

Butyl 고무의 특성과 加黃

李 聲 翰*

1. 序 論

Butyl 고무는 i-Butene 과 少量의 isoprene 과의 Co-polymer 로서 Standard Oil Development Co(現 Esso Research and Engineering Co.)에 依하여 研究 開發된 合成고무로서 1940年代 初期부터 工業的 生産이 始作되어 그 優秀한 特性은 各 方面에 널리 使用되고

있다.

그後 Esso Research and Engineering Co. 에서는 Butyl 고무에 對한 계속 努力 研究끝에 最近 加黃速度가 빠르고 NR 나 SBR 과 相溶性이 큰 Halogen化 Butyl 고무를 製造 市販하고 있다.

現在 Butyl 고무의 種類 및 製造會社는 表 1과 같다

表 1 Butyl 고무의 種類

Polysar ⁽¹⁾	Esso ⁽²⁾	Columbian ⁽³⁾	Petro-Tex ⁽⁴⁾	Soca ⁽⁵⁾	不飽和度 (mol%)	Mooney Viscosity (M L-8/100°C)	安 定 劑
100	0.35	1000 S	D5	S O4	0.6~1.0	41~49	Stain
101	—	—	—	—	"	—	—
—	0.65	1000NS	D5 NS	—	"	41~49	Non-Stain
200	150	—	—	S14	1.0~1.4	"	Stain
—	165	—	—	N14	"	"	Non-Stain
300	215	—	—	S24	1.5~2.0	"	Stain
—	265	—	—	—	"	"	Non-Stain
—	217	—	—	—	"	61~70	Stain
—	267	—	—	—	"	"	Non-Stain
—	218	5000 S	F8	S27	"	71~80	Stain
301	268	5000NS	F8 NS	N27	"	"	Non-Stain
400	325	6000 S	G5	S34	2.1~2.5	41~49	Stain
425	365	6000NS	G5 NS	N34	"	"	Non-Stain

(1) Polysar corporation (Canada)

(2) Esso Standard Oil Co. (U.S.A)

(3) Columbian Carbon International Inc. (U.S.A)

(4) Petrotex Chemical Co. (U.S.A)

(5) La Societè du Caoutchouc Butyl (France)

Halogen 化 Butyl

種 類	Mooney Viscosity HL-8/ 100°C
Esso Butyl HT 10-65	41-50
" 10-66	51-60
" 10-67	61-70
" 10-68	71-

*興亞工業有限會社

2. Butyl 고무의 特性

(1) 耐候性: NR 나 大部分의 合成고무는 日光이나 天候에 依해 急激히 劣化하지만 Butyl 고무는 優秀한 抵抗性이 있다. Butyl 고무는 또한 不飽和度가 적어 Ozone 에 對한 抵抗性이 大端히 優秀하여 苛酷한 Ozone 試驗에서 NR 이나 SBR 의 試驗片은 急激히 劣化하는데 對해 Butyl 고무의 試片은 變化가 거의 일어나지 않는다. 耐 Ozone 性은 改良하기 위하여 NR 이나 SBR 에는 酸化防止劑를 使用하여 一時的으로 耐Ozone

성을 向上시킬 수 있으나 長期間 使用할 수는 없다. Butyl고무는 酸化防止劑等을 使用하지 않아도 充分한 耐候性을 가지고 있다. 이와같이 日光 天候 및 Ozone 에 對하여 優秀한 抵抗力을 가지고 있어 屋外에 使用하는 製品에 利用되고 있다.

(2) 耐熱性. 耐老化性 : Butyl 고무의 老化試驗은 보통 205°C에서 行한다. 空氣加熱老化試驗이나 加壓酸素老化試驗은 고무製品의 長期間의 安定性을 아는 方法으로서 쓰여진다. 고무의 耐老化性을 아는 方法으로서 Elongation의 變化率을 測定하는 경우가 많다. 그림 1은 130°C에서 20시간 空氣加熱老化시킨 後의 Elongation을 老化前 Elongation과 比較한 것이다.

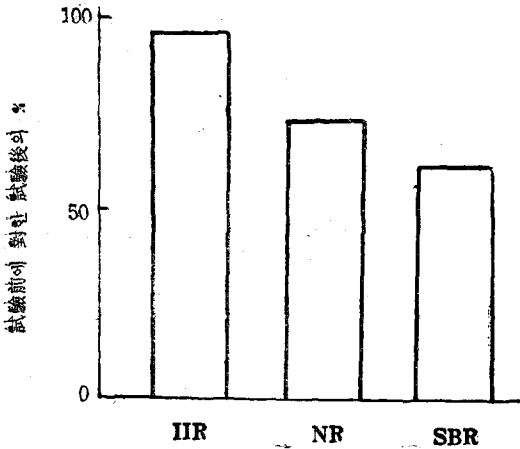


그림 1. 熱老化에 의한 Elongation의 變化

(3) 電氣의 性質 : 電氣의 性質, 耐 Corona 性, 耐水性 및 耐老化性은 Butyl고무가 NR나 合成고무중에서 가장 좋은 性能을 가지고 있다. 이러한 特性은 30,000~35,000 volt의 高壓 Cable, 耐熱 耐水性의 低壓 Cable 變壓器의 被覆線體等 널리 利用되고 있다. 그림 2는 一定時間 水中에 浸漬한 경우에도 좋은 性質을 가지고 있음을 나타내고 있다.

(4) 彈性 및 衝擊吸收性 : 室溫에서는 Butyl 고무의 彈性은 天然고무보다 떨어지지만 93°C에서는 NR과 거의 같은 程度가 된다. 可塑劑나 加工方法을 適當히 선택하면 硬度를 變化시키지 않고 必要한 彈性이 있는 製品을 만들수 있다. 반대로 Butyl 고무는 衝擊吸收性이 있어 衝擊에 對한 減衰效果가 優秀하여 機械의 혹은 기타 振動을 吸收한다. 그림 3은 NR, SBR, Butyl 고무에 對한 衝擊試驗의 結果를 나타내고 있다.

(5) 耐氣體透過性 : 各種 氣體 및 水分의 透過率이 大端히 적어 未加黃의 Butyl 고무가 加黃한 NR나 SBR보다 훨씬 氣體를 透過하기 힘든 性質을 가지고 있다. 이 特性은 205°C까지의 溫度範圍內에서 인식할 수 있

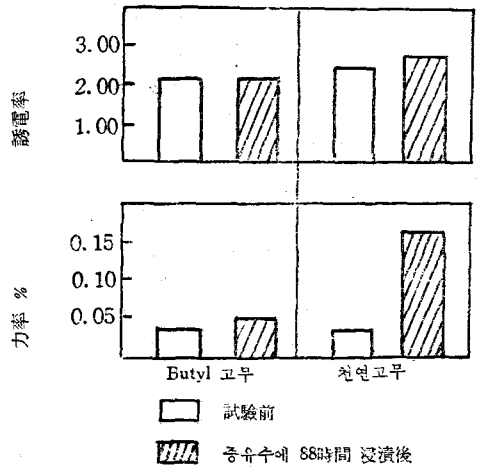


그림 2. 電氣의 性質 (10 volt, 1000 cycle)

다. 또한 良好한 引裂抵抗性和 耐熱性을 가지고 있음으로 自動車의 Inner tube에 널리 利用되고 있다. 그리고 空氣保持力은 NR나 SBR보다 8~10倍정도 있으며 그의 炭酸 개스, 水素等에 對하여도 같은 程度의 保持力을 가지고 있다. 各種 氣體에 對한 透過性은 表 2와 같다.

表 2. Butyl 고무와 天然고무의 氣體透過性

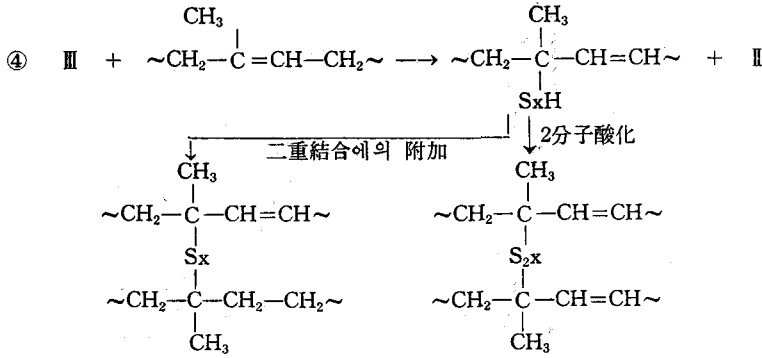
氣 體	氣體透過性 l/m ² /10mil*/24hr			
	Helium	H ₂	N ₂	CO ₂
Butyl고무, 純고무	4	4	5	4
SRF 36 phr	3	3	3	3
天然고무, 純고무	12	22	7	40
SRF 36 phr	9	16	6	35

* mil=1/1000 inch

(6) 耐動植物油性 : 動物油, 植物油 即 非礦物性의 大部分의 油에 對하여 良好한 抵抗力을 가지고 있다. 예를 들면 26°C에서 3個月間 浸漬해둔 Butyl 고무의 膨潤率은 다음과 같다.

菜種油	5.5%	大豆油	4.0%
亞麻仁油	12.0%	Olive 油	12.0%
綿實油	5.5%		

(7) 耐藥品, 耐酸性 : Butyl 고무는 耐酸, 耐藥品性이 大端히 좋다. 예를 들면 80% 磷酸, 60% 黃酸, 30% 鹽酸, 弗化水素酸等의 酸類에 完全히 抵抗하는 한편 Alcohol, Ketone, Ester 등과 같은 酸素를 함유하는 溶



b. 標準配合

黃加黃의 標準配合은

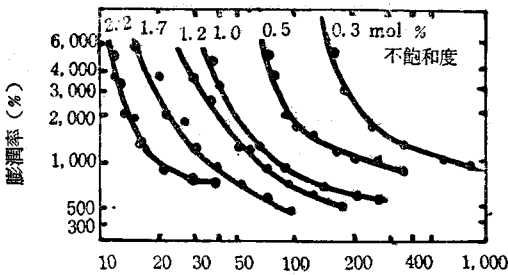
Sulfur	0.75~2.0
TDEDC 또는 TMTDS	0.5 ~1.5
Thiazol	0.5 ~1.5

인데 다음 두가지 方法이 使用된다.

- 1) MBTS 1.0
- TDEDC 1.5
- Sulfur 1.0
- 2) MBT 0.5
- TMTDS 1.0
- Sulfur 1.0

c. Crosslinking의 速度

加黃 即 Crosslinking의 速度는 그림 4에 表示한 바와 같이 不飽和度에 따라 달라진다.



加黃時間(min) 127°C

그림 4. 加黃時間과 膨潤率 (Thiuram系 促進劑使用)

加黃의 程度는 25°C에서 Cyclohexane 中에 浸漬할 때의 平衡體積膨潤率에 따라 나타내고 있다. (고무만의 경우나 未加黃고무 配合物은 完全한 溶液이 되어 버림) 最高度의 Crosslinking이 된 것은 膨潤이 最小가 된다.

d. 促進劑의 影響

加黃促進劑의 種類에 따라 加黃速度나 Crosslinking의 程度等이 變한다는 것은 當然한 일이다. 實驗의 結

果는 그림 5에 表示한 바와 같이, 例를 들면 黃의 量이 0.4%의 경우 促進劑를 使用하지 않을 때의 Crosslinking Index는 6.3인데 比해서 Thiazol系는 18, Thiuram系는 26으로 상당히 Crosslinking이 進行한다는 것을 알 수 있다.

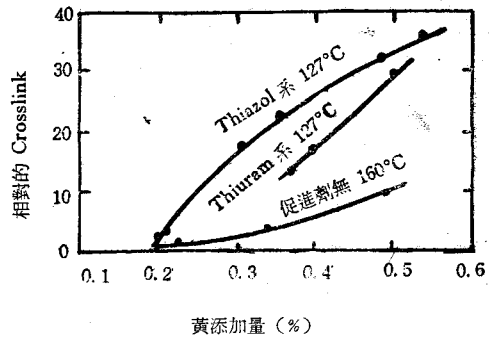


그림 5. 加黃促進劑와 加黃關係 (不飽和度 1.7mol% Butyl 고무)

따라서 弱促進劑나 促進劑를 使用하지 않는 경우 등은 같은 程度의 Crosslinking이 일어나기 때문에 많은 黃을 必要로 한다는 것을 그림 5에서 明確히 알 수가 있다. 그리고 配合된 硫黃의 일부가 亞鉛華와 作用하여 硫化亞鉛이 됨을 알 수 있다.

e. 溫度의 影響

여러가지 研究의 結果 Tetramethyl-thiuram-disulfide와 Tellurium-diethyl-di-thiocarbamate가 代表的인 加黃促進劑로서 有効히 使用되고 있다. 이들 促進劑를 쓰는 경우의 加黃溫度, 加黃時間, 加黃度의 關係는 그림 6~7에 나타내고 있다. 그림 6~7에서 알 수 있는 바 같이 特히 加黃溫度 204°C의 Curve는 膨潤率이 最低點을 넘어서 再次 時間과 같이 上昇하고 있다. 이 現狀을 "Reversion"이라 하는데 最適加黃이 지나면 再次 Crosslink가 破壞되는 것을 나타낸다. 有機多黃化合物은 140°C 以上이 되면 S-S結合이 끊어진다는 것을 알 수 있으며 이 黃이 水素를 빼앗으면 Thiol (M-

表 4. 過酸化 Calcium 에 의한 Mercaptane 生成의 抑制

加 黃	促 進 劑	體積膨潤率 (%)	mercaptane 黃 (%)
10min @ 177°C	TMTDS	520	0.16
80 " @ 177°C	"	1440	0.54
10 " @ "	TMTDS + CaO ₂	490	0.06
80 " @ "	"	740	0.20

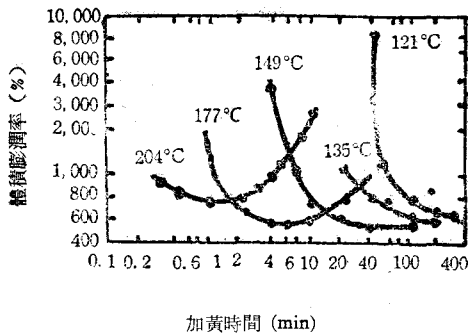


그림 6. Tetramethyl thiuram disulfide 促進劑

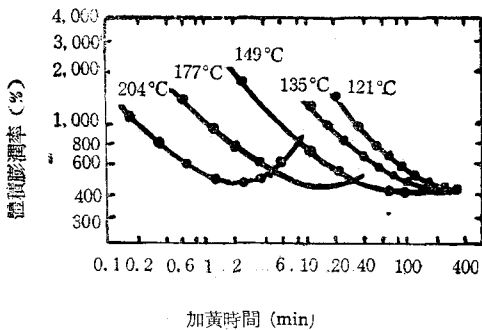


그림 7. Tellurium dithio-carbamate 促進劑

ercaptane)을 생성한다고 생각되고 있다. 그리고 그와 같이 加黃 中에 생기는 黃化水素도 結合을 破壞한다는 것을 알 수 있다.

f. Reversion 과 그의 防止

上述한 바와 같이 Reversion 이란 Disulfide 의 結合이 破壞되어 Mercaptane 을 生成하는 것이다. 이것은 表 3에서 알 수 있는 바와 같이 Reversion 을 일으킨다는 것은 體積膨潤도 크고 同時에 Mercaptane 도 많아져 있다. 그리고 Butyl 고무의 加黃物을 H₂S 氣體中에 150°C 로 加熱한다면 完全히 Reversion 이 일어

表 3. 加黃 Butyl 中의 Mercaptane 含有量과 Reversion

加 黃	促 進 劑	體積膨潤率 (%)	mercaptane 黃 (%)
80min @ 149°C	TMTDS	360	0.23
80min@149°C+40 min@204°C	"	1560	0.70
H ₂ S 氣體中에서 分解	"	可 溶	1.02
80min @ 149°C	TDEDC	310	0.07
80min@149°C+40 min@204°C	"	480	0.11

난다. 이러한 고무의 結合이 끊어지는 경향을 억제하는 것으로서 過酸化物을 들 수 있다. 一般적으로 有無機의 過酸化物은 다소 強하여 275~570°C에서 分解한다. CaO₂, PbO₂, MnO₂, SnO₂의 非金屬酸化物이 특히 效果의이다. (表 4 參照) 이와같이 亞鉛華도 ZnS 를 形成함에 따라 H₂S 의 生成을 억제하는 作用을 한다.

(2) 少量黃에 의한 加黃 — Monosulfide Crosslink —

前述한 Disulfide 結合은 (-C-S-S-C-) 溫度가 上昇하면 끊어지기 쉽다. 最近의 研究結果, 더 安定성이 좋은 Monosulfide 結合 -C-S-C-가 開發되었다.

a. 加黃方式

이 방식은 Free Sulfur 를 쓰는 代身에, 分解하여 黃을 供給하는 Sulfur donor 를 使用하는 方法으로 Sulfur donor 방식이라 한다. 黃供給源으로서 Morpholine disulfide 가 널리 사용되고 있으나 최근 Thiuram tetrasulfide 나 Xanthogen disulfide 도 같은 效果를 가지고 있다. 이 방식은 黃이 적으므로 加黃이 늦 다든가 引張強度가 떨어진다든가 하는 결점은 있으나 耐熱性, 屈折性, 低Compression set 등이 大端히 좋아짐으로 實用上 重要하다. 또 이와같이 黃의 配合量을 普通보다 적게하고 그 代身 TDEDC 등의 超促進劑量을 增加시키면 따라 같은 結果를 나타낸다.

널리 利用되고 있는 代表的인 配合例는 다음과 같다

1) Sulfur donor

- Morpholine disulfide 또는 Thiuram tetra-disulfide 2.0 部
- Thiuram 또는 Dithiocarbamate 2.0 "

2) 黃少量~促進劑多量

- Thiuram 또는 Dithiocarbamate 3.0~4.0 部
- Sulfur 0.3~0.5 "
- Thiazol* 0~1.5 "

* Scorch retarder 로서 作用

f. 物理的性質의 改良點

이와같이 黃量을 減하는 加黃方式을 行함에 따라 Butyl 加黃고무의 性質이 어떻게 變하는가를 表 4, 表 5 를 보면 알 수 있다고 생각한다. 引張強度는 低

表 4. 物理的性質 : 보통 黃加黃/Sulfur donor 加黃

Butyl (Esso Butyl 325)	100	100
FEF Black	60	60
Zinc oxide	10	10
Stearic acid	1	1
Morpholine disulfide	—	2
Sulfur	2	—
Tetramethyl thiuram disulfide	2	2
加黃 : 45 min @ 160°C		
Tensile strength, psi	1700	1300
Modulus 300%, psi	—	1050
Elongation, %	230	470
Compression set "B" %*	37	12
Compression set "A" %*	38	9

* 72 hr @ 100°C

下되지만 Compression set 는 大端히 改良되어 있다. 彈性試驗은 Goodrich flexometer 의 結果를 表 6 에 紹介하였다. 이로서 低黃加黃이나 Sulfur donor 加黃이 安定한 Crosslink 를 가지고 있음을 알수 있다.

表 5. 物理的性質 : 보통 黃加黃/低黃加黃

Butyl (Esso Butyl 325)	100	100	100	100
FEF Black	60	60	60	60
Zinc oxide	10	10	10	10
Stearic acid	1	1	1	1
Sulfur	2	0.33	0.33	0.33
TDEDC	2	1	3	4
加黃 : 45 min @ 160°C				
Tensile strength, psi	1640	1330	1290	1240
300% Modulus, psi	—	830	1060	1070
Elongation, %	215	565	475	410
Compression set "B" %*	68	42	26	26
" " " "A" %*	29	27	15	16

* 72 hr @ 100°C

表 7. 熱老化 : 黃/Sulfur Doner

基礎配合 : Butyl 고무-100, Hard clay-30, ZnO-5				
加黃劑 :	Sulfur 2,	DPTTS 2,	DPTTS 2,	CPB 2,
	ZDXDC 1.5,	EDBDC 3,	TMTDS 2,	TMTDS 2,
	Z DBDC 1	MBT 1.5	TDEDC 2	TDEDC 2
老化前 : 引張強度, psi	1,500	1,420	1,370	1,400
伸張率, %	660	580	560	590
老化後 : 10日 @ 135°C				
引張強度(老化前에 對한 %)	29	54	54	52
伸張率(")	35	55	43	48

表 6. 各種 硫黃加黃物의 彈性試驗

	Permanent Set %	Dynamic Draft	溫度上昇 (°C)
Butyl-2 phr S	12	6.5	19
Butyl-2phr Morpholine disulfide	4.3	5.2	36
(第 4 表의 配合)			
Butyl-2 Surfur-2 TDEDC	4.1	3.5	17
Butyl-0.33Sulfur-1 "	26.8	11.7	49
Butyl-0.33 " -3 "	7.8	2.6	36
Butyl-0.33 " -4 "	3.4	3.2	42
(第 5 表의 配合)			

또 어느것이냐 發熱量이 큰것은 Modulus 가 낮고 外部 Energy (一定荷重에 依한)의 收受量이 크다는 것을 나타내고 있다. 그림 8 은 100°C 의 기름에 몇시간 浸漬시킨 경우의 膨潤과 室溫에서 一週間 浸漬시킨 경우의 膨潤과의 比를 相對膨潤으로서 比較한 것이다. 이것에 의해 安定性이 改良된다는 것이 證明되었다고 생각 한다. 耐熱性에 關해서는 表 7 을 參考하시기 바란다.

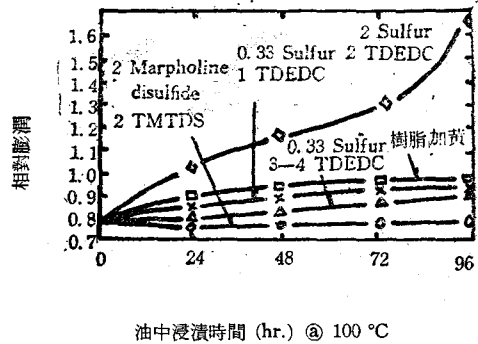
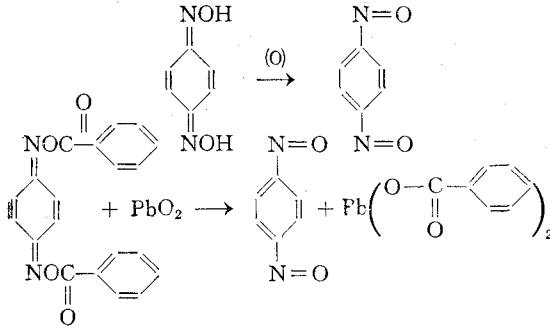


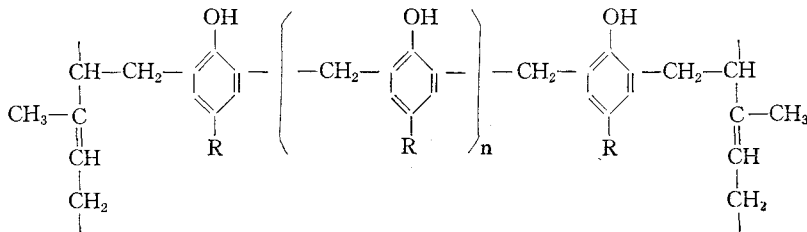
그림 8. 相對膨潤의 比較

(3) Quinoid 加黃

Quinoid 加黃은 GMF (p-Quinone dioxine) 또는 D-BGMF (Dibenzo GMF = p,p'-dibenzoyl quinone dioxine)에 의하여 加黃하는 方法으로서 어느것이냐 다음과 같이 酸化되어 Dinitrobenzene 으로 된다. Quinoid 加黃은 또 Dinitrobenzene 加黃이라고도 한다.

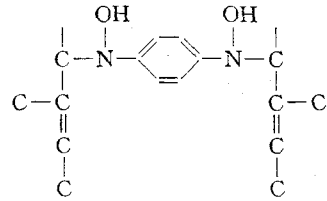


따라서 工業的으로는 Pb₃O₄ 및 MBTS에 의하여 活性化하여 Tire의 Brother, 耐熱 Sael, Gasket, Hose, Wire insulation 등에 利用하고 있다. 또 Chlorotoluene sulfonamide 등과 같은 Halogen donor와 PbO₂는 超速効性酸化劑로서 作用함으로 自然加黃이라든가 室溫加黃 Cement 등에 利用하고 있다. Channel black 表面에 吸着되어 있는 酸素도 酸化促進劑로서 作用하여 加黃을 빨리 하는 效果가 있다. 上記한 바와 같이



이 경우에는 -C-C-C- 結合이 됨으로 耐熱性 (200°C 以上の 高溫下에서도 實用強), Compression set, 屈曲性 耐Ozone 性등이 特히 優秀하다. 다만 加黃速度나 引裂強度는 나쁘다. 이 樹脂의 配合量은 보통 12 phr 이며 鹽化第1 錫, 鹽化第2 鐵등의 金屬Halogen 化合物이나 Neoprene, 臭素化 Butyl, Hypalon 등의 Halogen 化 彈性體들이 促進劑로서 使用되고 있다. 特히 前者는 促進效果가 크며 使用量도 적어도 된다. 亞鉛華는 金屬鹽化合物의 加黃促進을 妨害하지만 有機 Halogen 化合物을 促進劑로서 使用하였을 때는 必要로 한다 그림 9는 黃加黃과 樹脂加黃의 加黃速度와 安定性을 比較한 것이다. MPFR에 各種 促進劑를 併用한 例를 表 8에 表示하였다. BAPFR은 그 自身 臭素로서 活性化 되어 있으므로 Halogen 化合物을 促進劑로서

生成된 Dinitrobenzene 이 結局 아래와 같이 고분자와 같이 結合하여 -C-S-S-C-나 -C-S-C- 結合을 形成하는 것이다.



一般的으로 DGBMF 보다 GMF가 加黃이 빠르며 Scorch가 일어나기 쉽지만 普通 物性은 優秀하다. 前述한바와 같이 Channel black이나 Stearic acid 등의 酸性物質은 加黃을 빠르게함과 同時에 Scorch도 하기 쉽다. 特히 Stearic acid는 無機充塡劑配合 操作上 必要時外는 使用하지 않으며 오히려 Scorch retarder를 併用할 때가 많다.

Quinoid의 代表的 使用量은 다음과 같다.

MBTS	4.0部
GMF	1.5"
Pb ₃ O ₄	5.0"

(4) 樹脂加黃

Butyl 고무는 MPFR (Methylol phenol formaldehyde resin)이나 BAPFR 등의 Resin에 依해서 加黃된다.

使用할 必要는 없다.

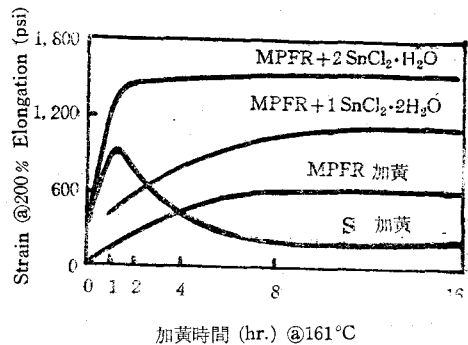


그림 9. 黃 및 樹脂의 加黃速度와 安定性

表 8. 樹脂加黃의 比較

基礎配合 : Butyl(Esso Butyl 218)-100, HAF Black-50			
加黃劑 :	A	B	C
	MPFR 12	MPFR 12	BAPFR 12
	Hycar220210	SnCl ₂ 5	亞鉛華 5
	亞鉛華 5		
老化前(160°C 加黃) 20~40分		20~60分	30~60分
引張強度, psi	2160	2220	2170
伸張率, %	670	300	470
Mooney scorch T ₄ @250°F (121°C)	30+	7	30+
老化後(7日 @ 149°C)			
引張強度 (老化前에 對한 %)	57	80	76
伸張率 (")	57	40	62
% Compression set "B" 70hr @100°C	44	20	29

* BAPFR Bromomethyl alkylated phenol formaldehyde resin

- DBGMF Dibenzoyl ester of quinone dioxime
- CPB Dibutyl xanthogen disulfide
- DPTTS Dipentamethylene thiuram tetrasulfide
- MBT 2-Mercaptobenzothiazole
- MBTS Benzothiazyl disulfide
- MPFR Methylol phenol formaldehyde resin
- TDEDC Tellurium diethyl dithio carbamate
- TMTDS Tetramethylthiuram disulfide
- ZDBDC Zinc dibutylthiuram disulfide
- ZDXDC Zinc dibenzylthiuram disulfide

追記 : 當社는 1962 年부터 Butyl 고무의 Curing bag을, 1964 年부터 Butyl 고무의 Inner tube를 生産하고 있으며 本文은 그동안 수집해둔 문헌의 一部를 소개한 것임.

參 考 文 獻

- 大屋和天, 合成고무 5 30~35 (1963 No.6)
- 松原光一, 合成고무 Handbook 558~562 (1960)
- 各社 Catalog

【技術 卜一卜】

SILENE D

1. 成 分 : 沈降水水和珪리카(微粉含水硅酸)
2. 供給者 : Pittsburgh Plate Glass Co., Chemical Division.
3. 性 質 : 白色, 無臭, 無毒性粉末, 比重 1.93, 粒度 0.08~0.12 마이크론
4. 配 合 : 彈性體全部 및 PVC
5. 機 能 : 補強充填, 加工性優秀, 押出 및 칼렌다링 容易, 치수安定, 分散容易, 非加黃遲延性.
6. 用 途 : Sole 및 其他製靴用, 工業用品.
7. 配合例 :

ㄱ) EPDM 과의 配合(高速押出用, 4分)

第 1 段階(반바리, 199°C)		第 2 段階	
Nordel 1040	100	Sulfur	1.5
Silene D	100	MBT	0.5
Naphthenic oil	25	DPG	1.0
Zinc oxide	5	TMTM	1.5
Sulfasan R	1.0		
Mooney plasticity			
ML	212		105
MS	280		36
Stress-Strain, 加黃 4分/171°C			
硬度, 쇼아 A			60
300% 모듈러스, psi			620
引張強度, psi			1620

伸長率, %	820
引裂, Die B, Ib/in	270

ㄴ) Nitrile-PVC 과의 配合

(鮮명한 色彩와 스크스한 表面을 가진 製品)

Nitrile-PVC	100	Stearic acid	0.25
Zinc oxide	5	DOP	35
Sulfur	1.75	TiO ₂	5
TMTM	1	Silene D	140
DPG	0.25	Color MB	6

Specific gravity 1.40

Mooney plasticity, ML4/100 78

Mooney scorch at 250°F (121°C)

MS 14

T₅分 17

T₃₅分 30

Extrusions (Tubing)

表面相 平滑, 光澤

Stress-strain, 加黃 15"/149°C

引張強度, psi 1,000

伸長率 % 200

硬度, 쇼아 A 80

引裂, Die B, Ib/in 210

(Materials and Compounding Ingredients For Rubber and Plastics, Rubber World 社 發行 Rubber World, 155, No.3, p.72~73(1966))