



白 奉 基

As part of a compounding study to develop heat resistant tire curing bladders, resin cured Enjay Butyl HT(Chlorobutyl) compounds are being studied. Earlier work has shown that resin cured Butyl HT stocks have shorter elongation and higher modulus values than conventional bladder compounds made with resin cured butyl.

In an attempt to increase the elongation and decrease the modulus of the chlorobutyl compounds, work was initiated to investigate the effect of zinc oxide and resin concentrations. Further work will still be concerned with modifying the elongation and modulus of Butyl HT.

編輯者註：本論稿는 筆者가 고무에 關한 技術 研修次 滯美時 美國 New Jersey 州 Linden 市 所在 ESSO 研究所에서 講義받은 內容을 抄錄한 것임.

概 要

타이어 加黃用 耐熱性 Bladder 를 開發하기 爲한 配合研究의 一部로서 樹脂加黃 Enjay Butyl HT 配合의 研究가 進行되고 있다. 樹脂加黃 Butyl HT (Chlorobutyl) 配合고무는 樹脂加黃 Butyl 로 配合된 在來의 Bladder 보다 伸張이 적고 Modulus 는 높다는 것이 初期의 研究에서 證明되었다. Chlorobutyl 配合고무의 伸張率을 增加시키고 Modulus 를 減少시키기 爲하여 亞鉛華 및 樹脂配合量의 影響의 研究부터 始作하였다. 이들 促進劑의 配合量을 變化시켜도 Modulus 및 伸張率에 重要한 變化는 일어나지 않았다. 그러나 5部の 樹脂와 5部の 亞鉛華를 混入하여 加黃한 Chlorobutyl 配合고무를 老化시킨 後의 物理的 性質의 保持率은 樹脂加黃配合고무와 비슷하였다. 亞鉛華는 樹脂配合 Chlorobutyl 의 加黃을 促進시키는데 必要하다는 것이 立證되었다. 앞으로의 研究는 Butyl HT 의 伸張率 및 Modulus 를 調整하는데 重點을 두게 될 것이다. 相異한 Carbon black 및 可塑劑가 物理的 性質 特히 耐熱性에 미치는 影響을 決定하기 爲하여 研究가 進行中에 있다.

緒 論

樹脂加黃 Butyl 配合法을 研究해서 타이어 加黃用 Bladder 의 耐熱性을 改良하기 爲한 配合研究의 一部로서 또 樹脂加黃 Chlorobutyl 을 研究하고 있다. 最近 報告에 依하면 樹脂加黃 Butyl HT 配合고무는 熱老化後에도 物理的 性質이 優秀하였다. 그러나 初期에 開

發한 配合은 在來의 樹脂加黃 Butyl 配合보다 伸張率은 훨씬 적고 Modulus는 높았다. 物理的 性質을 다음 表에 比較한다.

	代表的인 Bladder 配合	樹脂加黃 Chlorobutyl
加黃時間(330°F에서)	60分	15分
硬 度 Shore A	65	63
300% Modulus, psi	630	—
抗 張 力 psi	1870	2070
伸 張 率 %	740	270

그러므로 樹脂加黃 Chlorobutyl 配合의 伸張率을 增加시키고 Modulus를 減少시키기 爲해서는 이들 性質에 미치는 亞鉛華 및 樹脂의 濃度の 影響을 調査하는 研究부터 始作했다.

研究結果의 考察

여기에 나타나 있는 Data는 Chlorobutyl 配合에 Amberol ST 137 樹脂 및 亞鉛華의 配合比를 關聯시켜 研究한 結果이다. 이 以外 加黃速度에 미치는 스테아린酸의 效果도 考察하였다.

1. Amberol 配合比

樹脂配合量이 Chlorobutyl 고무의 Modulus 및 伸張率에 큰 影響을 준다는 것은 잘 알려져 있는 事實이다. 다음 <表 1> 및 後面 別表(I)에 나타나 있는 Data는 Amberol 配合量이 減少되면 伸張率은 增加하고 Modulus는 減少한다는 것을 暗示하고 있다.

<表 1>

	Amberol ST 137 配合量(PHR)				
	7	5	3	1	0
加黃: 15分 × 330°F					
硬 度 Shore A	63	63	62	60	57
300% Modulus, psi	—	—	2080	1440	1270
抗 張 力, psi	1990	2100	2110	1980	1870
伸 張 率, %	230	250	310	390	410

樹脂量을 7 PHR에서 0 PHR로 減少시킴에

따라 Cross-linking 量은 減少하게 되어 伸張率은 거의 2배가 된다. 이와같은 現象은 모든 加黃時間에서 나타나고 있다. 이들 配合의 伸張率은 普通 Bladder 配合고무의 伸張率(約 750%)보다 훨씬 낮다는 事實을 念頭에 두어야 할 것이다. 約 350%란 伸張率은 낮은 便이어서 屈撓運動으로 因하여 일어나는 龜裂傾向에 耐久性을 賦與하는데는 不適當하다 할지라도 이 程度의 伸張率이면 Bladder 配合고무로서는 充分하다는 可能性은 있다. 그러므로 Bladder에 適當한 伸張率 및 Modulus 限界를 決定하기 爲하여서는 結果적으로 實地使用試驗이 必要하게 된다.

老化後의 이들 配合고무의 物理的 性質은 優秀하였으며 壓力 및 蒸氣下에서 老化시킨 後의 物理的 性質의 保持率은 <表 2>에서 나타낸 바와같이 樹脂加黃 Butyl 配合과 비슷하였다.

<表 2>

配合고무	物理的 性質의 保持率, %	
	Butyl 218	Butyl HT 1066
80 psig, 280°F에서 48時間 老化		
抗 張 力	79%	70%
伸 張 率	77	86
100 psig 蒸氣 및 80 psig에서 24時間 老化		
抗 張 力	79%	65%
伸 張 率	65	76

熱湯 老化試驗에서는 相當한 差異가 있었다. Butyl 218은 Modulus가 增加함에 따라 나타낸 바와같이 이와같은 試驗에서는 Cross-linking 및 Stiffening이 繼續되고 있음을 明白히 알 수 있었으나 Chlorobutyl은 軟化되기 始作했다. 이와같은 現象은 다음 <表 3>에서 알 수 있다.

여기에도 亦是 이와같은 條件中の 어느 것이 Bladder에 더욱 適合한 가를 決定하는데

는 實地 使用試驗이 必要하다. 上述한 差異 以外 熱湯老化에 對한 抵抗은 樹脂의 配合 量이 減少됨에 따라 若干 弱해졌다.

<表 3>

配合고무	Butyl 218	Butyl HT 1066
350°F에서 48時間 老化 시킨後의 物理的 性質의 變化率, %		
300% Modulus	+ 135%	
抗張力	+19.8%	-28.4%
伸張率	-36.5%	-38.0%
硬 度	+ 11 pts	- 4 pts

2. 亞鉛華 配合量

亞鉛華의 配合量을 2에서 10 PHR 까지 變 量시켜도 고무의 本來의 性質에는 뚜렷한 變 化가 일어나지 아니하였다. 다음 <表 4>와 後面 別表(I)의 配合番號 2, 3 및 4의 物理的 性質은 서로 大端히 類似한 것을 알 수 있다.

<表 4>

고무의 元性質 加黃: 15分×330°F	亞鉛華 配合量		
	2 PHR	5 PHR	10 PHR
硬 度, Shore A	63	63	64
抗張力, psi	2080	2100	1850
伸張率, %	260	250	250

亞鉛華를 混入하지 아니한 配合(No. 1)은 330°F에서 60분까지는 加黃를 始作하지 아 니한다는 事實은 大端히 重要하다. 樹脂 加 黃 Butyl 고무용으로 使用된 것과 同一한 種 類의 促進劑가 樹脂加黃 Chlorobutyl 고무에 必要하다는 것이 明白하다. 亞鉛華는 加黃을 促進시키는 Lewis 酸을 生成시키는데 必要하 다.

配合 No. 2, 3 및 4를 老化시킨 結果 熱 湯老化에 對한 抵抗力은 亞鉛華의 配合量에 따라 달라진다는 것이 證明되었다. 後面 別表 (I) 및 다음<表 5>에 列擧한 Data는 上記 세가지 配合고무의 未老化 및 老化時의 抗 張力을 나타내고 있다.

<表 5>

	亞鉛華의 配合比		
	2 PHR	5 PHR	10 PHR
抗張力	2160	2140	2050
老化前(加黃:8'×330°F)			
老 化(350°F 熱湯에서 48時間)	1290	1530	1160

過量的 亞鉛華는 熱湯老化에 對한 抵抗性 을 오히려 減少시키고 있음을 알 수 있다. 過量的 亞鉛華가 熱湯中에 生成된 不必要한 物質과 反應(作用)하였을 可能性도 있다. 總體 的으로 볼 때 Butyl HT는 5부의 Amberol ST 137과 5부의 亞鉛華와 配合되었을 때 考化前 後를 通한 物理的 性質이 가장 優秀하다.

3. 스테아린酸의 配合

이 研究에서 스테아린酸을 添加하였던 바 後面 別表(II)에 나타낸 少量의 樹脂 또는 全 然 樹脂를 混入하지 아니한 配合에서만은 加 黃速度가 改良되었다. 다음 <表 6>에 1부의 樹脂 및 5부의 亞鉛華로 加黃시킨 配合고 무에 있어서의 스테아린酸의 影響을 나타내 었다.

<表 6>

物理的 性質	스테아린酸 配合比			
	0	1 PHR		
加黃時間(330°F에서)	8分	15分	8分	15分
硬 度, Shore A	58	60	58	57
300% Modulus, psi	1060	1440	1610	1810
抗張力, psi	1650	1980	2200	2140
伸張率, %	460	390	400	380

스테아린酸을 混入치 아니한 配合고무는 330°F에서 8分間 加黃시켰을 때 될선 낮은 Modulus 및 抗張力을 나타내고 있으며 스테 아린酸이 混入된 配合고무와 비슷한 加黃狀 態에 이르자면 15分間 加黃해야한다.

結 論

1. Amberol ST 137 樹脂의 配合量이 增加하 면 伸張率은 增加하는 反面, Modulus는 減 少한다.

2. 5 部の 樹脂 및 5 部の 亞鉛華를 使用한 配合고무는 老化前後를 通해서 가장 均衡있는 物理的 性質을 나타내고 있다. 그러나 이 配合고무는 普通 Bladder 配合보다 伸張率은 더 낮고 Modulus 는 더 높다.

3. 亞鉛華는 Chlorobutyl (樹脂加黃)의 加黃을 促進시키는데 必要하다.

4. 스테아린酸은 3 部以下의 樹脂를 包含하고 있는 配合고무의 加黃速度를 增加시키는데 効果的이다.

<別 表 I>

Chlorobutyl(스테아린酸不投入한)에 있어서의 亞鉛華 및 樹脂配合量의 影響

(一 部)

基本配合 : HT 1066—100 : HAF 50 : Flexon 840—5

配合番號	1	2	3	4	5	6	7	8
亞鉛華*	—	2	5	10	5	5	5	5
Amberol ST 137*	5	5	5	5	7	3	1	—
物理的 性質								
加黃 : 8分 × 330°F								
硬 度, Shore A	加黃	62	63	63	62	61	58	56
300%, psi	되지않음	2060	—	—	—	1810	1060	860
抗張力, psi		2160	2140	2050	2100	2170	1650	1480
伸張率, %		330	290	280	280	350	460	490
加黃 : 15分 × 330°F								
硬 度, Shore A	加黃	63	63	64	63	62	60	57
300%, psi	되지않음	—	—	—	—	2080	1440	1270
抗張力, psi		2080	2100	1850	1990	2110	1980	1870
抗張率, %		260	250	250	230	310	390	410
加黃 : 30分 × 330°F								
硬 度, Shore A	加黃	64	63	64	64	63	60	57
300%, psi	되지않음	—	—	—	—	—	1700	1370
抗張力, psi		1740	2040	1900	1810	1900	2010	1920
伸張率, %		240	220	220	200	270	350	390
加黃 : 60分 × 330°F								
硬 度, Shore A		52	65	64	64	65	63	61
300%, psi		180	—	—	—	—	1790	1390
抗張力, psi		430	1760	1830	1700	1890	1980	1930
伸張率, %		830	220	210	210	200	270	330

* 冷 Roll 上에서 混入

<別 表 I>

(二 部)

配合番號	2	3	4	5	6	7	8
老化後의 物理的性質 加黃時間(330°F에서)							
	8 分			15 分			
大氣中에서 48時間老化(80psig, 200°F에서)							
硬 度, Shore A	67	65	65	64	64	62	58
300%, psi	—	—	—	—	—	1200	960
抗張力, psi	1420	1500	1540	1560	1490	1410	1310
伸張率, %	240	250	270	270	290	370	410

350°F의 熱湯에서 48時間老化

硬 度, Shore A	58	59	57	60	56	55	52
抗 張 力, psi	1290	1530	1160	1460	1270	1350	1130
伸 張 率, %	170	180	170	170	180	190	190

100 psig 水蒸氣에서 24時間
80 psig 의 空氣中에서 24時間씩
各 2回老化(總 96時間)

硬 度, Shore A	66	62	65	65	63	64	63
抗 張 力, psi	1170	1200	1180	1290	1190	1270	1320
伸 張 率, %	210	220	220	220	240	230	260

<別 表 II>

Chlorebutyl(스테아린酸을 混入한)에 있어서의 亞鉛華 및 樹脂配合量의 影響

基本配合: HT 1066...100; HAF...50; Flexon 840...5; 스테아린酸...1

配 合 番 號	1	2	3	4	5	6	7	8
亞 鉛 華*	—	2	5	10	5	5	5	5
Amberol ST 137*	5	5	5	5	7	3	1	—
<u>物理的 性質</u>								
<u>加黃: 8分 × 330°F</u>								
硬 度, Shore A	加黃	63	61	63	63	60	58	56
300%, psi	되지않음	—	—	—	—	—	1610	1270
抗 張 力, psi		2030	2160	2090	1910	2110	2200	2010
伸 張 率, %		260	270	270	230	290	400	450
<u>加黃: 15分 × 330°F</u>								
硬 度, Shore A	加黃	64	63	62	62	60	57	54
300%, psi	되지않음	—	—	—	—	2120	1810	1380
抗 張 力, psi		2040	1970	1980	1840	2120	2140	2010
伸 張 率, %		250	240	250	210	300	380	430
<u>加黃: 30分 × 330°F</u>								
硬 度, Shore A	加黃	63	63	63	64	61	57	53
300%, psi	되지않음	—	—	—	—	—	1860	1440
抗 張 力, psi		1990	1990	2060	1990	2070	2080	2010
伸 張 率, %		230	220	230	220	260	350	410
<u>加黃: 60分 × 330°F</u>								
硬 度, Shore A	加黃	65	66	65	67	64	63	60
300%, psi	되지않음	—	—	—	—	—	1960	1550
抗 張 力, psi		2080	1940	1940	1960	2050	2040	2020
伸 張 率, %		230	200	220	230	250	330	400

* 冷 Roll 上에서 投入

(筆者: 本會編輯部 勤務)