表에 併記 하고 있다.

#### 폴리머블렌드

CSM에다 다른 고무를 폴리머블렌드하는 目的은 主로 加工性改良과 配合單價의 低減의 둘 이다

EPDM나 IIR에 CSM를 5phr이하의 量으로 配合하면 그들의 耐熱性이 向上한다는 것이 알려져 있다. 그러나 實用的인 뜻에서 CSM를 主體로 한 폴리머 블렌드로 쓸 수 있는 相對方의 고무는 NR, SBR 및 BR이다.

CSM에 다른 디엔系고무를 混合시키는 것은 簡單하다. 생각에 따라서는 CSM를 普通의 配合表(즉 促進劑 TRA를 使用하는 것)로 하여 두고 여기에 디엔系 고무를 加黃하는데 適合한 促進劑를 追加한 것과 같은 配合으로 하면 좋다.

또는 같은 생각으로 CSM를 加黃할 수 있는 加黃黃系의 配合의 幅에 디엔系고무와 ZnO를

特 殊 고 무 (II)

表 2-27. 에폭시 加黃

	1	2	3		1	2	3
하이팔론 # 40	100	100	100	스코오치타임MSI+ @ 121°C			
MgO(協和마그 # 150)			20	5포인트上昇時間(分)	13.3	5.8	9.8
에피코오드828(錫化學)	15			加黃物性			
老防NBC	2			150°C×40分加黃物			
스테아르酸	1			100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	40	94	101
SRF(旭 # 50)	40			Tb	186	194	191
딕시글레이	20			Eb	440	290	280
硫酸바리움	40			Hs	74	77	79
아로마油(日本煉石油JSO790)	15			引裂強度, KS B型(kg/cm <sup>2</sup> )	42	39	48
AC포리에찌1702	2			耐熱老化시험			
쿠마론BM	5			Tb 變化率(%)	-15	+8	+15
老防AW		2		Eb 變化率(%)	-30	-28	-36
HVA-2		3		Hs 變化포인트	+10	+6	+5
水酸化칼슘 (近江化學, 카르빈토)				壓縮永久 줄음율(25%定壓縮), 100°C×70時間(%)	68	22	78
促進劑 TRA	2		2	耐油, KS # 3油,			
促進劑 DM	0.5		0.5	100°C×70時間, Δu(%)	45	40	46
生地무우니粘度, MLI+4分@100°C	31.0	60.0	104.5	耐水, 100°C×70時間, Δu(%)	9	24	42

表 2-28. CSM/NR 블렌드 (1)

	1	2	3	4	5	6	7	8
하이팔론 # 40	60							
天然 고무 (RSS # 1)	40							
老防TPS(精工化學)							2	
MgO(協和마그 # 150)	3	5	3	5		5	3	5
ZnO(堺化學 # 1)	2	2	5		5	5	2	5
FEF(旭 # 60)	60							
나프텐油(日本煉石油RPO)	20							
펜타에리스리톨	3	3	3	3	3	3	3	
促進劑 TRA	2							
促進劑 DM	1							
무우니스코오치시험								
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	44.0	50.0	49.5	48.5	43.5	50.0	50.0	51.5
5포인트上昇時間(分)	13.1	13.3	9.2	12.8	5.7	9.5	8.1	11.4
몬산토社ODR시험 @ 153°C, 角度1°								
Mc(in-1b)	48.0	50.8	50.0	37.5	38.3	51.6	43.7	48.9
Mn(in-1b)	10.6	11.7	11.3	11.6	10.0	11.2	11.0	12.0
T <sub>S2</sub> (分)	3.3	3.2	3.0	2.9	2.5	3.0	2.5	3.6
Mc <sub>90</sub> (in-1b)	44.3	46.9	46.1	34.9	35.5	47.6	40.4	45.2
T <sub>C90</sub> (分)	16.3	16.5	16.5	10.8	19.0	16.3	9.3	16.2

	1	2	3	4	5	6	7	8
加黃物性, 153°C×40分加黃物								
100% 모둘러스(kg/cm <sup>2</sup> )	140	147	146	113	94	150	110	124
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	181	182	180	139	143	186	169	169
Eb(%)	130	130	130	130	170	130	170	140
Hs(KS)	85	85	85	85	84	86	84	84
耐熱老化시험 100°C×168時間後								
Tb 變化率(%)	-7	-18	-5	-27	+50	-15	+9	-5
Eb 變化率(%)	-31	-38	-31	-46	-71	-38	-29	-71
Hs 變化(포인트)	+3	+5	+5	+3	+12	+4	+6	+11

表 2-29. CSM/NR 블렌드 (2)

	1	2	3	4	5	6	7	8
하이팔론 #40	60	}						
天然고무 (RSS #1)	40							
MgO(協和마크 #150)	3							
ZnO(堺化學 #1)	2							
FEF(旭 #60)	60							
나프텐油(日本煉石油RPO)	20							
펜타에리스리톨	3							
促進劑 TRA	2							
促進劑 (1phr)	없음	TS	M	D	DM	CZ	BZ	TT
무우니스코오치시험								
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	41.5	43.0	49.0	56.0	41.5	42.5	48.5	41.3
5포인트上昇時間(分)	15.5	11.9	4.3	3.5	15.8	8.3	2.6	12.2
몬산토社ODR시험 @ 153°C, 角度1°								
Mc(in-1b)	38.4	44.1	47.3	35.2	47.5	44.9	45.2	45.0
Mn(in-1b)	10.1	10.7	11.9	13.3	10.4	10.6	10.9	10.1
Ts <sub>2</sub> (分)	2.7	2.7	2.1	1.3	3.3	2.3	1.7	2.6
Mc <sub>90</sub> (in-1b)	35.6	40.8	43.8	33.0	43.8	41.5	41.8	41.5
Tc <sub>90</sub> (分)	10.3	8.3	15.0	10.0	16.8	10.8	8.4	8.3
加黃物性, 153°C×40分加黃物								
100% 모둘러스(kg/cm <sup>2</sup> )	132	136	140	121	133	134	141	135
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	148	166	181	136	165	168	175	173
Eb(%)	120	130	130	120	130	130	130	130
Hs(KS)	82	83	84	83	86	86	80	84
耐熱老化시험, 100°C×168時間後								
Tb 變化率(%)	-22	-16	-8	-17	+7	-12	-5	-16
Eb 變化率(%)	-42	-38	-31	-42	-23	-38	-23	-38
Hs 變化(포인트)	+6	+6	+5	+5	+5	+4	+7	+6

加하여도 된다. 이 경우에는 이 黃加黃에 의하여  
 加하여야 할 디엔系 고무가 加黃할 수 있다는  
 것이 必須條件이다. 보다 詳細하게 말하면  
 CSM와 디엔系고무의 블렌드의 경우, 어떠한  
 블렌드 範圍에서도 同一한 促進劑를 쓰는 것이  
 아니고 블렌드比를 變化시키면 促進劑의 量과  
 種類도 바꾸는 것이 보다 實用的이다.

ZnO는 CSM單獨時에는 耐熱성이 떨어뜨리기  
 때문에 使用할 것이 못되지만 폴리머블렌드의  
 경우에는 表 2-28과 같이 ZnO를 쓰는 쪽이 加  
 黃物性が 充分히 나옴으로 必要最小限 使用한다.  
 老防과 使用한 쪽이 物性が 좋아진다.

CSM와 NR와의 블렌드

CSM와 NR와의 블렌드例를 表 2-28, 表 2-  
 29, 表 2-30에 들었다.

促進劑 TRA와 다른 促進劑를 組合할 바에는  
 이 블렌드의 경우 表 2-29에서 티우랍類, DM,  
 셀펜아마이드類가 좋다. 促進劑 D, DT 및 BZ  
 등은 스코오치 傾向이 크기 때문에 피하는 것이  
 좋다. 促進劑 M를 쓰면 加黃物性は 좋아지나  
 生地의 저장 安全性이 떨어진다. 黃과 促進劑의  
 組合에서도 이 傾向이 同一함을 表 2-30에서 알  
 수 있다.

表 2-30. CSM/NR 블렌드 (3)

	1	2	3	4	5	6	7	8
하이팔론 #40	60	}						
天然 (RSS #1)	40							
MgO(協和마크 #150)	3							
ZnO(堺化學 #1)	2							
FEF(旭 #60)	60							
나프텐油	20							
펜타에리스리톨	3							
黃	1							
促進劑 (2phr)	TS	M	D	DM	CZ	BZ	TT	TRA
무우니스코오치시험								
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	45.0	55.5		46.5	47.5	46.5	45.5	45.5
5포인트上昇時間(分)	12.8	5.9		26.2	8.8	4.9	12.3	13.1
몬산토社ODR시험, @ 153°C角度1°								
Mc(in-1b)	46.0	36.0	32.6	35.0	43.1	47.9	50.5	44.9
Mn(in-1b)	10.0	11.8	17.2	10.0	10.2	10.0	10.2	10.0
Ts <sub>2</sub> (分)	3.1	2.1	1.2	4.4	2.8	2.1	3.1	2.8
Mc <sub>90</sub> (in-1b)	42.4	33.6	31.1	32.5	39.8	44.1	46.3	41.4
Tc <sub>90</sub> (分)	9.9	29.3	29.3	32.0	19.3	13.3	9.0	10.8
加黃物性, 153°C×40分加黃物								
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	141	127	126	115	142	141	139	141
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	171	163	144	159	182	177	180	161
Eb(%)	130	140	120	160	140	130	140	120
Hs(KS)	84	84	79	85	84	83	84	85
耐熱老化시험, 100°C×168時間後								
Tb 變化率(%)	-7	+34	+14	+31	-5	+11	-3	+13
Eb 變化率(%)	-38	-50	-42	-62	-43	-46	-43	-42
Hs 變化(포인트)	+6	+10	+9	+9	+8	+9	+7	+8

**CSM와 SBR와의 블렌드**

表 2-31에 CSM와 SBR와의 블렌드 例를 들었다. NR와의 차이, 加黃速度 및 加黃物性は 이 表에 있는 促進劑間에 大差는 없다. 다만 促進劑 D 및 DT는 스코오치 傾向을 크게 하기 때문에 여기서는 쓰이지 않는다.

**CSM와 EPDM와의 블렌드**

NR이나 SBR에 比하여 加黃點이 적은 EPDM은 CSM와의 블렌드의 경우처럼 加黃速度가 느다.

表 2-32 및 表 2-33에서도 나타내는 바와 같이 NR에 比하여 보다 강한 促進劑쪽이 효과가 크다. 이것은 EPDM 單獨인 경우의 加黃系의

생각하는 경우와 同一하다.

여기서도 促進劑 D 및 DT는 하이팔론側으로의 스코오치 促進效果가 큼으로, 生地의 저장安定性を 害침으로 使用을 피하는 것이 좋다.

**CSM와 CR과의 블렌드**

CR의 耐熱性, 耐오존性의 向上을 目的으로 하여 CSM을 混合하였다는 希望이 가끔 있다. 表에는 올리지 않았지만 加黃劑로서는 ZnO의 存在下에서 促進劑 TRA와 少量의 促進劑 22를 使用하면 깨끗하게 加黃이 된다. 다만 블렌드고무의 耐熱性은 CSM, CR 各 單獨보다 나빠지며 좋은 메리트가 있는 블렌드系는 아니다.

表 2-31. CSM/SBR 블렌드

	1	2	3	4	5	6	7	8
하이팔론 #40	60							
SBR 1502	40							
MgO(協和마크 #150)	3							
ZnO(堺化學 #1)	2							
FEF(旭 #60)	60							
나프텐油(日本煉石油RPO)	20							
펜타에리스리톨	3							
黃	1							
促進劑 (2phr)	TS	M	D	DM	CZ	BZ	TT	TRA
무우니스코오치시험								
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	56.0	85.5	150.0	58.0	59.5	58.5	56.0	56.0
5포인트上昇時間(分)	5.8	6.3	7.5	6.5	4.9	4.6	6.3	6.0
몬산토社ODR시험, @ 153°C角度1°								
Mc(in-1b)	57.1	45.9	44.3	41.9	45.8	58.5	62.1	61.0
Mn(in-1b)	16.4	21.4	28.7	16.2	16.5	30.1	17.5	17.0
Ts <sub>2</sub> (分)	3.0	4.1	1.2	3.0	3.0	2.6	3.0	3.1
Mc <sub>90</sub> (in-1b)	53.0	43.5	42.7	39.3	42.9	55.7	57.6	56.6
Tc <sub>90</sub> (分)	14.2	32.6	31.8	33.5	28.3	18.5	13.8	18.5
加黃物性, 153°C×40分加黃物								
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	129	117	113	96	119	136	142	146
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	215	206	190	193	198	218	224	235
Eb(%)	170	200	180	240	190	160	160	170
Hs(KS)	80	79	78	78	80	80	82	80
耐熱老化시험, 100°C×70時間後								
Tb 變化率(%)	+14	+23	+19	+36	+22	+18	+14	+12
Eb 變化率(%)	±0	-35	-22	-46	-26	-12	-12	-18
Hs 變化(포인트)	+5	+8	+6	+12	+6	+6	+3	+6



特 殊 ゴ 무 (II)

表 2-32. CSM/NR 블렌드 (1)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
하이팔론 #40	60									
三井EPT #4070	40									
MgO(協和마크 #150)	3									
ZnO(堺化學 #1)	2									
FEF(旭 #60)	60									
나프텐油(日本煉石油RPO)	30									
펜타에리스리톨	3									
促進劑 (1phr)	없음	TS	M	D	DM	CZ	BZ	TT	PZ	EZ
무우니스코오치시험										
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	36.0	38.0	40.5	53.0	37.0	40.5	38.5	38.5	38.5	38.0
5포인트上昇時間(分)	28.4	29.3	20.3	4.9	38.5	15.6	22.8	33.6	18.3	20.1
몬산토社ODR시험, @153°C角度1°										
Mc(in-1b)	35.4	38.9	44.6	32.5	44.7	42.3	40.9	41.0	40.9	40.6
Mn(in-1b)	9.8	10.0	10.5	12.4	9.7	10.0	9.7	9.4	9.3	9.7
T <sub>s2</sub> (分)	4.5	5.1	4.7	1.6	7.0	3.6	4.1	5.2	3.7	4.1
Mc <sub>90</sub> (in-1b)	32.8	36.0	41.2	30.5	41.2	39.1	37.8	37.8	37.7	37.5
Tc <sub>90</sub> (分)	24.8	22.8	27.6	24.0	30.1	24.0	25.0	24.2	23.4	24.2
加黃物性, 153°C×40分加黃物										
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	96	104	115	91	114	108	106	100	106	105
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	108	120	158	99	162	138	135	124	129	131
Eb(%)	120	130	160	110	160	150	140	140	140	140
Hs(KS)	81	81	82	80	82	83	81	82	82	81
耐熱老化시험, 100°C×70時間										
Tb 變化率(%)	+42	+41	+26	+38	+15	+30	+32	+42	+32	+36
Eb 變化率(%)	-8	-8	-25	-18	-25	-20	-14	-14	-21	-21
Hs 變化(포인트)	+9	+7	+9	+7	+10	+7	+9	+8	+8	+9

表 2-33. CSM/EPDM 블렌드 (2)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
하이팔론 #40	60									
三井EPT #4070	40									
MgO(協和마크 #150)	3									
ZnO(堺化學 #1)	2									
FEF(旭 #60)	60									
나프텐油(日本煉石油RPO)	30									
펜타에리스리톨	3									
黃	1									
促進劑 (2phr)	TS	M	D	DM	CZ	BZ	TT	PZ	EZ	TRA
무우니스코오치시험										
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	36.5	44.0	87.0	38.5	41.5	39.5	39.0	41.0	38.5	37.5
5포인트上昇時間(分)	24.7	36.5	>45	>45	10.2	21.7	33.7	14.8	17.0	24.3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
몬산토社ODR시험, @153°C角度1°										
Mc(in-1b)	41.1	23.6	32.0	19.3	38.0	45.2	44.5	44.1	45.2	40.2
Mn(in-1b)	9.5	11.6	18.8	10.3	10.4	10.5	10.3	10.5	10.1	10.4
Ts <sub>2</sub> (分)	4.9	5.0	1.6	10.8	3.8	4.7	6.1	3.1	3.7	4.4
Mc <sub>90</sub> (in-1b)	37.9	22.4	30.7	18.4	35.2	41.7	41.0	40.7	41.7	37.2
Tc <sub>90</sub> (分)	26.6	34.8	30.6	36.8	30.8	30.8	26.6	26.8	28.6	27.2
加黃物性, 153°C×40分加黃物										
100% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	108	74	104	57	102	112	114	109	116	104
Tb(kg/cm <sup>2</sup> )	130	91	107	74	131	155	145	143	153	124
Eb(%)	130	150	100	180	140	150	140	150	150	130
Hs(KS)	82	79	79	79	82	81	81	80	81	81
耐熱老化시험, 100°C×70時間										
Tb 變化率(%)	+44	+66	+39	+122	+32	+28	+32	+34	+23	+48
Eb 變化率(%)	-15	-33	-20	-44	-29	-33	-21	-27	-40	-15
Hs 變化(포인트)	+8	+13	+9	+14	+9	+10	+9	+11	+11	+10

### CSM와 其他고무와의 블렌드

其他의 고무로서 NBR, IIR와의 블렌드도 試圖하였다. 加黃은 可能하다. 다만 實用的인 面에서의 要求는 이들 고무와의 블렌드에 關하여는 들은 적이 없다.

### 耐候性 塗料로서의 CSM

適切한 顏料를 使用한 配合物로 만든 CSM塗料는 매우 耐候性이 좋다. 하이팔론 #30은 #20보다도 溶液粘度는 내려가고 生成하는 塗膜은 보다 굳은 耐油性의 것이 된다. 塗料用에는 하이팔론 #20 또는 하이팔론 #30을 쓴다. 하이팔론 #40을 이들과 混合하는 경우가 있다. 目的은 溶液粘度의 調節과 配合單價의 引下이다. 하이팔론 #40을 混合하면 溶液粘度는 높아지고 配合單價는 낮아진다. 塗料의 配合도 지금까지 記述한 것과 同一하다. 다만 塗料는 밝은 색이 많아 耐水性이 必要한 것 때문에 金屬酸化物로서 MgO나 PbO는 使用할 수 없다. MgO를 쓰면 耐水性이 나빠지고 PbO를 쓰면 加黃體가 黑變하여 밝은 색 塗料가 되지 않기 때문이다. 代身에 三塩基性 말레 酸鉛을 使用한다. 펜타에리스리톨은 보통의 溶媒에 녹지 않음으로 使用하지 않는다.

### CSM接着劑(SGA)

最近하이팔론과 아크릴酸에스테르를 主劑로 한 構造用接着劑가 開發되었다. 이것은 프라이마와 主劑로 되어 있다. 于先 프라이마를 被着體의 한쪽에 칠하고 다음에 主劑를 다른 面에 칠하여 接合한다.

이 接着劑의 接着力은 에폭시樹脂系接着劑에서 初期接着力은 에폭시樹脂系 接着劑보다는 훨씬 높다. 二液型이지만 에폭시樹脂系 接着劑만큼 兩者의 比는 복잡하지 않다.

이 接着劑는 SGA(Second Generation Acrylic) 接着劑라고 하고 Du Pont社가 開發한 것이다. SGA는 同社와 接着劑製造메이커가 直接라이센스 契約을 체결하여 后者가 製造하는 것으로서 日本에서도 數社가 이것을 만들고 있다.

化學反應의으로도 極히 재미있는 것이 있으나 詳細한 것은 여기서 省略한다. SGA와 其他 反應型 接着劑와의 性能比較를 表 2-34에 揭載하였다.

### 后記

CSM는 特殊고무中에서는 物性에 발란스가 취해져 있어 價格의으로는 低位에 있다. 最近의 産業構造의 高度화와 함께 고무에도 高度의 物

表 2-34. SGA와 他의 反應型接着劑의 性能比較

性能項目	接着劑	FGA	SGA	嫌忌性 接着劑	시아소系 接着劑	에폭시系 接着劑	우레탄系 接着劑
剪斷強度(kg/cm <sup>2</sup> )							
油面軟鋼板相互		160-97	170-183	42-56	不可	53-70	0
油面軟鋼板							
177°C, 30分가열 사이클		46-63	197-211	不可	不可	70-85	50-70
軟鋼板(鎔劑脫脂)		123-155	169-211	不可	14	127-148	39-46
軟鋼板(모래處理)		211-260	232-247	151-181	282	127-148	46-74
알루미늄板(모래處理)		261-282	240-254	不可	211	141-170	123-144
알루미늄板(鎔劑處理)		63-127	141-155	67-109	70	113-127	26-28
衝擊強度(ft-lb/in <sup>2</sup> )							
室溫(20°C)		10-20	14-16	3-5	3-5	10-12	5-11
-29°C下		3.5-4.5	10-14	不可	不可	3-5	2.5-3
-18°C下		5-8	11-14	不可	不可	5-6	2.5-3.5
82°C下		10-20	11-13	不可	不可	5-6	4-5.5
T型剝離強度(kg/25mm)							
軟鋼板(鎔劑脫脂)		11-12	11-14	0.7	不可	2.3-4.5	13-14
알루미늄板(모래處理)		3.6-7.3	11-14	0.5	不可	6.8-9	16-17
固着時間(分)		120	2-4	1	0.5	120-180	15

(注) 接着劑는 모두 室溫硬化

성이 要求되어 있어 各種耐久性이 極端的이 아닌 경우에는 CSM를 한번 써보는 것이 좋을 것 같다.

CSM는 호오스類 特殊電線用으로서 世界的으로 需要가 增加하고 있고 앞으로 生長이 期待되는 폴리머이다.

文 獻

- 1) 郷田兼成, 合成 고무加工技術全書 第9卷 大成社 (1973).
- 2) 郷田兼成, 日下義治, 日本 고무協誌, 51, 737 (1978).
- 3) 郷田兼成, 日下義治, 工業材料, 28(7), 75 (1980).
- 4) P. R. Johnson, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, third edition* Vol. 8, p. 484-491.
- 5) A. Nersasian and D. E. Anderson, *J. Appl.*

*Polymer Sci.*, 4(10), 74 (1960).

- 6) E. G. Brame, Jr., *J. Polymer Sci., Part A-1*, 9, 2051 (1971).
- 7) J. T. Maynard and P. R. Johnson, *Rubber Chem. Technol.*, 36, 963 (1963).
- 8) Federal Register, 41, (18), 3852 (1977).
- 9) 特公昭 49-25435.
- 10) I. C. Du Puis, Du Pont 社技術レポート HP-210.1.
- 11) M. A. Smook, E. T. Pieski and C. F. Hammer, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2731 (1953).
- 12) A. Nersasian, K. F. King and P. R. Johnson, *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 337 (1964).
- 13) J. T. Maynard and P. R. Johnson, *J. Appl. Sci.*, 7, 1943 (1971).
- 14) J. R. Wolfe, Jr. and I. C. Kogan, *Rubber Age*, 103(6) 60 (1971).
- 15) 若林一民, 接着, 23, 525 (1979)