

低重合度 폴리에틸렌을 이용한 고무加工에 對하여 (Use of Low Molecular Weight Polyethylenes in Rubber Processing)

俞 炳 泰*

1. 序 言

比較的 最近에 알려진 Low Molecular Weight Polyethylene은 고무加工, 플라스틱加工, 페인트 및 잉크, 製紙等에 널리 쓰이고 있다.

폴리에틸렌은 化學的으로 파라핀왁스와 매우 흡사하며 두가지 다 基本的으로 直鎖型 飽和炭化水素의 構造를 가지고 있다. 폴리에틸렌은 왁스와는 달리 特性이 있는 重合된 構造로 되어 있으며, 重合度는 約 10,000 以下이다. 또한 폴리에틸렌은 파라핀왁스나 Microcrystalline, 石油왁스에서는 볼 수 없는 단단한 性質을 가지고 있다.

一般的으로 高重合物은 그 길이에 따라 各 重合分子에 存在하는 여러가지 構造群에 依하여 생기는 集合引力效果(cumulative attractive effect) 때문에 단단하다. 即, 이와 같은 集合引力效果는 한 高分子가 다른 高分子에 影響을 미쳐서 強한 內部分子引力이 形成되기 때문이다. 高分子物의 단단한 性質(toughness)은 다음 3가지 因子에 左右된다. 即, (1) 各 構造群의 電氣的 힘, (2) 高分子連鎖의 길이 即, 주어진 構造群의 數, (3) 隣接 重合分子物 사이의 平均距離, 即 距離가 짧을수록 內部分子引力이 크다.

폴리에틸렌은 構造群이나 引力이 메틸렌으로 形成된 것 中에서 比較的 弱하다. 더욱이 內部分子距離가 크고, 特히 低密度 폴리에틸렌에서는 重合分子가 不規則하거나 흐트러진 配列을 하고 있다. 이와 마찬가지로 低重合度 폴리에틸렌도 그 連鎖의 길이가 比較的 짧다.

이와 같은 性質은 크게 粘附性을 必要로 하는 플라스틱 分野에는 短點이 될 수 있으나 分散等이 要求되는 많은 分野에는 크게 利用價値가 있다.

2. 特 性

表 1: 代表的 低重合度폴리에틸렌의 特性值

| 分子量 | 軟化點 °C (ASTM E-28) | 硬 度 dmm (ASTM D-5) | 密 度 g/cc (ASTM D-1505) | 粘 度 140°C (Brook field) | 酸 價 mg KOH/g |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 1,500 | 102 | 8.0 | 0.91 | 180 | — |
| 2,000 | 106 | 4.0 | 0.92 | 350 | — |
| 3,300 | 116 | 1.0 | 0.93 | 400 | — |
| 1,800E | 104 | 5.5 | 0.93 | 200 | 16 |
| 2,100E | 111 | 1.2 | 0.95 | 250 | 16 |

註: 重合度 語尾의 E는 乳化可能한 變性폴리에틸렌.

表 2. 相溶性

| 物 質 名 | 供給處 | 詳 細 | 25% PE (MW:2,000) | 75% PE (MW:2,000) |
|---------------------|-----|----------|----------------------|----------------------|
| Beewax | — | — | C | C |
| Candelilla wax | — | — | I | I |
| Polyethylene Glycol | — | MW:1,500 | I | I |

* 化工技術士(高分子製品)

| | | | | |
|-------------------------|-----|---|----------------------|----------------------|
| Carnauba Wax | — | — | C | C |
| Chlorinated Paraffin | — | — | I | I |
| Microcrystalline Wax | — | — | C | C |
| Montan Wax | — | — | C | C |
| Ouricuri Wax | — | — | C | I |
| Paraffin | — | — | C | C |
| Santowax O | 8 | O-Terphenyl | CH | CH |
| Santowax R | 8 | Mixed O-m-and P-terphenyl | CH | CH |
| Abalyn | 5 | Methyl ester of rosin | CH | SB |
| Dymerex | 5 | Dimerized resin acids | C | C |
| Ester Gum 8D | 5 | Glycerol ester of rosin | C | C |
| Lewisol-28 | 5 | Maleic modified rosin ester | I | I |
| Nirez 1000 | 6 | Polyterpene resin | C | C |
| Pentalyn-H | 5 | Pentaerythritol ester of hydrogenated resin | C | C |
| Piccolastic A-50 | 9 | Thermoplastic styrene polymer | I | I |
| Piccopale-100 | 9 | Hydrocarbon resin | C | C |
| Poly-Pale | 5 | Polymerized rosin | C | C |
| Staybelite | 5 | Hydrogenated rosin | C | C |
| Staybelite Ester-10 | 5 | Glycerol ester of hydrogenated rosin | C | C |
| Vinsol | 5 | Glycerol ester of insoluble pine wood rosin | I | I |
| Zinar | 6 | Zinc resinate | I | I |
| Anhydrous Lanolin | — | — | C | C |
| Linseed Oil Refined | — | — | CH | SF |
| Linseed Oil Bodied | — | — | I | I |
| Mineral Oil | — | — | C | C |
| Petrolatum | — | — | C | C |
| Stearic Acid | — | — | C | C |
| Elvax 250 | 4 | Ethylene-vinyl acetate copolymer | I | I |
| Elvax 420 | 4 | Ethylene-vinyl acetate copolymer | I | C |
| Plasticizers | | | 75% PE (MW:2,000) | 90% PE (MW:2,000) |
| Citroflex A-4 | 2 | Acetyl-tributyl citrate | CH | SB |
| Conoco AB-515 | 3 | Alkylated benzene | C | C |
| Elastex 10-P | 1 | Diisooctyl phthalate | C | C |
| Elastex-DCHP | 1 | Dicyclohexyl phthalate | SB | C |
| Flexol Plasticizer A-26 | 1.1 | Di(2-ethylhexyl) adipate | CH | SB |
| Flexol Plasticizer 426 | 11 | Mixed alcohol phthalate | CH | SB |
| Flexol Plasticizer 810 | 11 | Higher alcohol phthalate | SB | SB |
| Mobilsol-L | 7 | Alkylated naphthalene | C | C |
| Paraplex G-40 | 10 | Polyester Plasticizer | I | I |
| Santicizer 8 | 8 | Mixture of N-ethyl O-and P-toluene sulfonamides | I | I |
| Santicizer B-16 | 8 | Butyl phthalyl butyl glycolate | I | I |
| Santicizer 160 | 8 | Butyl benzyl phthalate | I | CH |

低重合度 폴리에틸렌을 이용한 고무加工에 對하여

| Polymers | | | 5% PE (MW:2,000) | 5% PE (MW:2,000) |
|--------------------------------|---|---|---------------------|---------------------|
| Phenol-formaldehyde Resin | — | — | I | I |
| Epoxy | — | Condensation polymer of bisphenol A and epichlorohydrin | I | I |
| Ethyl Cellulose | — | — | I | I |
| Polymethyl Methacrylate | — | Methacrylate ester polymers | I | I |
| Atactic Polypropylene | — | — | C | C |
| Polybutene | — | MW:1,500 | C | C |
| Polyethylene High Density | — | Density:0.96 | I | I |
| Polyethylene-Low Density | — | Density:0.92 | C | C |
| Polystyrene | — | — | I | I |
| Polyvinyl Alcohol | — | — | I | I |
| Sodium Carboxymethyl cellulose | — | — | I | I |
| Polyvinyl Chloride | — | Vinyl chloride-vinyl acetate copolymer | I | I |
| Polyisobutylene | — | MW:100,000 | C | C |
| Polyisobutylene | — | MW:10,000 | C | C |

表 3. 耐藥品性

(分子量 2,000의 Polyethylene Homopolymer를 徑:3/4 inch, 길이:3/4 inch로 成型하여 28日間 常溫에서 該當液體에 浸漬後 秤量).

| 液體名 | 重量變化量(%) |
|------------------------|-----------|
| 10% Acetic Acid | 0.06 |
| Acetone | 0.3 |
| 10% Ammonium Hydroxide | 0.04 |
| 15% Calcium Chloride | 0.03 |
| Carbon Tetrachloride | 5日째에 分解 |
| Cottonseed Oil | 0.1 |
| Dioxane | 5.5, 잘라짐 |
| 95% Ethyl Alcohol | 0.36 |
| 10% Hydrochloric Acid | 0.01 |
| Paraffin Oil | 2.2 |
| Methyl Ethyl Ketone | 3.6, 잘라짐 |
| Mineral Spirits | 부풀고 分解 |
| 10% Nitric Acid | 0.01 |
| Oleic Acid | 1.3 |
| Pyridine | 7.2, 잘라짐 |
| 10% Sodium Hydroxide | 0.02 |
| 10% Sodium Thiosulfate | 0.04 |
| 10% Sulfuric Acid | 0.04 |
| Toluene | 7日째에 分解 |
| Trichloroethylene | 4日째에 分解 |
| Triethanolamine | 0.01 重量減少 |

表 4. 電氣特性

(폴리에틸렌은 無極性이므로 優秀한 電氣特性이 있다).

| 項 目 | PE(MW:4,000) |
|-----------------|---------------------------------------|
| 誘電率(IMC) | 2.20 |
| 誘電損失(IMC) | 3.5×10^4 |
| 體積固有低抗(直流 500V) | $4.0 \times 10^{17} \Omega \text{cm}$ |

表 5. 耐熱 特性

(폴리에틸렌은 에틸렌 直接重合으로 生産하므로 耐熱性이 極히 優秀하다).

(1) 15.°C에서 溶融色相(하—靑比色)變化

| 試料 | 放置時間(時) | 0 | 5 | 24 | 48 |
|-------------------------|---------|----|-----|-----|-----|
| Polyethylene (MW:4,000) | | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Paraffin (60°C) | | 30 | 50 | 70 | 90 |
| 熱分解 Wax | | 70 | 140 | 300 | 400 |

(2) 180°C에서 溶融色相(하—靑比色)變化

| 試料 | 放置時間(時) | 0 | 5 | 24 | 48 |
|-------------------------|---------|----|-----|-----|-----|
| Polyethylene (MW:4,000) | | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Paraffin (60°C) | | 30 | 40 | 50 | 70 |
| 熱分解 Wax | | 70 | 160 | 350 | 450 |

3. 特性上的 長點

低重合度 폴리에틸렌은 一般的으로 天然고무와 合成 彈性重合體에 使用되는 加工調劑로서 매우 效果的이다.

이들의 優秀한 相溶性, 化學的으로 不活性, 低融點 및 低融粘度는 製品의 硬化速度나 物理的 性質에 影響을 주지 않고 우수한 潤滑性을 나타낸다. 一般的인 長點을 列擧하면 다음과 같다.

(1) Banbury, mill 및 Calender roll에서 우수한 離型性을 나타낸다.

(2) 硬化速度나 一般的인 物理的 性質(引張強度, 伸張率, 硬度)에 影響을 주지 않는다.

(3) green이나 cured stock에서 bloom이나 bleed現象이 일어나지 않는다.

(4) Filler의 分散效果가 좋다. 特히 carbon black에 對하여 좋다.

(5) 型에서의 흐름이나 離型效果가 向上된다.

(6) 押出速度가 增加되며 表面處理가 向上된다.

(7) 모든 彈性重合體와의 相溶性이 있다.

(8) 優秀한 化學的 및 酸化에 對한 抵抗性이 있다.

(9) 優秀한 電氣的 特性을 갖었다.

(10) 75~95°C나 그 以上の 溫度에서 쉽게 分散된다.

4. Neoprene 組成物에 利用

Mold에서의 흐름이나 mill에서의 離型性的 向上과 더불어 die swell을 減少시키며 押出成型品의 表面을 좋게 한다.

또한 bleeding 現象이 없고 配合限界範圍內에서 物理的 性質의 變化나 接着性이 없다. 經濟的인 觀點에서 보면 低重合度폴리에틸렌은 이들이 가진 낮은 比重과 硬化速度와 物理的 特性的 影響없이 彈性重合體와 配合上 代置할 수 있으므로 有利하다. 大部分의 合成彈性重合體인 境遇에는 原料費의 切減을 가져 올 수 있다. 低重合度폴리에틸렌을 利用한 Black과 non-black neoprene wire jacket compound의 配合比와 特性比較值을 表 6과 7에 表示하였다.

表 6. Black Neoprene W. Jacket Compound의 比較

| Compounds | A | B | C | D |
|---|-----|-----|-----|-----|
| Neoprene W | 100 | 98 | 96 | 94 |
| AKROFLEX CD | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Magnesium Oxide | 4 | 4 | 4 | 4 |
| SRF Black | 20 | 20 | 20 | 20 |
| FEF Black | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Hard Clay | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Microcrystalline Wax | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Light Process Oil | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Zinc Oxide | 5 | 5 | 5 | 5 |
| NA-22 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| ALTAX | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Polyethylene (M.W. = 1,500) | — | 2 | 4 | 6 |
| Compound Mooney, ML ₄ @100°C | 54 | 55 | 53 | 51 |
| Mooney Scorch, MS @121°C(5pt.. 上昇에 要하는 分) | 12 | 12 | 10 | 9 |

加黃 結果—(153°C에서 20分間 硬化)

| 처음性質—ASTM D-412 | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Tensile, MPa | 15.2 | 14.5 | 14.5 | 13.1 |
| Tensile, psi | 2,200 | 2,100 | 2,100 | 1,900 |
| Elongation, % | 375 | 375 | 375 | 350 |
| Durometer, "A" | 61 | 60 | 60 | 59 |
| 300% Modulus, MPa | 13.1 | 12.4 | 12.8 | 11.7 |
| 300% Modulus, psi | 1,900 | 1,800 | 1,850 | 1,700 |
| Oil Immersion-18時間 @121°C | | | | |
| ASTM#2 Oil-ASTM D-471 | | | | |

低重合度 폴리에틸렌을 이용한 고무加工에 대하여

| | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| Tensile, % Retained | 84% | 85% | 76% | 79% |
| Elongation, % Retained | 87% | 87% | 80% | 78% |
| Durometer, Pts. Change | -1 | -1 | +1 | +1 |
| Air Drying 老化-7日間 @121°C -ASTM D-573 | | | | |
| Tensile, % Retained | 91% | 95% | 100% | 105% |
| Elongation, % Retained | 40% | 53% | 53% | 58% |
| Durometer, Pts. Change | +23 | +22 | +24 | +25 |
| 電氣的性質 (Slabs 6''×6''×0.080'') | | | | |
| Dielectric Strength, volts/mil. ASTM D-149 | 150 | 190 | 180 | 180 |
| Dielectric Constant, @1000Hz ASTM D-150 | 19.4 | 20.2 | 13.9 | 13.7 |
| Dissipation Factor, @1000Hz ASTM D-150 | 0.091 | 0.095 | 0.054 | 0.047 |
| D.C. Resistivity, ohm-cm ASTM D-257 | 7×10^{11} | 7×10^{11} | 9×10^{11} | 1.2×10^{12} |

表 7. Non-Black Neoprene W. Jacket Compound의 比較

| Compounds | A | B | C | D | E |
|---|-----|----|------|------|-----|
| Neoprene W | 100 | 98 | 96 | 94 | 90 |
| Magnesium Oxide | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| ZALBA SPECIAL | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Hard clay | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Titanium Dioxide | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Light Process Oil | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Zinc Oxide | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| NA-22 | 1 | 1 | 0.95 | 0.95 | 0.9 |
| Polyethylene (MW=1,500) | — | 2 | 4 | 6 | 10 |
| Compound Mooney, ML ₄ @100°C | 46 | 45 | 44 | 40 | 30 |
| Mooney Scorch, MS @121°C (5pt. 上昇에 要하는 分) | 12 | 12 | 11 | 10 | 10 |

加黃 結果-(153°C에서 10分間 硬化)

| | | | | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 처음性質-ASTM D-412 | | | | | |
| Tensile, MPa | 13.4 | 13.4 | 12.8 | 12.1 | 11.4 |
| Tensile, psi | 1,950 | 1,950 | 1,850 | 1,750 | 1,650 |
| Elongation, % | 700 | 700 | 650 | 625 | 575 |
| Durometer, "A" | 69 | 70 | 69 | 69 | 68 |
| 電氣的性質 | | | | | |
| Dielectric Strength, volts/mil ASTM D-149 | 450 | 460 | 475 | 480 | 495 |
| D.C. Resistivity, ohm-cm ASTM D-257 | 2.5×10^{11} | 2.5×10^{11} | 2.7×10^{11} | 2.7×10^{11} | 4.3×10^{11} |
| Dissipation Factor (1000Hz) ASTM D-150 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.014 |
| Dielectric Constant (1000Hz) ASTM D-150 | 6.15 | 5.94 | 5.89 | 5.81 | 5.76 |

- 註 : (1) Neoprene W.....E.I. du Pont de Nemours
 (2) AKROFLEX CD.....E.I. du Pont de Nemours
 (3) NA-22.....E.I. du Pont de Nemours
 (4) ZALBA SPECIAL.....E.I. du Pont de Nemours
 (5) ALTAX.....R.T. Vanderbilt

5. EPDM組成物에 利用

많은 彈性重合體와 같이 EPDM製品도 組成物이 適切히 配合되지 않으면 여러가지 加工上的 問題를 일으킨다. 이와같은 問題는 低重合度 폴리에틸렌을 加함으로서 좋게 할 수 있다. Mooney粘度和 mill tackiness가 硬化速度나 物理的特性的 영향없이 減少된다. 即 mold

flow, mold release 및 building tack가 向上된다. 다음의 表 8은 EPDM組成物中の 低重合度 폴리에틸렌이 物理的的特性을 維持하면서 Mooney粘도를 減少시키는 것을 나타내고 있다. 表中에서 비록 폴리에틸렌을 8phr까지 加했으나 가장 좋은 狀態의 特性을 나타내게 하는데는 4~6phr가 適當하다. 特別한 境遇에는 10phr까지도 可能하다.

表 8. 一段用 EPDM 組成物の 比較

| | A | B | C | D | E |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| ROYALENE 200 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Stearic Acid | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| HAF Black | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Zinc Oxide | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Light Process Oil | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| MBT | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| THIONEX | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Sulfur | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Polyethylene (MW:1,500) | — | 2 | 4 | 6 | 8 |
| Compound Mooney ML ₄ (100°C) | 74 | 66 | 62 | 55 | 54 |

加黃 結果—(160°C에서 45分間 硬化)

| | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| 처음—ASTM D-412 | | | | | |
| Tensile, MPa | 20.3 | 20.0 | 20.0 | 19.3 | 19.3 |
| Elongation, % | 425 | 435 | 475 | 475 | 475 |
| Duro, Shore A | 58 | 58 | 58 | 56 | 56 |
| 300% Modulus, MPa | 10.3 | 9.3 | 9.0 | 9.0 | 8.3 |
| Oven Age-149°C, 3日間 | | | | | |
| Tensile, MPa | 15.5 | 14.8 | 14.8 | 14.5 | 13.8 |
| Elongation, % | 225 | 250 | 250 | 235 | 235 |
| Duro, Shore A | 60 | 61 | 61 | 60 | 61 |
| Oven Age-149°C, 5日間 | | | | | |
| Tensile, MPa | 13.1 | 13.1 | 13.1 | 12.4 | 12.4 |
| Elongation, % | 200 | 225 | 225 | 225 | 225 |
| Duro, Shore A | 67 | 65 | 64 | 65 | 64 |

註 : (1) ROYALENE 200.....U.S. Rubber Co.

(2) MBT (2-Mercaptobenzothiazole).....E.I. du Pont de Nemours

(3) THIONEX (Tetramethyl thiurammonosulfide).....E.I. du Pont de Nemours

6. Viton組成物の 潤滑作用에 利用

VITON組成物에 폴리에틸렌을 少量 加하면 硬化速度

의 變化없이 mold blow와 mold release의 特性을 크게 向上시킨다. 처음과 老化後의 性質에 영향을 주지 않으며, blooming現象이 없으므로 green tack와 接着성에 無關하다. 表 9는 VITON의 組成物에 少量의 폴리에

低重合度 폴리에틸렌을 이용한 고무加工에 대하여

틸렌을 添加하여 나타나는 効果를 나타낸다.

예를 들면, 폴리에틸렌 3phr을 添加하여 本來의 特性에 影響을 주지 않으며, 單只 熱과 기름老 化結果에 若干의 變化가 있을 따름이다. 그러나 組成物의 原價

는 相當히 낮아 질 것이다. 비록 좀 높은 폴리에틸렌 組成物(5phr까지)이 若干 나쁜 物理的 特性을 나타내지만 역시 原料 組成物의 原價는 크게 낮아 질 것이다.

表 9. VITON A 組成物의 比較

| Compounds | A | B | C | D | E |
|--|------|------|------|------|------|
| Viton A | 100 | 100 | 97 | 100 | 95 |
| Magnesium Oxide | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| MT Black | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Copper Inhib. #65 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Diak #1 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 1.25 |
| Polyethylene (MW:1,500) | — | 3 | 3 | 5 | 5 |
| Compound Mooney, ML ₁ (100°C) | 76 | 72 | 74 | 66 | 62 |
| Mooney Scorch, MS(121°C) (5pt. 上昇까지의 時間, 分) | 10 | 10 | 10 | 9 | 9 |

加黃結果—162°C, 30分間 加壓硬化 +233°C, 24時間 Oven Post 硬化

| | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 初 性 質—ASTM D-412 | | | | | |
| Tensile, MPa | 14.8 | 15.2 | 15.9 | 13.8 | 13.8 |
| Tensile, psi | 2,150 | 2,200 | 2,300 | 2,000 | 2,000 |
| Elongation, % | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Durometer "A" | 76 | 73 | 75 | 75 | 72 |
| Oven-Aged-250°C, 70時間 ASTM D-573 | | | | | |
| Tensile, MPa | 13.8 | 14.5 | 15.5 | 15.2 | 15.2 |
| Tensile, psi | 2,000 | 2,100 | 2,250 | 2,200 | 2,200 |
| Elongation, % | 175 | 150 | 150 | 125 | 125 |
| Durometer "A" | 83 | 86 | 88 | 88 | 90 |
| Oil-Aged-150°C, 70時間 ASTM-471, ASTM#3 Oil %, 容 量 變 化 | +4 | +6 | +5.5 | +5 | +7 |

7. Hypalon組成物에 利用

Hypalon에 폴리에틸렌을 添加하면 混合週期를 短縮시키고, 粘度를 낮추고, 收縮을 減少시키고, mold흐름과 mold離型性を 向上시키고 mill과 calender作業性

을 相當히 좋게 한다. Hypalon신발창 組成物에 있어 폴리에틸렌으로 向上된 物理的 特性을 나타낸다. 3~5 phr의 폴리에틸렌을 添加하여 많은 性質과 잘라지는 性質이 주는 同時에 粘度와 scorch感度가 낮아진다. 다음의 表 10은 特히 신발창 組成物을 나타내고 있으나 roll, 호오스 및 벨트用 作業에도 適用될 수 있다.

表 10. Hypalon 신발창 組成物의 比較

| Compounds | A | B | C | D | E | F |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Hypalon 40 | 100 | 100 | 100 | — | — | — |
| Hypalon 45 | — | — | — | 100 | 100 | 100 |
| Magnesium Oxide | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Pentaerythritol | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Hydrated Silica | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |

| | | | | | | |
|--------------------------------|----|----|----|----|----|----|
| Butyl Oleate | 20 | 20 | 20 | 15 | 15 | 15 |
| Hydrocarbon oil | 20 | 20 | 20 | 15 | 15 | 15 |
| Iron Oxide | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| SRF Black | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Polyethylene Glycol (MW:4,000) | 2 | — | — | 2 | — | — |
| Stearic acid | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Tetrone A | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Polyethylene (MW:1,500) | — | 3 | 5 | — | 3 | 5 |

作 業 特 性

| | | | | | | |
|-------------------------|----|----|----|----|----|----|
| ML ₄ @ 100°C | 53 | 48 | 44 | 45 | 41 | 40 |
| MS @ 121°C 5pt上昇時間, 分 | 12 | 13 | 14 | 13 | 15 | 16 |

加 黃 物 的 特 性

| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tensile, MPa | 19.3 | 17.9 | 17.2 | 21.4 | 20.0 | 19.3 |
| Tensile, psi | 2,800 | 2,600 | 2,500 | 3,100 | 2,900 | 2,800 |
| Elongation, % | 550 | 525 | 525 | 550 | 550 | 525 |
| Shore, "A" | 76 | 75 | 75 | 85 | 84 | 84 |
| Abras. Index (Std. = 100) | 226 | 237 | 250 | 223 | 257 | 268 |
| Ross Flex (% Crack Growth% 15CM(Cycles)) | 150 | 140 | 140 | 60 | 50 | 50 |

- 註: (1) Hypalon 40-Chlorosulfonated Polyethylene.....E.I. Du Pont
 (2) Hypalon 45-Chlorosulfonated Polyethylene.....E.I. Du Pont
 (3) Tetrone A-Dipentamethylene Thiuram Tetrasulfide.....E.I. Du Pont

Polyethylene은 또한 Hypalon의 Tank Lining用 calendered sheet의 收減縮少에도 效果가 있다. 表 11은 Hypalon의 Tank Lining組成物로서 이 組成物은 約 82~99°C에서 上部와 中間 roll에서 Calendering하여야 한다. 이렇게 加工하면 收縮없이 쉽게 組成物이 Roll에서 잘 떨어진다. 만일 60~82°C의 溫度에서 Calender roll에 組成物이 붙으면 폴리에틸렌이 이 溫度에서 녹지 않아 充分한 機能을 나타내지 않기 때문이다.

表 11. Hypalon의 Tank 組成物

| Compounds | Black | Non-Black |
|-------------------------|-------|-----------|
| Hypalon | 100.0 | 100.0 |
| Hydrogenated Wood Rosin | 2.5 | 2.5 |
| Litharge, sublimed | 40.0 | 40.0 |
| SRF Carbon Black | 25.0 | — |
| Blanc Fixe | — | 100.0 |
| Tackifier | 15.0 | 5.0 |
| Polyethylene(MW:2,000) | 7.5 | 7.5 |
| MBTS | 1.0 | 1.0 |

- 註: (1) Hydrogenated Wood Rosin.....Staybelite Resin, Hercules Powder Co.
 (2) Tackifier.....Bunaweld Polymer No. 780, Bunatak Chemical Co.

8. Carbon Black 分散에 利用

폴리에틸렌의 特性때문에 고무加工에서 Carbon Black의 分散은 比較的 쉽게 이루어진다. 充填劑의 分散性 向上은 白色의 Sidewall, 顔料添加組成物 및 높은 充填劑가 들은 고무組成物에 特別 效果가 있다. 表 12는 이에 對한 比較試驗結果이다.

表 12. Carbon Black 分散 效果 比較

| Compounds | A | B |
|------------------------|-------|-------|
| SBR 1710 | 137.5 | 137.5 |
| HAF Black | 68.5 | 68.5 |
| Petroleum Oil | 5.0 | — |
| Polyethylene(MW:1,500) | — | 5.0 |
| Zinc Oxide | 4.0 | 4.0 |
| Stearic Acid | 1.0 | 1.0 |
| NOBS Special | 1.0 | 1.0 |
| Sulfur | 1.8 | 1.8 |

作 業 特 性

| | |
|------------------------|----|
| ML ₄ @100°C | 66 |
|------------------------|----|

低重合度 폴리에틸렌을 이용한 고무加工에 대하여

加黃物의 特性

| | | |
|----------------------------------|-------|-------|
| Tensile, MPa | 16.2 | 18.3 |
| Tensile, psi | 2,350 | 2,650 |
| Elongation, % | 625 | 625 |
| Shore A | 49 | 50 |
| Dispersion Rating (4.0 以上 要求) | 2.7 | 5.0 |

註 : NOBS Special N-Oxydiethylene benzothiazole-2-Sulfenamide...American Cyonamide Co.

또한 SBR-1500에 對한 HAF와 ISAF의 分散效果를 比較하여 보았다. HAF(High Abrasion Furnace) 및 ISAF(Intermediate Super Abrasion Furnace)는 타이어와 機械用品에 널리 쓰이는 것이며, SBR-1500 100部에 Black을 各各 50部씩 混合하여 比較하였다. 表 13에 나타난 바와 같이 폴리에틸렌을 使用하여 分散時間을 20% 까지 낮추었으며 이로 因하여 機械를 運轉하는 動力消費도 적게 하였다. 또한 폴리에틸렌을 使用하여 Black을 分散시킨 것을 顯微鏡으로 檢査해 본 結果, 비

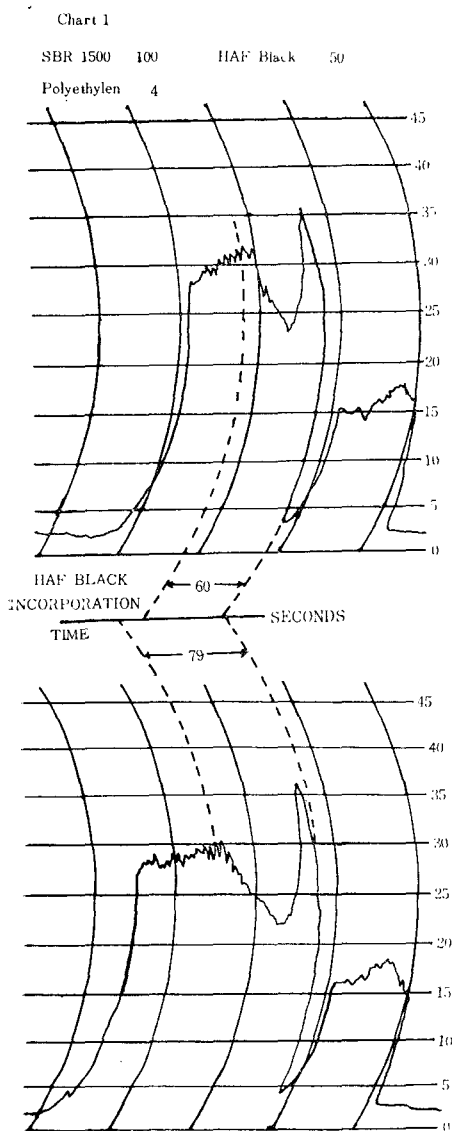


Chart 2
SBR 1500 100 HAF Black 50

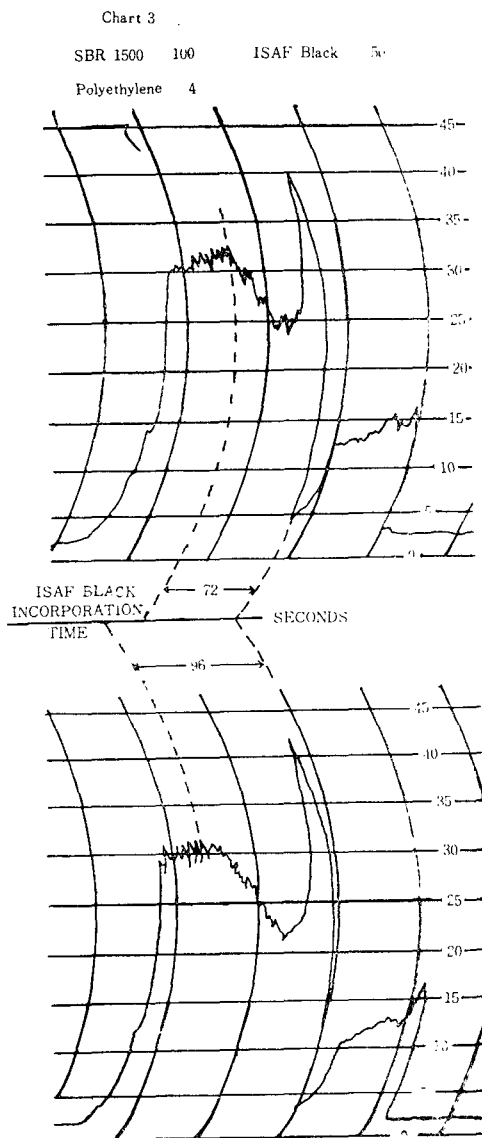


Chart 4
SBR 1500 100 ISAF Black 50

록 分散時間이 短時間에 이루어 졌어도 本來의 素地와 거의 같은 程度의 分散結果를 갖어 왔다.

表 13. SBR-1,500에 HAF 또는 ISAF 分散 比較

Banbury B混合條件 : Ram壓力, psi.....70

Counter-Shaft, rpm.....116

Batch크기, Chamber 容量의 %.....56

| Compounds | A-1 | A-2 | B-1 | B-2 |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|
| SBR-1500 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| HAF Black | 50 | 50 | — | — |
| ISAF Black | — | — | 50 | 50 |
| Polyethylene(MW:1,500) | — | 4 | 0 | 4 |
| 合 計 | 150 | 154 | 150 | 154 |

分散 結果(3 Batch의 平均)

| 分散時間(秒) | 79 | 60 | 96 | 72 |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|
| Banbury溫度(最大, °C) | 143 | 134 | 146 | 134 |
| Banbury溫度(最少, °C) | 50 | 50 | 50 | 50 |

作業 條件(2 Batch의 平均)—Filler 混合時間, 70秒

| | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| Dump溫度, °C | 124 | 124 | 124 | 124 |
| Banbury溫度, (最小, °C) | 57 | 57 | 57 | 57 |

作業條件(2Batch의 平均)—Filler 混合時間, 90秒

| | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| Dump溫度, °C | 140 | 135 | 141 | 135 |
| Banbury溫度, (最小, °C) | 57 | 57 | 57 | 57 |

9. Nitrile 彈性重合體에 利用

폴리에틸렌은 nitrile고무組成物에도 매우 効果的이다. 組成物의 Milling이 빠르고 부드럽게 되며, 粘度가 低下되고, Scorch感도가 減少된다. 또한 mold 흐름과 mold release가 역시 좋아져 calendering과 押出性이 向上된다. 폴리에틸렌 5.0phr까지의 添加로 加黃物의 모든 物理的 特性에 거의 影響이 없이 作業性이 좋아진다. 높은 量의 폴리에틸렌 含量은 組成物에 나쁜 影響을 끼칠 우려가 있으므로, 單只 極히 作業特性的의 向上만이 要求되는 狀況에서만 하여야 한다. 表 14와 表 15는 폴리에틸렌의 여러 濃度에서의 black과 nonblack nitrile 組成物 比較值이다.

表 14. Non-Black Nitrile 彈性重合體 特性 比較

| 組 成 | PHR |
|-------------------|-------|
| Nitrile Elastomer | 100.0 |

| | |
|---------------------------------|--------|
| Zinc Oxide | 5.0 |
| Stearic Acid | 1.0 |
| Antioxidant | 1.5 |
| Hydrated Silica | 75.0 |
| Diocetyl Phthalate | 20.0 |
| Coumarone-Indene Resin | 20.0 |
| Diethylene Glycol | 3.0 |
| Sulfur | 1.5 |
| Benzothiazyl Disulfide | 1.5 |
| Tetramethyl Thiuram Monosulfide | 0.15 |
| Polyethylene (MW:1,500) | 0~10.0 |

物理的 試驗值

| Polyethylene(MW:1,500) | 0.0 | 2.5 | 5.0 | 10.0 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 作業條件 : | | | | |
| ML ₄ @100°C | 93 | 88 | 76 | 64 |
| MS@138°C, 5pt上昇, 分加黃條件-155°C, 30分硬化 | 11 | 13 | 14 | 17 |
| 처음性質-ASTM D-412 | | | | |
| Tensile strength, MPa | 11.7 | 13.8 | 11.7 | 10.3 |
| Tensile Strength, psi | 1,700 | 2,000 | 1,700 | 1,500 |
| 300% Modulus, MPa | 4.1 | 3.8 | 3.4 | 2.8 |
| 300% Modulus, psi | 600 | 550 | 500 | 400 |
| Elongation, % | 600 | 700 | 650 | 675 |
| Hardness, Shore A | 73 | 72 | 72 | 72 |
| Oil Immersion @常溫, 70時間-ASTM D-471 | | | | |
| ASTM Oil #1, 容量變化, % | +1.5 | +1.8 | +3.0 | +4.2 |
| ASTM Oil #3, 容量變化, % | +8.5 | +9.2 | +9.8 | +11.6 |
| ASTM Ref. Fuel A 容量變化, % | +5.5 | +6.1 | +6.6 | +8.9 |
| ASTM Ref. Fuel B 容量變化, % | +6.1 | +9.2 | +10.9 | +12.5 |

表 15. Black Nitrile 彈性體 特性 比較

| 組 成 | PHR |
|---------------------------------|--------|
| Nitrile Elastomer | 100.0 |
| Coumarone-Indene Resin | 15.0 |
| Dibutyl phthalate | 15.0 |
| HAF Black | 50.0 |
| Stearic Acid | 1.5 |
| Zinc Oxide | 5.0 |
| Sulfur | 1.0 |
| Tetramethyl Thiuram Monosulfide | 0.5 |
| Polyethylene (MW:1,500) | 0~10.0 |

物理的 試驗值

| Polyethylene(MW:1,500) | 0.0 | 2.5 | 5.0 | 10.0 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 作業條件 | | | | |
| ML ₄ @ 100°C | 65 | 61 | 58 | 50 |
| MS@138°C, 5pt. 上昇, 分 | 13 | 13 | 14 | 15 |
| 加黃條件-155°C, 30分硬化 | | | | |
| 처음性質-ASTM D-412 | | | | |
| Tensile Strength, MPa | 13.8 | 13.1 | 12.8 | 11.7 |
| Tensile Strength, psi | 2,000 | 1,900 | 1,850 | 1,700 |
| 300% Modulus MPa | 10.3 | 9.7 | 9.7 | 8.3 |
| 300% Modulus, psi | 1,500 | 1,400 | 1,400 | 1,200 |
| Elongation, % | 400 | 400 | 400 | 400 |
| Hardness, Shore A | 59 | 59 | 59 | 60 |
| Oil Immersion-常溫, 70 時間-ASTM D-471 | | | | |
| ASTM Oil #1, 容量變化, % | 0 | 0 | +1 | +3 |
| ASTM Oil #3, 容量變化, % | +3 | +3 | +5 | +9 |
| ASTM Ref. Fuel A, 容量變化, % | 0 | +1 | +4 | +7 |
| ASTM Ref. Fuel B, 容量變化, % | +14 | +17 | +19 | +22 |

10. SBR組成物에 利用

폴리에틸렌 5phr까지 SBR組成物에 添加하면 잘 닳지 않고 갈라지는 性質이 좋아진다. 그러나 10phr까지 添加하면 特性이 若干 變化할 우려가 있으므로 特殊한 境遇에만 適用하여야 한다. 表 16~19까지는 粘土와 珪砂를 充填한 SBR組成物의 폴리에틸렌의 添加影響을 나타낸다. 또한 比較的 不活性 性質때문에 폴리에틸렌 含量이 增加하여도 SBR組成物의 硬化速度에 無關하다.

表 16. SBR(Cold) 組成物의 比較

| Compounds | A | B |
|--------------------------|--------|--------|
| SBR-1502 (Cold) | 100.0 | 100.0 |
| Hard Clay | 100.0 | — |
| Hydrated Silica | — | 60.0 |
| Zinc Oxide | 5.0 | 5.0 |
| Stearic Acid | 2.0 | 2.0 |
| Coumarone-Indene Resin | 10.0 | 10.0 |
| Diethylene Glycol | — | 3.0 |
| Sulfur | 4.0 | 3.0 |
| Benzothiazyl Sulfenamide | 1.2 | 1.5 |
| DOTG | 0.2 | 0.5 |
| Polyethylene(MW:1,500) | 0~10.0 | 0~10.0 |

表 17. Clay-filled SBR(Cold)의 物理的 試驗值

| Polyethylene (MW:1,500) | 0.0 | 2.5 | 5.0 | 10.0 |
|---|-----|-----|-----|------|
| 作業條件 | | | | |
| Mooney Viscosity, ML ₄ @100°C | 44 | 42 | 39 | 35 |
| Mooney Scorch, MS @138°C 5pt. 上昇까지의 時間, 分 | 15 | 15 | 16 | 17 |

加黃物 特性

@0.41 MPa, 153°C, 加壓硬化

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Tension & Hardness (20) | | | | |
| Tensile Strength, MPa | 15.9 | 16.6 | 15.9 | 13.8 |
| PSI | 2,300 | 2,400 | 2,300 | 2,000 |
| 300% Modulus, MPa | 7.8 | 6.9 | 6.2 | 4.8 |
| PSI | 1,100 | 1,000 | 900 | 700 |
| Elongation, % | 460 | 500 | 500 | 480 |
| Hardness, Shore A | 74 | 74 | 74 | 74 |
| Abrasion Resistance (NBS) (30) | | | | |
| Reference Control as Std., % | 100 | 109 | 110 | 138 |
| Tear Resistance (Angle) (20) | | | | |
| Kilograms per One Centimeter Thickness | 23.1 | 23.1 | 20.7 | 18.7 |
| Pounds per One Inch Thickness | 130 | 130 | 115 | 105 |

| | | | | |
|--|----|----|----|----|
| Compression Set at 25% Deflection (Method B) (30) 22時間, 70°C, % | 32 | 34 | 35 | 35 |
| Rebound (Goodyear-Healey) (35) 15 Degree Angle Drop, % | 52 | 51 | 50 | 49 |
| Cut-Growth Resistance (Ross) (30) Kilocycles 500% 増加 | 58 | 59 | 54 | 47 |

表 18. Silica-filled SBR (Cold)의 物理的 試驗値

| Ployethylene (MW:1,500) | 0.0 | 2.5 | 5.0 | 10.0 |
|--|-----|-----|-----|------|
| 作業條件: | | | | |
| Mooney Viscosity, ML ₄ @100°C | 80 | 75 | 70 | 60 |
| Mooney Scorch, MS @138°C, 5pt. 上昇時間, 分 | 10 | 10 | 11 | 12 |

加黃物 特性
@0.41 MPa, 153°C, 加壓硬化

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Tension & Hardness | | | | |
| Tensile Strength, MPa | 16.6 | 16.6 | 17.2 | 17.2 |
| PSI | 2,400 | 2,400 | 2,500 | 2,500 |
| 300% Modulus, MPa | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.4 |
| PSI | 500 | 500 | 500 | 500 |
| Elongation, % | 580 | 600 | 600 | 600 |
| Hardness, Shore A | 74 | 74 | 74 | 74 |
| Abrasion Resistance (NBS) (25) Reference Control as Std., % | 100 | 89 | 102 | 92 |
| Tear Resistance (Angle) (20) Kilogram per One Centimeter Thickness | 29.4 | 28.5 | 28.5 | 26.7 |
| Pound per One Inch Thickness | 165 | 160 | 160 | 150 |
| Compression Set at 25% Deflection(Method B) (25) 22時間, 70°C, % | 18 | 18 | 22 | 26 |
| Rebound (Goodyear-Healey) (30) 15 Degree Angle Drop, % | 52 | 52 | 52 | 51 |
| Cut-Growth Resistance (Ross), (25) Kilocycles 500% Increase | 66 | 47 | 64 | 54 |

表 19. Carbon Black 分散의 效果 比較

| Compounds | A | B |
|------------------------|-------|-------|
| SBR 1710 | 137.5 | 137.5 |
| HAF Black | 68.5 | 68.5 |
| Petroleum Oil | 5.0 | — |
| Polyethylene(MW:1,500) | | 5.0 |
| Zinc Oxide | 4.0 | 4.0 |
| Stearic Acid | 1.0 | 1.0 |
| NOBS Special | 1.0 | 1.0 |

| Sulfur | 1.8 | 1.8 |
|--------------------------------|-------|-------|
| 作業條件 ML ₄ @100°C | 66 | 66 |
| 加黃物 特性 | | |
| Tensile, MPa | 16.2 | 18.3 |
| Tensile, psi | 2,350 | 2,650 |
| Elongation, % | 625 | 625 |
| Shore A | 49 | 50 |
| 分散速度(4以上) | 2.7 | 5.0 |

低重合度 폴리에틸렌을 이용한 고무加工에 대하여

註: NOBS Special N-Oxydiethylene benzothiazole
-2-Sulfenamide...American Cyanamide Co.

만加하여도 作業성이 相當히 向上되며 mold flow와
離型성이 크게 좋아져 複雜하게 彫刻된 mold에서 硬化
되는 製品을 잘 빠지게 한다. 이 組成物에서는 폴리에
틸렌 約 5部가 加黃物에 支障을 주지 않는 最大 使用
量이다.

11. Butyl Rubber 組成物에 利用

表 20에 나타난 바와 같이 폴리에틸렌을 添加하여
Butyl彈性重合體의 粘度와 Scorch感度를 낮추는 것을
알 수 있다. Butyl고무-218 100部에 폴리에틸렌 2.5部

組成物은 177~204°C에서 5~7分間 Banbury에서 混
合하였으며 今後 71~82°C에서 mill에 붓고 硫黃과 促
進劑를 넣고 混合을 完了한다.

表 20. Butyl Rubber 組成物上의 特性 比較

| Compounds | A | B | C | D |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Butyl rubber 218 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| MPC black | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| Zinc Oxide | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| "Necton" 60 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| Sulfur | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| "Tellurac" | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| Polyethylene (MW:1,500) | 0.0 | 2.5 | 5.0 | 10.0 |
| Total | 162.6 | 165.1 | 167.6 | 172.6 |
| 組成物의 比重 | 1,142 | 1,140 | 1,137 | 1,128 |

物理試驗值(153°C에서 40分間 加壓 硬化)

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| 作業條件 | | | | |
| Mooney Viscosity, ML, 100°C, 1+4分 | 91 | 86 | 78 | 72 |
| Mooney Scorch, ML, 121°C (1) | 16 | 16 | 17 | 18 |
| Mooney Scorch, ML, 138°C (1) | 7 | 7 | 8 | 8 |
| Tension & Hardness | | | | |
| Stress, 300%, psi, Unaged | 900 | 700 | 700 | 600 |
| Aged(2) | 1,500 | 1,200 | 1,200 | 900 |
| Stress, 500%, psi, Unaged | 2,000 | 1,800 | 1,800 | 1,300 |
| Aged | — | — | — | — |
| Tensile, psi, Unaged | 2,900 | 2,800 | 2,700 | 2,200 |
| Aged | 2,600 | 2,200 | 2,200 | 1,800 |
| Elongation, %, Unaged | 670 | 680 | 690 | 700 |
| Aged | 470 | 480 | 480 | 490 |
| Hardness, Shore A, Unaged | 55 | 56 | 59 | 62 |
| Aged | 61 | 61 | 63 | 65 |
| Abrasion Resistance | | | | |
| Compound A를 基準, %, Unaged | 100 | 93 | 92 | 80 |
| Aged | 100 | 96 | 95 | 93 |
| Tear Resistance | | | | |
| lbs/1 inch thickness, Unaged | 190 | 210 | 220 | 200 |
| Aged | 140 | 140 | 145 | 155 |
| Compression Set, 100°C, 70時間 % of original deflection | 78 | 79 | 80 | 80 |

| | | | | |
|---|----|----|----|----|
| Rebound(Goodyear-Healey) 15-Degree Angle Drop % | | | | |
| Unaged | 30 | 30 | 30 | 31 |
| Aged | 30 | 32 | 32 | 33 |
| Crack-Growth Resistance (De Mattia) Crack-Growth 增加 500%當 Kilocycles | | | | |
| Kilocycles Unaged | 41 | 44 | 45 | 40 |
| Aged | 4 | 5 | 5 | 5 |
| Compression Fatigue (3) | | | | |
| Temp. Rise, °C, Unaged | 54 | 56 | 57 | 72 |
| Aged | 43 | 39 | 40 | 42 |
| Initial Static Comp., %, Unaged | 29 | 28 | 27 | 23 |
| Aged | 24 | 24 | 21 | 17 |
| Permanent Set, %, Unaged | 18 | 19 | 20 | 31 |
| Aged | 5 | 5 | 5 | 6 |

註：(1) 最小速度以上の 5單位까지 到達되는 時間(分).

(2) 100°C에서 96時間 air oven에서 老化

(3) 試驗條件：

 Frequency—1,800 cycles/分

 試料荷重—50lbs/in²

 試料直徑—0.750inch(平均)

 Stroke—0.2inch

 試料높이—1,000inch(平均)

 試驗時間—20分間

表 21. 基本組成

12. 폴리에틸렌 Type別 組成物의 特性 比較

폴리에틸렌中에서 分子量 2,000과 1,500 및 乳化用 變性 폴리에틸렌인 分子量 1,800의 3種을 各各 基本組成物에 添加하였을 때를 比較하였다. 各各의 폴리에틸렌은 Banbury mixing cycle中에 넣고 120rpm과 0.41 MPa(60psi) ram 壓力에서 7分間 硬化시켰다. 이 比較 試驗結果는 表 21과 22에 表示하였다.

| | |
|--------------------|----------|
| SBR 1815 | 112.5 |
| No.1 Smoked sheets | 50.0 |
| MT Black | 20.0 |
| Zinc Oxide | 3.0 |
| Stearic Acid | 1.0 |
| Anti-oxidant (1) | 1.5 |
| Accelerator (2) | 1.0 |
| TMTM (3) | 0.4 |
| Sulfur | 2.0 |
| Polyethylene | 0 또는 3.5 |

表 22. 各 폴리에틸렌 組成物에 對한 比較

| Compounds | A | B | C | D |
|-------------------------|------|-------|-------|----------------|
| Polyethylene Grade (MW) | — | 2,000 | 1,500 | 1,800 |
| 比 重 | 1.13 | 1.12 | 1.12 | (乳化變性) 1.12 |

作業條件

| | | | | |
|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Mooney Scorch, @100°C | | | | |
| 1 1/2分 | 38 | 37 | 39 | 38 |
| 4分 | 34 | 33 | 35 | 34 |
| Oscillating Disk Rheometer @160°C | | | | |
| 1point 上昇까지 時間(分) | 3.9 | 4.0 | 4.0 | 3.8 |
| 最適硬化 | 5.9 | 5.9 | 5.8 | 6.0 |
| Torque, Newton-Metre (in/lb) | | | | |
| 最 小 | 2.35 (20.8) | 2.45 (21.7) | 2.51 (22.2) | 2.61 (23.1) |

低重合度 폴리에틸렌을 이용한 고무加工에 대하여

| 最 大 | 7.66 (67.8) | 7.20 (63.7) | 7.26 (64.3) | 7.66 (67.8) |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 加黃作業性 @160°C에서 7分間 硬化 | | | | |
| Durometer, Shore A | 57 | 56 | 57 | 58 |
| Modulus 300%, MPa | 10.34 | 9.72 | 9.44 | 10.41 |
| psi | 1,500 | 1,410 | 1,370 | 1,510 |
| Tensile Strength, MPa | 16.06 | 17.37 | 16.13 | 17.23 |
| psi | 2,330 | 2,520 | 2,340 | 2,500 |
| Ultimate Elongation, % | 410 | 450 | 430 | 420 |
| Extrusion and Molding, Banbury Mixing and Mill Handling | | | | |
| Extrusion (Garvey Die) | | | | |
| Rate (grams/min.) | 7.07 | 7.46 | 7.65 | 7.70 |
| Relative (%) | 100 | 106 | 108 | 109 |
| Shrinkage (cm/gm) | 0.742 | 0.800 | 0.805 | 0.808 |
| (in/gm) | 0.292 | 0.315 | 0.317 | 0.318 |
| Relative (%) | 5.0 | 0.9 | 0.3 | 0 |
| Mold Release @ 160°C | Fair | Good+ | Good+ | Excellent |
| Mold Shrinkage, % | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| Banbury Mixing | | | | |
| Peak Power (amps) | 45 | 42 | 41 | 42 |
| Final Temperature, °C | 127 | 124 | 121 | 121 |
| Release from Banbury | Fair | Good | Good+ | Excellent |
| Stock Appearance | Fair+ | Good | Good | Good |
| Mill Handling, @65°C | | | | |
| Release | Fair | Good+ | Good+ | Excellent |
| Smoothness | Fair | Good | Good | Good |
| Tack | Good | Good | Good | Good |

13. 結 言

고무 組成物의 作業성과 生産品의 均一성은 低重合度 폴리에틸렌을 使用하여 크게 向上된다는 것이 以上 여러 가지 境遇에 對하여 確認되었다. 이들이 가진 낮은 軟化點과 粘度때문에 폴리에틸렌은 濕潤성과 潤滑성을 줄 수 있으며 押出速度, 押出後의 收縮性 및 表面의 平滑성이 역시 좋아 진다. mold에서와 같이 calender roll과 mill에서 作業성이 좋도록 離型效果가 있고 또한 mold flow가 좋다.

低重合度 폴리에틸렌은 少量의 添加로 生産성이 크게 向上되므로 結局 重要한 原價切減效果를 가져 오게 된다. 이와 같은 長點 때문에 歐美 諸國에서는 고무製品 分野에 널리 쓰이고 있다. 本文에 나타나지 않은 分野로는 電氣用品, Sidewall, Hoses, Top Lifts, Dock Fenders, Automotive Bumper Strips, Neoprene Rolls等에 利用되고 있다. 現在 國內에서는 Allied Chemical의

A-C Polyethylene이 少量씩 쓰이고 있으나 需要의 增加에 따라 國內生産 關係를 檢討할 必要가 있다. 低重合度 폴리에틸렌은 高重合度の 것을 精密한 溫度範圍內에서 熱分解하여 製造하는 것으로 高重合度 폴리에틸렌은 蔚山의 大韓油化工業(株), 韓洋化學(株)와 麗川의 湖南石油化學(株), 韓洋化學(株)에서 이미 生産되고 있으므로 原料問題는 充分하다.

參 考 資 料

1. A-C Polyethylenes, Technical Brochures, Allied Chemical Corporation, U.S.A.
2. Epolene Waxes, Technical Brochures, Eastman Chemical Products, Inc., U.S.A.
3. Hi-Wax, Technical Brochures, Mitsui Petrochemical Industries Ltd., Japan.
4. Hypalon, Technical Brochures, E.I. du Pont de Nemours, U.S.A.

(p.275에 계속)

지 않고 適正한 加黃溫度에 到達하였을 때에 손쉽게 加黃을 完成시키는 藥品을 말하는 것이다.

스쿠오치 防止劑를 使用하므로써 약간의 加黃이라도 抑制를 當하면 그만큼 物性低下를 피할 수 없는 경우에는 少量의 配合으로 效果가 있는 설펜아미드系나 설 폰아미드系의 化合物을 使用하면 이 問題를 解決할 수 있으며 앞으로 이들系 스쿠오치 防止劑의 使用比率이 增大될 것으로 생각된다.

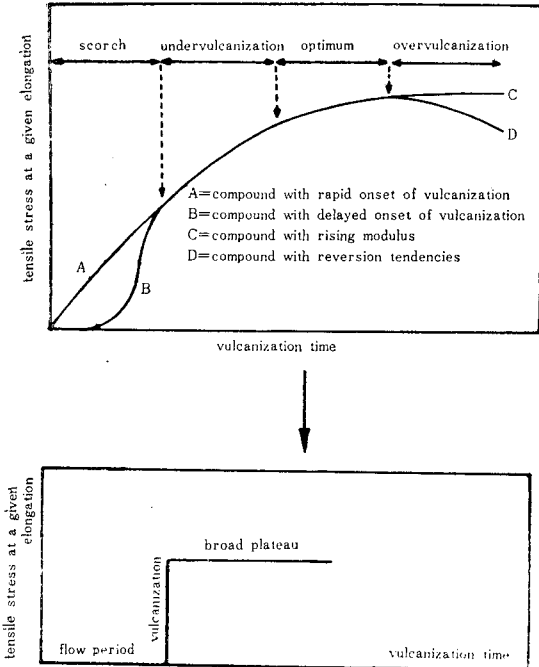
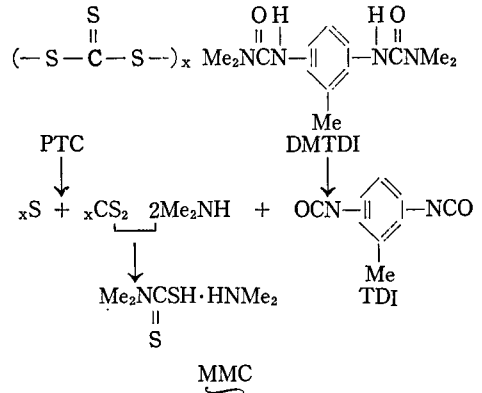


表 24.

한편 表 25에서 나타낸 바와 같이 인싸이투(in situ) 加黃과 같이 加工工程의 形式을 달리한 研究가 行하여 지고 있으며 앞으로도 더욱 이와 같은 研究가 行하여 질 것으로 생각된다.

즉 인싸이투加黃이란 二黃化炭素와 黃으로부터 合成된 폴리티오카보네이트와, 아민 및 디소시아네이트로부터 合成된 디메틸톨리렌디이소시아네이트를 表 25

表 25. Insitue Vulcanization(Jap. Pat. S—47—42850)



| | | | |
|--------------|-----|------------------|-----------------------|
| SBR | 65 | 16°C × 6min. | |
| BR | 35 | | |
| Process Oil | 43 | Ts | 166kg/cm ² |
| Carbon Black | 70 | Eg | 800% |
| Stearic Acid | 1 | M ₃₀₀ | 51kg/cm ² |
| Anti. 224 | 2.0 | | |
| Santflex 13 | 1.7 | | |

PTC 1.72 DMTDI 1.83

의 配合에 따라 따로따로 고무에 混合하고 加黃直前に 混合하여 加黃한다.

加熱로 因하여 폴리티오카보네이트는 活性黃과 二黃化炭素로 分解되며, 한편 디메틸톨리렌디이소시아네이트도 亦是 아민과

分解된 디메틸아민과 二黃化炭素로부터는 超促進劑인 디메틸아민·디메틸디티오카보네이트(MMC)가 合成되어 分解로 生成된 活性黃을 使用하여 加黃反應이 이루어지는 것이다.

스쿠오치 安全을 위하여 이와 같은 原理에 基因되는 化學藥品의 開發, 나아가서 새로운 타입의 架橋方法등 고무工業의 大型化에 발맞추어 研究가 進行되고 있는 實狀이다.

(p. 255에서 계속)

- Ameripol Elastomers, Technical Brochures, B.F. Goodrich Chemical Company, U.S.A.
- Vistalon, Technical Brochures, Exxon Chemical

Company, U.S.A.

- Epsyn, Technical Brochures, Copolymer Rubber & Chemical Corp., U.S.A.