

Enjay Butyl HT 10-66 (II)

번역 : 본회 기술과

<承 前>

(7) Dithiol cure

1.5-pentane dithiol 및 glycol dimercaptoacetate와 같은 Dithiol 류는 가황속도가 빠르고 완전 무결한 가황으로 high tensile strength 및 modulus 그리고 낮은 compression set, 훌륭한 flexing properties와 heat resistance를 나타낸다.

가황속도는 Thiuram cure 보다도 빠르며 가황고무의 탄성도 보다 좋지않은 Thiuram-Thiazol cure를 이용한 가황에서 처럼 훌륭한 내열성은 기대할 수 없다.

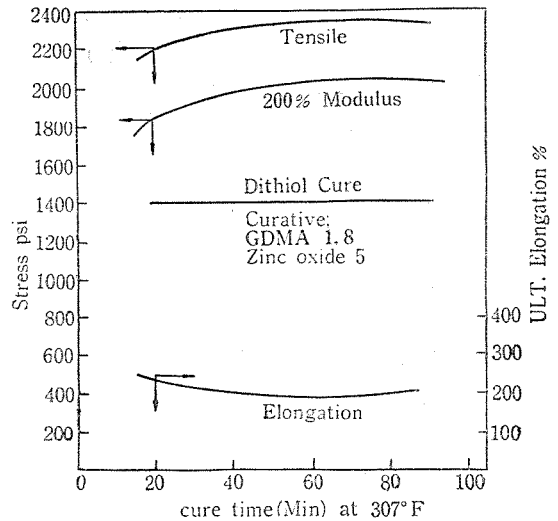
Dithiol 가황은 훌륭한 broad cure plateaus 현상을 나타내는데 2부(part) 이상의 고농도로 사용하는것은 지양하여야 한다 그 이유는 적정가황에 필요로 하는 량 보다 증량할 경우에는 물리적 성질이 급격히 저하되며 가황을 지연 시키기 때문이다.

Dithiol 류의 중요한 결점은 대부분이 불쾌한 냄새를 가지고 있는 점이다. 그중에서 Glycol dimercaptoacetate는 비교적 불쾌한 냄새를 덜가지고 있기는 하지만 만일 가황 후에 소량의 미반응분이 남아 있다면 가황고무는 약간의 냄새를 풍기게 된다.

(8) Amine and NA-22 cure Primary amine 류는 HT 10-66에 포함하고 있는 염소와 작용하며, Diamine 및 Thiourea 류는 polymer를 가교 결합 시킨다 가황속도는 느리며 마그네시움, 칼슘, 아연 혹은 염의산화물이 존재 하지 않는한 가황은 불완전하다.

마그네시아와의 가황속도는 대단히 빠르지만은 scorch가 일어나는 경향이 있다 아연화는 필요치 않지만 내열성, 동일한 가황시간에 낮은 모듈러스, 및 가황지연 등의 효과를 나타낸다. HT 10-66 고무의 가황에 사용되는 아민류는 Diethylene triamine (2 primary amino groups), hexamethylene diamine 및 phenylene diamine을 예를 들 수 있는데 diethylene triamine 2 part에 Magnesium oxide 혹은 Magnesium Ste-

arate 5 part를 첨가하여 가황하는것이 대표적인 cure system이다. 가황 고무의 특성으로는 현저한 내오존성을 들 수 있다. 그러나 쉽게 과가황(over cure)되어 신장율이 대단히 낮고 인열강도가 낮은 결점과 오염도가 높은 경향이 있다.



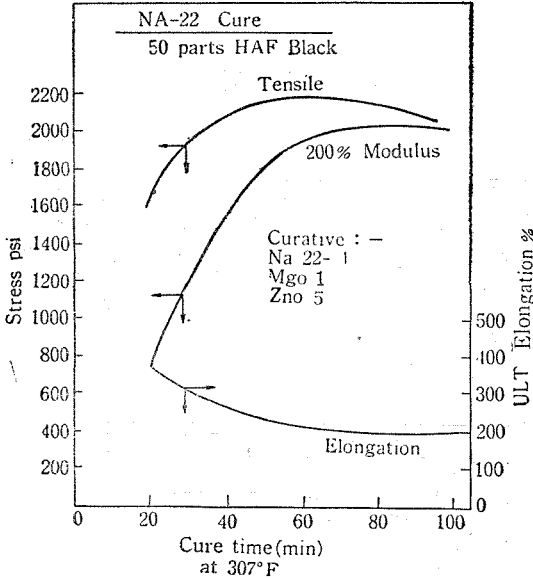
GDMA : glycol dimercaptoacetate

[그림 6]

Magnesium 혹은 기타 산화물로서 촉진 시킬경우의 가교 결합은 실온에서도 진행되는데 배합고무의 저장기간이 짧다.

NA-22(2-mercapto imidazo line, ethylene thiourea)의 가황은 primary diamine 류와 동일하지만 보다 우수한 물리적 성질을 나타내며 취급이 용이하고 scorch 형상이 적다. NA-22의 가황은 명색(明色)의 무기물 충전 배합에 특히 유용하며 탈크 충전 배합은 탁월한 내오존성을 나타낸다. 또한 Silica 충전 배합은 우수한 내수성을 갖는다.

카아본 블랙으로 충전된 배합에서 NA-22 가황은 scorch 현상이 일어나지만 Benzothiazyl disulfide 2 part를 첨가하므로써 방지할 수 있다. 최대의 내수성 제품을 위하여는 가황 촉진제로 사용된 1~2 part의 Magnesium oxide 대신에 10 part의 Litharge를 대체 사용하여야 하고 아연화는 사용하지 말아야한다.



[그림 7]

(9) Permalux cure

Permalux는 dicatechol Borate의 di-ortho-tolylguanidine 염으로서 가황속도가 빠르고 대단히 완벽한 가황이 이루어진다. 아마도 permalux의 촉진작용 요소는 Catechol(1,2-dihydroxy benzene)으로 추측된다 일반적으로 Di 및 trihydroxy aromatics도 HT 10-66 가황제로서 작용한다.

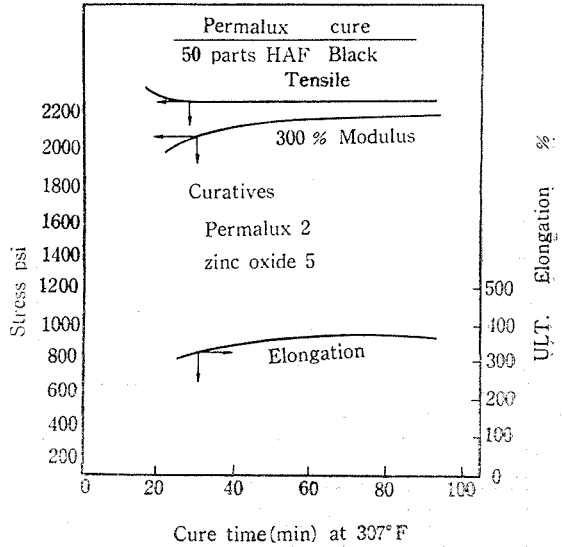
permalux cure도 scorch 현상이 대단하지만 benzothiazyl disulfide, diphenyl guanidine 혹은 di-ortho-tolylguanidine과 더불어 사용하면 scorch를 방지할 수 있으며 Magnesium oxide도 또한 약간의 scorch 방지제로서 역할한다.

permalux cure의 기본배합으로는 1 내지 2 phr의 permalux와 0 내지 2 phr의 Mgo 및 phr의 아연화를 사용하는데 비교적 낮은 인장 강도와 대단히 높은 모듈러스 및 낮은 인열 강도를 나타낸다. permalux를 사용하여 가황한 HT 10-66 고무는 특히 내유, 내수 및 수증기에 대한 내구력이 있는데 그 이유는 고도의 가교결합 때문으로 생각된다.

이미 기술한바와 같이 permalux cure의 가황 속도는 대단히 빠르다. 따라서 다음과 같은 경우에 특히

유용하게 이용되고 있다.

- (a) 높은 인장 강도를 필요로 하지않는 무기 충전제 배합 고무의 가황 경우
- (b) HT 10-66 과 기타 고무와 동시 가황의 경우
- (c) HT 10-66 고무의 얇은 고무판을 다른 종류의 고무에 접착시킬 경우



[그림 8]

(10) Resin cure

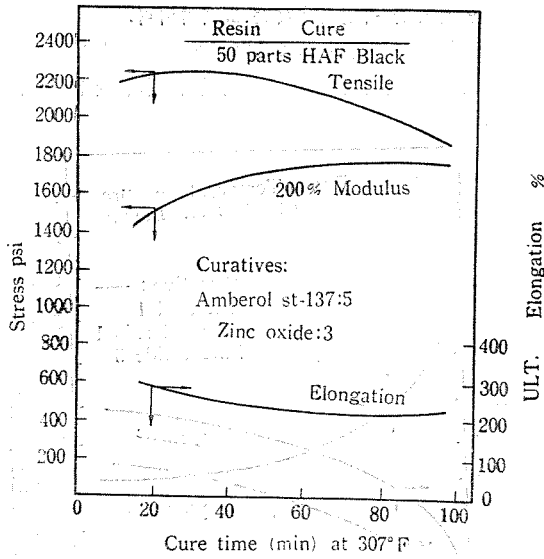
Polymethylol phenol resin 및 Brominated polymethylol resin류는 빠르고 완벽한 가황을 준다. 보통 가황 System에서는 3~6 part의 Resin과 5 part의 아연화를 첨가하는데 Brominated resin의 경우는 보다 활성이있어서 가황이 보다 빠르며 하로겐화 되지않은 Resin류에 비하여 분산이 용이하다.

Resin을 사용하여 가황한 HT 10-66의 가황 고무는 대단히 우수한 내오존성과 압축의(歪) 및 굴곡특성을 가지며 내유성도 훌륭하다. 그러나 모듈러스는 높고 신장율 및 인열강도가 낮은 성질이있으며 내열성에 있어서는 Thiuram-Thiazole cure의 경우에 비해서 떨어지고 열노화후의 신장율과 인열 강도는 대단히 낮다.

(11) Modified Resin cure

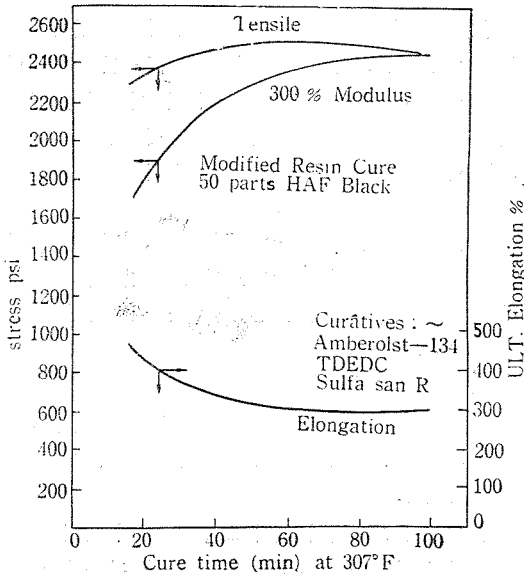
Resin cure의 인장강도 및 기타 성능을 개량하고 열노화후에 신장율 및 인열강도를 높이기 위하여 Sulfur 혹은 Sulfur-Donor cure와 결합하여 변경시킨 것이다.

근본적으로 Modified Resin cure는 tellurium diethyldithiocarbamate와 같은 유기 촉진제로서 활성화한



[그림 9]

Resin cure 인테 촉진 지연제로서 Benzothiazyl disulfide 나 Sulfasan R (morpholine disulfide, a sulfur donor) 을 포함한다. 또한 Modified Resin cure 는 전형적인 Sulfur 혹은 Sulfur-Donor cure 의 여러가지 특성에 순수한 Resin cure 의 특성이 가미된것으로 Resin cure 의 특성인 변형 및 굴곡성능과 특별히 열



[그림 10]

노화후에 높은 인장강도, 인열강도 및 절단 신장율을 갖는다.

Resin 의 함량은 원하는 물성에 따라서 1에서 6 phr 까지 가감시킬 수 있으며 최선의 굴곡성능을 위하여는 Sulfur-Donor 수정 배합이 좋다.

(12) Zinc Dithiocarbamate cure

Zinc diethyldithiocarbamate 와 Zinc oxide 를 혼용함으로써 압축

영구 의 (歪)에 현저한 내구력을 주는 빠른 가황 시스템을 형성한다.

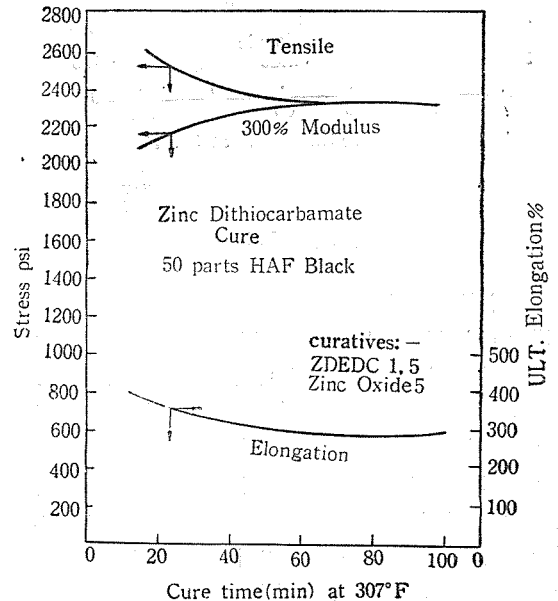
가황고무는 탁월한 굴곡특성 높은 모듈러스 및 우수한 인장성을 갖는다.

이 가황계는 내 압축 영구의 및 진동방지가 최대로 요구되는 개스켓 (gasket) 베어링패드 (bearing pad) 모터 마운트등과 같은 조형 (造型) 제품에 대하여 특히 흥미를 갖게한다.

Zinc dialkyldithiocarbamate 류는 Zinc oxide 없이도 HT 10-66 가황에 충분한 촉진력을 부여하며 충전제를 사용하지 않을 경우에는 투명한 가황고무 쉬트를 만드는데 이용될 수 있다.

(13) Quinoid cure

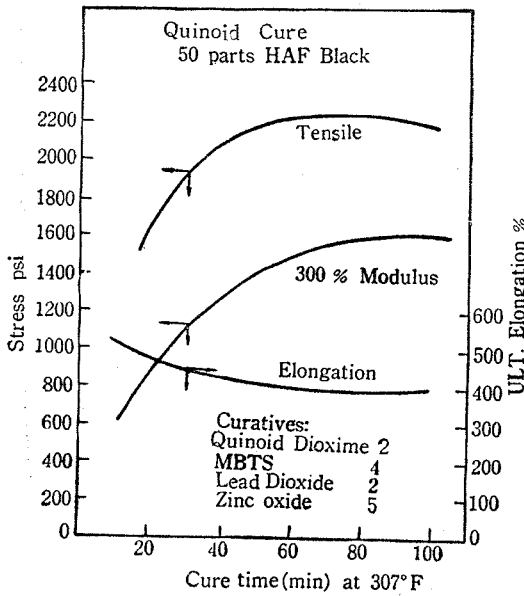
Quinone dioxime (G-M-F) 혹은 그의 유도체를 모체로하는 가황은 하로젠 원소를 포함하지 않는 Butyl 고무 특히 전기용품으로 오래동안 사용되어왔는데 물리



[그림 11]

부피는 노린다 분열과 혼란을 !!

적 성능, 내열 및 내오존성과 내수성은 훌륭하였으나 굴곡성능이 비교적 낮은편이었다. Quinoid cure에는 Lead oxide 혹은 Litharge 및 benzothiazyl disulfide 등이 산화제로서 사용되는데 이들은 dioxime을 활성 유도체 및 p-dinitroso benzene으로 산화시키며 또한 지연제로서도 작용을한다. 한편 Zinc oxide는 가황을 촉진시키지만 scorch를 일으키는 경향이 있으며 내수성을 저하시키는 결과를 가져온다. 따라서 최대의 내수성을 위하여는 Zinc oxide나 Benzothiazyl Sulfide는 적합하지 못하며 그 대신에 10 part의 litharge에 1 part의 permalux를 가하여 대체할 수 있지만 물리적 성능이나 내열성이 다소 떨어진다.



[그림 12]

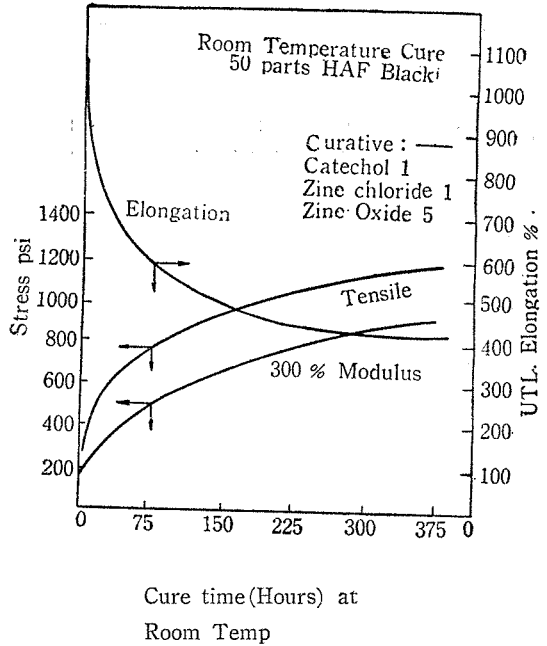
(14) Room Temperature cure

Zinc chloride 및 Stannous chloride와 같은 하로겐화 금속은 HT 10-66 고무에 대한 강력한 가황제이다. 따라서 dithiocarbamate, Thiuram 및 Thiourea와 같은 통상 사용하는 유황 함유 촉진제와 결합한 하로겐화 금속 1 part는 212°F에서 적절한 가황이 이루어질 것이며 Ethylene trithiocarbonate 및 catechol, 혹은 Zinc butyl xanthate와 같이 보다 활성을 갖는 촉진제와 결합된 하로겐화 금속은 실온(Room Temperature)에서도 가황될 수 있다.

실제로 실온에서의 가황한 일례로서 1 phr의 catechol, 1phr의 Zinc chloride 및 5 phr의 Zinc oxide를 사용한것을 들 수 있다.

Catechol은 그의 결정화하는 특성 때문에 분산이 곤란하기는 하지만 촉진작용에는 효과적이다.

catechol의 유도체인 permalux는 catechol보다 분산이 용이하고 따라서 catechol대신에 대체 사용이 가능하다.



[그림 13]

5. 가황 고무의 성질

Enjay Butyl HT 10-66 가황고무의 어떤 성질은 raw polymer 자체의 고유한 특성에 기인되는 것도있고 어떤것은 주로 배합에 포함된 충전제 및 가소제에 따르지만은 대부분은 결합의 성질 및 정도에 따라 좌우된다. 즉 이들 세가지 요소는 가황 고무의 성질에 영향을 주는것들이라고 보겠다.

전장에서 가황계의 Stress-strain 성과에대하여는 이미 기술하였으므로 본장에서는 결합 성질 과 정도에 따라서 직접적으로 영향을 받는성질에 대하여서만 기술 하려한다.

(1) Heat Resistance

HT 10-66 가황고무의 뚜렷한 특성은 물리적성능의 저하가 거의없이 고온 노출에 대하여 견딜 수 있는 능력이라 하겠다.

그림 14에서 보는바와 같이 HT 10-66 과 여타 고무의 비교적인 성능을 400°F에서 열노화 전후의 인장강도 및 신장율로 비교하였다. 이 비교시험에서 천연 고무 및 SBR 배합은 HT 10-66 고무배합 보다 초기에는 우수하였지만 최종 단계에서는 HT 10-66 고무배합이 가장 우수하였다. 또한 천연고무 Neoprene 및

SBR 고무 배합은 노화후 경화현상이 일어 나지만 반면에 HT-10-66 고무배합은 부드럽고 유연한 상태 그대로 남아있음이 발견되었다. 다음에 단순한 50-HAF Black 배합(산화 방지를 위하여 노화방지 제 2246 1

part 를 포함한것은 제외) 이 380°F 의 Oven에서 16 시간 노화시켜서 내열 정도를 비교하였는데 인장강도와 신장율의 변화를 보면 다음과 같다.

Cure	ZnO	Tiuram	Tiuram-Thiazole	Sulfur TMTDS	Dithiol	NA-22	Resin	Modified Resin	Zinc Dithio
Cure Time (min) at 307°F	30	40	40	45	40	60	40	60	60
% Retained T. S	49	29	38	28	39	54	40	43	38
E. L	79	66	61	80	136	95	69	111	93

또한 380°F 에서 48시간, 250°F 에서 4주간 그리고 각노화조건에따른 경도 변화를 비교하였는데 Resin 가

황고무는 경화 현상이 일어났지만은 여타의 경우는 변화가 없었다.

380°F 에서 48시간 노화후의 T. S 및 E. L 비교

Cure	Thiuram Thiazole	Dithiol	NA-22	Modified Resin	Zinc Dithio
% Retained TS	15	13	28	21	16
EL	55	140	105	110	97

250°F 에서 4주간 노화 후의 T. S 및 E. L 비교

Cure	Thiuram Thiazole	Dithiol	NA-22	Modif. Resin	Zinc Dithio
% Retained T. S	66	90	79	50	39
E. L	52	89	100	92	85

경도에 대한 열노화의 영향

Cure System	Zinc oxide	Thiuram	Thiuram Thiazole	Sulfur TMTDS	Dithiol	NA-22	Resin	Modif. Resin	Zinc Dithio
original shore A	60	59	62	69	65	68	68	59	60
16 hrs at 380°F	60	57	65	65	58	60	78	58	56
48 hrs at 380°F			60		53	55		58	53
4 weeks at 250°F			68		65	66		60	60

이상의 비교에서 고온 노출의 경우 T.S, E.L, 경도 및 외관을 유지 하기위하여는 Thiuram-Thiazole cure 가 적합한것으로 알려 졌으며 다음에 설명되겠지만 내열성 배합에 있어서는 Magnesium oxide 와 가스제 등이 포함되어야 한다.

Modified Resin 및 NA-22 를 이용한 가황은 인장강도의 유지는 가능하지만 Modified Resin cure 의 경우 약간 표면에 점성이 생기고 permanent set 가 증가하며 NA-22 cure 의 경우도 유연하게되는 경향이 있고 표면에 점성이 생긴다. 또한 Dithiol 과 Zinc Dithiocarbamate cure 의 경우 380°F 에서 노화시켰을때 Thiuram Thiazole, NA-22 및 Modified Resin cure 의 경우보다 내열성이 적지만은 탁월한 굴곡성능과 압축 영구의(歪)에 대한 저항성을 갖는다

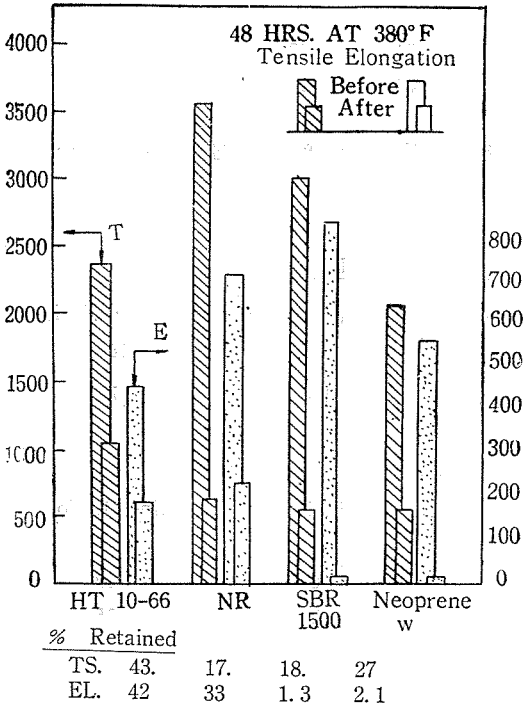
(2) 굴곡 안전성

빠른 속도로 굴곡 운동을 반복 함으로서 저하되는 가황고무의 굴곡 저항성은 Flexometer 시험(ASTMD 623-52T)으로 평가되었는데 동일한 내열성을 갖는 배합으로 시험편을 400°F 에서 16시간동안 oven 노화시킨다음 212°F 의 Flexometer 에서 30분동안 계속하였다. 이시험에서 굴곡 전후의시료의 외관은 그림 15 와 같았으며 천연고무로된 시료는 400°F 에서 열노

화 시키는 동안에 구멍이나고 swelling 현상이 일어났다.

한편 HAF-Black 단독으로 충전한 HT 10-66 배합에 대한 Flexometer 시험 결과는 다음과 같았다.

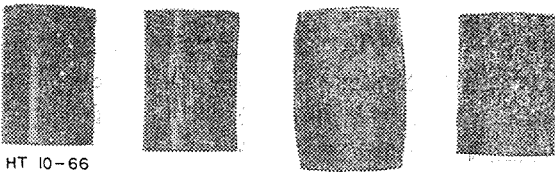
	Zinc oxide	Thiuram	Thiuram Thiazole	Sulfur TMTDS	Dithiol	NA-22	Modif Resin.	Zinc Dithio	Resin	Quinoid
Cure at 307°F (Min)	45	30	45	45	45	65	65	65	45	45
Static comp. -ression%	20	15	18	11	13	11	14	16	13	20
Appearance	porous	Good	porous	porous	Good	Good	Good	Good	Good	porous



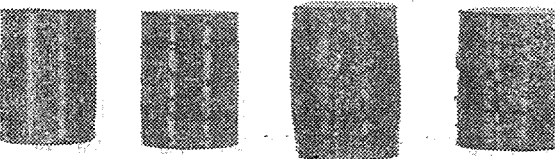
[그림 14]

즉 Thiuram Dithiol NA-22, Resin 및 Zinc dithiocarbamate의 가황 고무는 훌륭한 굴곡 성능을 가지고 있음이 판명되었다.

FLEXOMETER PELLETS AGED 16 HRS. AT 400°F.



SAME PELLETS FLEXED 30 MIN. AT 212°F.

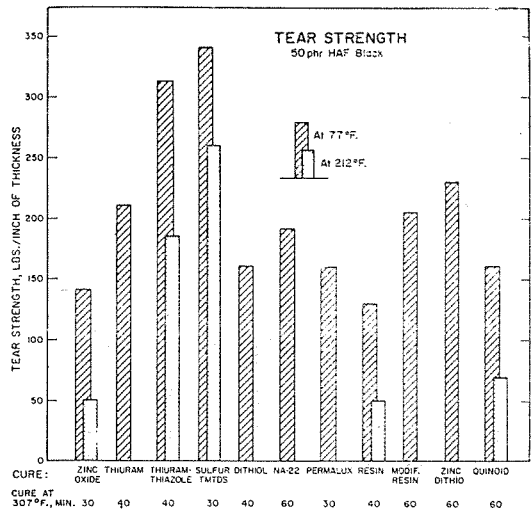


[그림 15]

(3) 인열 저항

본장에서의 인열 저항은 표준 시료(초생달형)의 절단 성장에 대한 저항으로서 일반적으로 Stress-strain 특성에 영향을 주는 인자가 인열강도에도 영향을 주며 낮은 Modulus, 높은 인장 및 신장율을 갖는 배합 고무의 인열저항이 가장 좋았다.

한편 실온 및 212°F에서 단순한 50-HAF Black 배합으로 인열 강도를 비교한 결과(그림 16참조) Thiuram-Thiazole 및 Sulfur cure는 훌륭한 인열 강도를 나타내었으며 단순한 Resin cure의 경우보다 Modified Resin cure의 경우 높은 인열 강도를 보여 주었다.



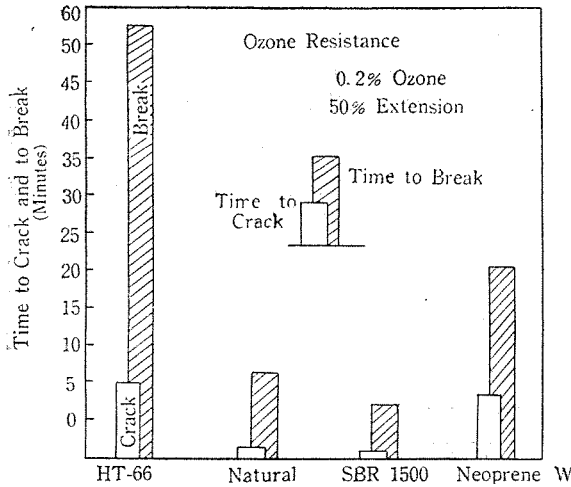
[그림 16]

(4) 내오존성

부칠고무는 일반적으로 오존에 대하여 우수한 저항성을 가지고 있다. HT 10-66도 이러한 점에서 비하로렌화 부칠고무와 동일하다.

여러가지 가황 고무의 내오존성을 비교하면 그림 17과 같다.

이들 비교 시험은 아령형 시험편을 50%신장 시키고 실온에서 0.2 용량 %의 오존을 포함하는 Bell Jar(종모양의 유리시험용기) 속에서 노출 시켜 결과를 얻었다. 여기서 균열시간은 나타난 균열을 육안으로 처음 본 시간으로 하며 HT 10-66 가황 고무의 내오존성을



[그림 17]

검토 하기위하여 다음과 같은 배합으로 비교하였다.

Butyl HT 10-66	100
SRF Black	45
Antioxidant 2249	1*
Stearic Acid	1**
Zinc oxide	5

Other curatives 本誌 1월호 표2참조

비교 * Quinoid 배합에는 Antioxidant 2246을 포함
치 않음.

** 아민 배합은 Zinc oxide 대신에 magnesium
oxide를 포함.

이시험에서 모든 가황계는 고무가 가지는 고무의 내
오존성 때문에 오존에 대한 저항이 좋았으나 특히
Amine 및 Resin cure는 예외적으로 훌륭한 내오존성
을 나타내었다.

(5) 내유성

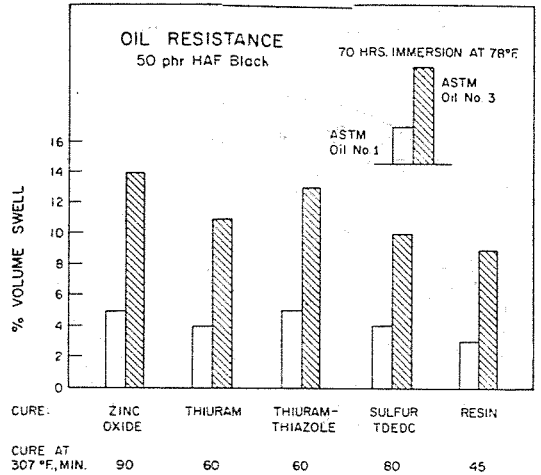
HT 10-66의 petroleum oil에 대한 내유성은 ASTM
oil 1 및 3호에 담긴 가황 고무의 체적 변화를 측정함
으로서 평가되어왔다.

ASTM 1호는 표준 파라핀계 오일로서 표준 방향족
오일인 ASTM 3호 보다 고무는 적다.

내유시험도전항과 같이 HAF-Bleak 배합으로 실은
에서 침적시험을 하였는데 그결과와 그림 18과 같
았다.

이 결과로 보아 3호 오일에 의한 체적팽창이 1 호오
일의 2배 정도 되지만 팽창 정도로 보아 어떤것도 심하

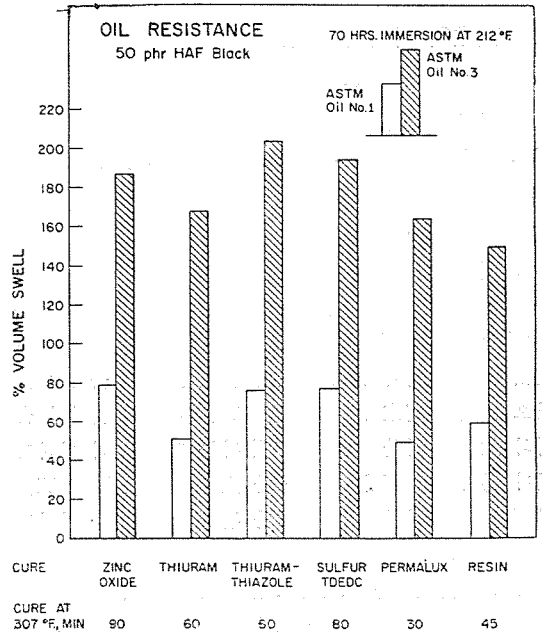
<註: 本文의 正誤表는 56페이지 參照>



[그림 18]

지는 않음으로 HT 10-66 고무를 실온에서 petroleum
oil 과 접촉하는한은 만족스러운 내유성을 줄것으로
기대 된다.

212°F에서 측정된 내유성을 참고로 그림 19에 표시
하였는데 Thiuram, permalux 및 Resin cure가 가장
우수한 내유성을 나타내므로 이를 추천하고자 한다.



[그림 19]

(계속)