

# Enjay Butyl TH 10-66 (I)

번역 : 본회 기술과

[본자료는 Enjay Chemical company에서  
제공한 배합 기술안내서에서 발췌한것임]

— 차례 —

- |   |          |   |
|---|----------|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>1. 서 론</li> <li>2. 분자 구조</li> <li>3. 특 성</li> <li>4. 가황 시스템</li> <li>5. 가황 고무의 특성</li> </ul> | <p>⊙</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>6. 다른 고무와의 혼합</li> <li>7. 배 합</li> <li>8. 가공법</li> <li>9. 용 도</li> </ul> |
|---|----------|---|

## 1. 서 론

부철 고무의 우수한 성능이 점차적으로 인정됨에 따라 용도가 다양화되고 이에 대한 지식이 널리 보급되게 되었다. 본지에서도(69년 4월호 참조) 부철 고무의 일반적인 특성에 대하여는 이미 기술 한바있지만 본장에서는 활성 염소를 포함하고 있는 Enjay Butyl HT 10-66에 대한 기술정보를 제공하려 한다.

Enjay Butyl HT 10-66은 활성염소를 포함하는 Iso-butylene-isoprene 공중합체로서 이 고무의 배합고무는 열 및 기타의 점해에 대하여 매우 안전하며 특히 고온에서의 이용에 적합하다.

이 고무의 가황은 일반적으로 Halogen 원소를 포함하고 있지 않은 Butyl 고무의 가황보다 빠르며 Halogen을 포함하고 있지 않은 Butyl 고무, 천연고무, SBR, Neoprene, 및 Nitrile 고무와 같은 다른 고무와 혼합하여 가황할 수 있다.

위에 기술한 특유한 성능의에 Enjay Butyl HT 10-66의 가황 고무는 다른 Butyl(unhalogenated)이 갖는 여러가지 성능을 보유하고 있다.

즉 내열노화성, 내산화성 및 내오존성과 굴곡 및 저온 영구 압축의(歪)에 대한 훌륭한 안전성, 우수한 인열강도, 산, 염기 및 산화성 용매에 대한 내구력 그리고 기체투과성이 낮은점 등을 들 수 있다.

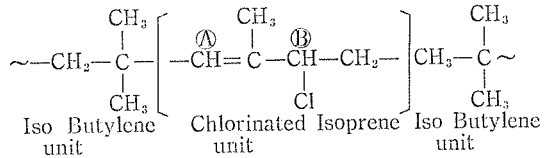
가공 특성면에 있어서도 하로겐화되지 않은 Butyl의 특성과 같으나 현저한 열에 대한 반응 및 빠른 가류속도는 HT 10-66 고무의 독특한 성능이라 하겠다.

## 2. 분자 구조

Enjay Butyl HT 10-66은 Iso-butylene-isoprene 에

염소를 첨가하여 제조된다. 고무 분자의 염소는 가황에 부가적인 기능을 제공하는데 HT 10-66분자의 활성화된 위치를 그림 1에 나타내었다.

A와 B는 활성화된 탄소 원자로서 유황가류의 경우 탄소원자 A의 이중결합에 의해서 결합되는 것으로 생각되며 아연화, 아민류 및 페놀류 등의 결합은 탄소원자 B의 Allylic Chlorine 에 의해서 결합되는 것으로 추측된다.



[그림 1]

## 3. 특 성

Enjay Butyl HT 10-66에 대한 전형적인 성능을 다음 표 1에 기술하였다. 원료고무의 색깔은 호박색이고 Aliphatic solvent 엔 사용성이다.

표 1. Butyl HT 10-66 성능

비중	0.92
색	호박색
분자량(평균절도)	350,000~400,000
Mooney 점도 (ML 8 min at 212°F)	50~60
불포화도(mole %)	1~2
염소함량 wt %	1.1~1.3
오염 방지제(butylated hydroxy toluene) wt %	0.1~0.2
칼슘 함량 ppm	300~1,000

휘발분 105°C에서 wt % 0.7이하  
 수분 함량 wt % 0.2이하

4. 가황 시스템

이제까지 Enjay Butyl HT 10-66에 대하여 연구가 발된 가황 시스템을 표 2에 요약하였다. 이 가황 시스템 각각에 대하여 가황 시간에 따른 인장강도, 신장율 및 모듈러스의 변화를 그림 2로부터 13까지 나타내었는데 이에 사용된 시험편의 기본배합은 다음과 같다.

기본 배합(307°F에서 가압가황)	
부틸고무(HT 66)	100
HAF black	50
Stearic Acid	1
Zinc Oxide	5
기타가류제	표 2참조

(1) 아연화, 마그네시아 및 스테아린산의 역할  
 부틸 고무 배합에서 유기촉진제의 활성화는 아연화의 일차적인 역할이다. 그러나 Enjay Butyl HT 10-66에 있어서 아연화는 활성 염소와의 작용에 의한 결합제로서도 작용한다.

따라서 아연화는 배합 작업시에 최종적으로 다른 가류제와 같이 첨가되어야 하는데 3~5 part의 아연화를 첨가하는 것이 보통이다.

마그네시아(MgO)는 대부분의 HT 10-66의 가황 시스템에 대하여 효과적인 Scorch 방지제로서 작용한다. 그러나 NA-22 및 Amine 가황과 같은 활성화를 위한 강산수용제(Strong Acid Acceptor)를 필요로 하는 가황에서는 촉진제로서 작용한다.

또한 MgO가 산수용제로서 작용함에 따라 내열성도 보강되고 있다. 중용의 활성도를 갖는 마그네시아를 사용할때는 1~3 part 정도가 적당하며 "Maglite D"와 같은 더욱 강력한 것은 사용량을 감소시켜야 한다.

스테아린산은 아연화와 더불어 활성 촉진제로서 일반적으로 사용되는데 부틸고무배합에서 본래의 기능은 안료의 분산과 압연 및 로우에서 작업성을 높이기 위한 가공 보조제로 작용한다. 사용량은 2 part 정도가 적당하다.

(2) 가황상태 및 프래투우가황

여기서 가황상태라함은 가교 결합밀도를 나타내며 "high state of cure" 혹은 "tight" cure는 고도로 가교된 가황 고무를 의미한다.

High extension modulus는 가황 상태를 나타내는 특성으로서 일반적으로 200 혹은 300% 모듈러스를 측정하여 배합고무의 가황 상태를 확인하는데 이용된다. 가교 밀도에 관한 더욱 간단한 확인방법으로는 순수한 Cyclohexane에 넣어 25°C로 팽윤시켰을 때의 체적을

구하는 방법이 있으나 이러한 팽윤체적의 기준이 현장 배합에서 그다지 이용되지 않고 있다(Industrial and Engineering Chemistry Vol: 40 Aug 1948, 참조).

일반적으로 HT 10-66 가황고무의 모듈러스 및 인장 곡선은 다소 급격히 증가하다가 일정한 수준을 유지한다.

이와같은 프래투우(plateau) 현상의 평평한 가황 곡선을 나타내는 경향은 HT 10-66 배합고무의 흥미있는 특성중의 하나라 하겠다.

표 2

Cure Systems for Enjay Butyl HT 10-66

Arbitrary Name	Phr	Typical Composition
Zinc Oxide Cure	5	Zinc oxide
Thiuram Cure	1	Tetramethylthiuram disulfide
	5	Zinc oxide
	2	Benzothiazyl disulfide
Thiuram-Thiazole Cure	1	Tetramethylthiuram disulfide
	5	Zinc oxide
Sulfur Cure	Sulfur-TMTDS	
	2	Sulfur
	1	Benzothiazyl disulfide
	1	Tetramethylthiuram disulfide
	5	Zinc oxide
Sulfur-TDED	Sulfur-TDED	
	2	Sulfur
	1	Tellurium diethyldithiocarbamate
Dithiol Cure	1	Morpholine disulfide
	5	Zinc oxide
Amine Cure	1.8	Glycol dimercaptoacetate
	5	Zinc oxide
NA-22 Cure	2	2-Mercaptoimidazole
	1	Magnesium oxide
Permalux Cure	5	Zinc oxide
	2	Permalux
	2	Magnesium oxide
Resin Cure	5	Zinc oxide
	5	polymethylolphenol resin
Modified Resin Cure	5	Zinc oxide
	1	Polymethylolphenol resin
	1	Morpholine disulfide
	2	Tellurium diethyldithiocarbamate

1.5 Zinc diethyldithiocarbamate

Zinc Dithiocarbamate Cure	5	Zinc oxide
Quinoid Cure	2	Quinone dioxime
	4	Benzothiazyl disulfide
	2	Lead dioxide
	5	Zinc oxide
	1	Catechol
Room Temperature Cure	1	Zinc Chloride
	5	Zinc oxide

(3) Zinc oxide cure

아연산화는 활성염소와 반응함으로써 단독으로 가황에 사용된다.

가황 Mechanism 은 다음과 같이 추측된다. 즉 아연산화는 염소와 반응하며 염화아연을 생성하며 이 염화아연은 탄소-산소를 결합시키는 이온 중합 반응이 일어나도록 루이스의 산(Lewis Acid)역할을 하는것으로 생각된다.

이밖에도 금속아연, 염화아연 및 기타 아연염 등이 HT 10-66의 가황에 촉진제로서 사용되고 있다.

아연산화의 사용량은 3 part 정도가 적당하지만 5 part 정도로 증량하며 사용하는것도 추천할만 하다. 그러나 그 이상의 증량은 가황상태 혹은 가황 속도에 아무런 변화를 주지 못한다. 일반적으로 아연화가황은 비교적 속도가 느리며 인장강도 및 모듈러스가 다른 가황시스템에서 얻을 수 있는것 보다 낮다. 따라서 가황 속도를 높이기 위하여는 5 part 정도의 송지, (wood rosin),

경화 로진(hydrogenated rosin) 혹은 경화 로진 에스테르(hydrogenated Rosin Ester) 등을 첨가하여 촉진시켜야 한다.

아연화 가황은 Allylic Chlorine 에 의한 기본적인 가황 시스템이기 때문에 매우 흥미가 있으며 유기촉진제를 사용하지 않으므로 비교적 독성이 없다.

따라서 식료품 운반용 용기에 이용되어 왔으며 Channel black 및 Silica 와 같은 산성충진제와 더불어 사용하도록 권하고 싶다.

(4) Thiuram Cure

이 가황 방법은 탄소-유황 가교를 형성하기 위하여 고무분자의 불포화탄소에 반응할 tetramethyl thiuram disulfide 를 첨가한 Zinc oxide 가황으로 가황 속도가 대단히 빠르고 Scorch 를 이르는 경향이 있다. 또한 빈틈없는 가교결합이 형성되기 때문에 비교적 낮은 신장특성을 갖고 있다. 가류곡선은 평탄하며 특히 Magnesium Oxide 같은 산 제거제가 배합물에 포함되었을 경우 훌륭한 내열성을 준다.

또한 소량의 Magnesium Oxide(0.25~0.5 part)는 Scorch 방지에 도움을 준다. 굴곡성, 압축의 (歪) 및 내오존성은 훌륭하지만 인장강도는 유황가황에서 나타내는 인장강도보다 낮고 인열강도도 낮다.

따라서 여러가지 특성에 대하여 균형을 유지하기 위하여는 1part 를, 최선의 내오존성을 위하여는 0.5 내지 1part 를 그리고 최선의 내열성을 얻기 위하여는 2 Part

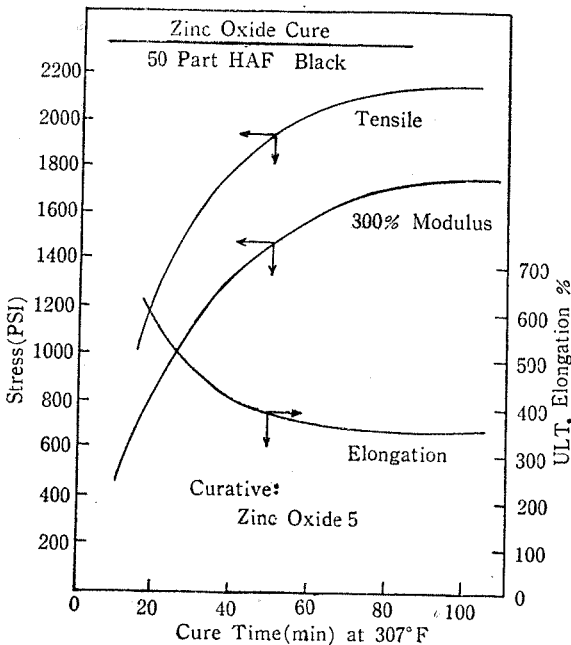


그림 2

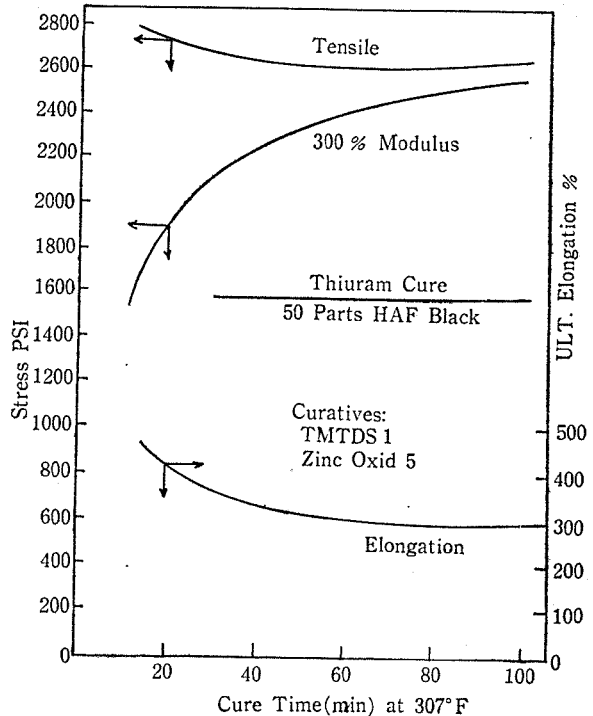


그림 3

의 Tetramethylthiuram disulfide 를 사용하는 것이 좋다고 본다.

(5) Thiuram-Thiazole cure

Thiuram cure benzothiazyl disulfide(MBTS)의 첨가는 Scorch 시간을 연장하며 신장율을 높이고 탁월한 인열강도를 나타낸다.

Thiuram thiazole cure 는 가장 융통성 있는 특성을 구비하고 있으므로 HT 10-66 배합을 사용하기 위한 기본적인 가황시스템으로 추천되고 있다.

가황속도는 Thiuram cure 의 경우보다 느리며 2 part 이상의 MgO 를 사용함으로써 가류속도는 대단히 지연된다.

내열성은 현저하지만 모듀러스는 낮고 압축의(歪) 및 굴곡성은 Thiuram cure 의 경우 보다 다소 적다.

이 가황에 편하고 싶은 배합비는 다음과 같다.

즉 1~2 parts MBTS(benzothiazyl disulfide)

1 part TMTDC(Tetramethyl thiuram disulfide)  
5 parts Zinc Oxide

0.25 parts(최소) Magnesium oxide

그런데 고무에서 장시간 노출시켰을 경우 성능 및 외관을 최대한 유지하기 위하여는 Magnesium oxide 를 1~2 parts 로 증량하여야 한다.

Benzothiazyl disulfide 대신에 2-Mercaptobenzothiazole(MBT)이 사용될 수 있지만 MBT는 더욱 작용이 강하므로 scorch 가 일어날 우려가 있기 때문에 MBT는 더욱 활성이 있는 촉진제가 요구되는 무기 촉

진 고무배합에 적당한 scorch 조절제로서 사용된다.

(6) Sulfur cure

Thiuram 혹은 Thiuram-Thiazole cure 에 유리 유향의 첨가는 가공성이 훌륭한 빠르고 적당한 가황이 이루어지게 한다. 인장강도는 다른 가황시스템에서 나타내는 것보다 높으며 Modulus도 높지만 열, 오존 및 굴곡에 대한 내구성은 다른 가황시스템보다 낮다.

일차 촉진제로서는 thiuram sulfide 보다 dithio carbamic acid의 염들이 Sulfur cure 에 이용되는테이와 같이 치환함으로써 보다 우수한 굴곡성능을 얻을 수 있다. 특히 유리유향의 일부나 전부를 morpholine disulfide(Sulfasan R)와 같은 Sulfur donor 로 대체되었을 경우에는 우수한 굴곡성능을 나타낸다.

Tellurium diethyl dithiocarbamate 는 가장 사용빈도가 많은 Carbamic acid 염으로써 Zinc oxide 를 첨가하지 않고도 HT 10-66을 가황할 수 있다. 그러나 유리 유향이나 Tellurium diethyl diethyl dithio carbamate 는 가황고무의 표면에 석출(blooming)되는 경향이 있으며 이 두가지를 혼용할 경우는 Scorch 가 일어나는 경향이 있으므로 유의하여야 한다.

Sulfur Cure 는 일반적으로 높은 인장강도와 우수한 물리적 성능이 요구될 때 그리고 보통 정도의 내열 및 내오존성만으로 충분한 경우에 추천되어 지며 다른 고무와의 혼합물을 가황하는 경우와 금속에 접촉하기 위하여 Tie-gum 시스템으로써 필요할 경우에 특히 흥미가 있다고 본다. (끝)

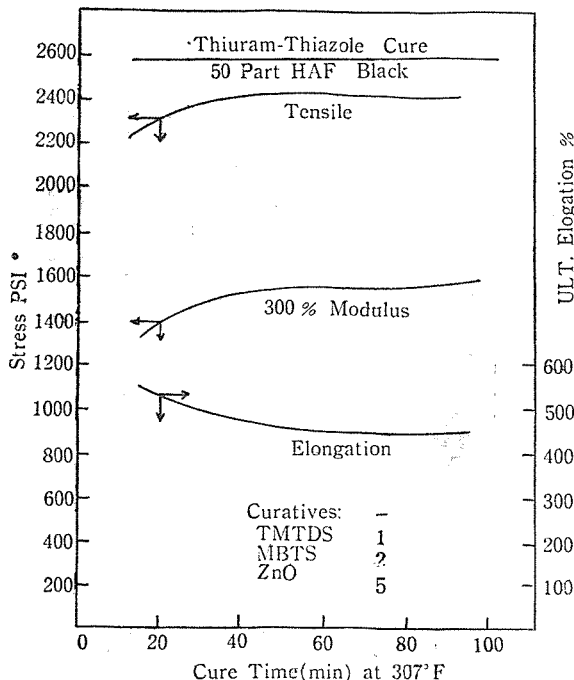


그림 4

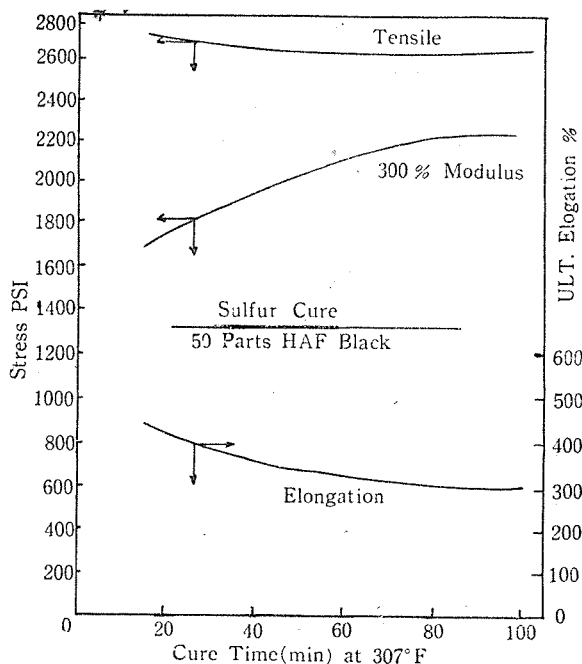


그림 5