

鹽素化 Butyl 고무의 特性

金 駿 洙*

I. 序 言

只今까지 使用했던 Butyl 고무는 isobutylene 과 少量의 isoprene 을 鹽化알미늄을 觸媒로하여 低溫에서 共重合한 合成고무로서 不飽和度가 낮고 그하기 때문에 耐老化性이나 耐化學藥品性等이 優秀하며 또 isobutylene 分子鎖의 特性에서 氣體不透過性이나 耐濕性이 좋은 等의 特色을 가지고 있다. 그러나 不飽和度가 낮기 때문에 一般的인 加黃溫度에서 加黃速度가 느릴 뿐아니라 다른 不飽和고무와의 共加黃이 어려운點等의 缺點이 있다 1950 年代에 美國에서 tubeless tire 가 開發되어前述한 butyl 고무의 缺點을 補完하면서 耐熱性이나 氣體不透過性들의 butyl 고무 본래의 特性을 잊지 않는合成고무의 開發研究가 시작되었다. 그러한 結果 開發된 것이 halogen 化 butyl 고무이다. halogen 化 butyl 고무의 plant 는 1960 年에 完成하여 鹽素化 butyl 고무 와 臭素化 butyl 고무가 製造되었으나 그中 오늘날 商業規模로 製造되고 있는 것은 鹽素化 butyl 고무 뿐이다. 따라서 여기에서는 鹽素化 butyl 고무에 對한 特性과 blend 에 關해서 略述하고자 한다.

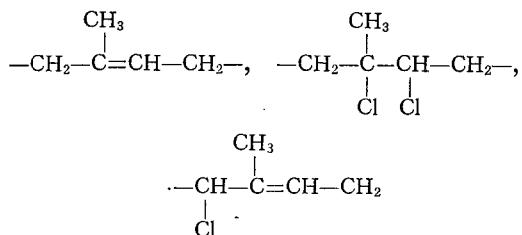
II. 一般性狀

鹽素化 butyl 고무는 isobutylene 과 少量의 isoprene 的 共重合體인 butyl 고무를 鹽素化하여 少量의 鹽素를 分子中에 導入한 合成고무로서 現在 Esso butyl HT 란 商品名으로 市販되고 있다.

鹽素化 butyl 고무는 butyl 고무의 特性인 優秀한 耐老化性, 電氣絕緣性, 耐 ozone 性, 耐摩耗性, 耐化學藥品性, 耐壓縮永久歪, 耐折曲性, 氣體不透過性等을 維持함과 同時に butyl 고무에 比해서 耐熱性과 耐候性이 뛰어나고 또 加黃速度가 빠르며 butyl 고무, 天然고무, chloroprene, SBR 等과 blend 가 可能하다는 것 等의 特徵이 있다.

鹽素化는 butyl 고무를 鹽化炭素, chloroform 或은 實質的으로 不活性인 炭化水素에 溶解하여 室溫附近에서 鹽素 gas 를 吹込하고 反應條件를 調節하므로서 鹽素含

有量을 1% 程度로 하여 製品으로 한다. 이 때 鹽素는 二重結合에 付加함과 同時に 一部는 二重結合에 隣接하는 炭素原子에도 導入되므로 鹽素化 butyl 고무中の isoprene 部分의 構造單位는 다음과 같이 된다.



한 便 黃에 依한 加黃은 二重結合의 部分에서, 그리고 亞鉛, amine, phenol 類에 依한 crosslinking 은 鹽素의 部分에서 일어나는 것으로 생각되며 鹽素化 butyl 고무는 isobutylene unit 와 isoprene unit 로 이루어지고 있는 것으로 여겨진다.

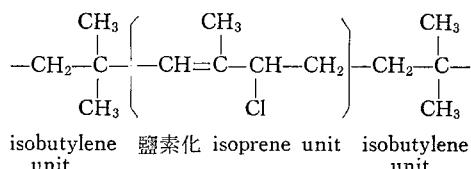


表 1. 鹽素화 Butyl 고무의 品種과 一般性狀

| 項 目 | Esso butyl HT | | |
|---|---------------|-------|-------|
| | 10-66 | 10-67 | 10-68 |
| Mooney 粘度 ML 1+8min (100°C) | 55 | 65 | |
| 1+3min (127°C) | | | 55 |
| 不 饋 和(mol%) | | 1.4 | |
| 鹽 素 含 有 量(重量%) | | 1.2 | |
| 安 定 劑(重量%) | | 0.15 | |
| 칼 솜 含 有 量(ppm) 150°C에서의 挥發分 (重量%) | 950 | 0.3 | |
| 水 分 含 有 量(重量%) | | 0.25 | |
| 灰 分(重量%) | | 0.35 | |
| 比 重 | | 0.92 | |

現在 市販되고 있는 鹽素화 butyl 고무로는 表 1에서 보는 바와 같은 3 種이 있다. 3 種의 grade 는 Mooney

* 國防科學研究所

viscosity 가 각각 다른 다른 성질은 거의同一하다. 어느 것이나 不飽和度는 1.1~1.7% 이며 老化防止剤는 非汚染性으로서 polymer 中 0.2% 以下이다.

III. 特性과 配合

鹽素화 butyl 고무는 기본적으로는 butyl 고무와 같은分子構造를 가지고 있으며 따라서 그特性도 butyl 고무가 가지고 있는 것은 거의 가지고 있다고 말할 수 있을 뿐 아니라 오히려 butyl 고무 보다 加黃速度가 빠르고 다른 加黃機構에 의한 加黃이 可能하기 때문에 butyl 고무에 없는特性를 가지고 있는 것이다.

아래에 鹽素화 butyl 고무의 特性과 이들 特性을 가장 效果的으로發揮하는데 適合한 配合에 對하여 記述하는 바이다.

1. 氣體不透過性

鹽素화 butyl 고무는 butyl 고무와 마찬가지로 空氣, 水蒸氣, 其他 氣體의 透過度가 다른 고무에 比해서 매우 낮다. 鹽素화 butyl 고무의 空氣透過度는 butyl 고무와 거의 같으며 24°C에서 SBR 의 9分의 1, 天然고무의 14分의 1이다. 24°C, 41°C 및 93°C에서 測定한 고무膜의 空氣透過量을 比較해 보면 表 2와 같다.

表 2. 고무膜의 空氣透過度의 比較

| 項 目 | Esso butyl 268 | Esso butyl HT 10-66 | High styrene* SBR | SBR 1502 | 天然 고무 |
|----------------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------|-------------|----------|
| 空氣透過量 $\Omega \times 10^3$ | | | | | |
| 24°C | 0.32 | 0.34 | 1.21 | 3.06 | 4.36 |
| 41°C | 3.3 | 3.2 | 9.6 | 18.0 | 23.7 |
| 93°C | 10.5 | 10.4 | 23.9 | 38.2 | 40.2 |
| 相對值 (41°C) | 1 | 1 | 3.0 | 5.5 | 7.0 |

基礎配合 : Polymer 100, EPC 20, MT 60, 스태아린酸 2, Tackifier 樹脂 4, Oil 10, 亞鉛華 5,

* Styrene : 43%

Butyl 고무는 이 特性을 살려서 tire 의 inner tube로서 널리 使用되고 있다. 이 特性은 tubeless tire 의 innerliner로서도 가장 適合하나 butyl 고무는 타이어의 主材料인 天然고무나 SBR 等의 高不飽和고무와 共加黃이 되지 않기 때문에 使用할 수가 없었다. 그러나 鹽素화 butyl 고무는 butyl 고무의 이러한 缺點을 補完하여 高不飽和고무와 共加黃이 됨과 同時に任意의 比率로 blending 할 수가 있다. 高不飽和고무와의 接着에 對해서는 다음 項에서 記述하였으나 充分한 接着力을 내기 위해 鹽素화 butyl 고무에 天然고무와 같은 高不飽和고무를 blending 할 必要가 있으나 또 innerliner

의 加工上 必要로 하는 greentack 및 greenstrength를 向上시키기 위해서도 天然고무를 blending 할 必要가 있다. 鹽素화 butyl 고무와 天然고무를 blending 했을 때의 混用比와 空氣透過度와의 關係는 그림 1과 같다.

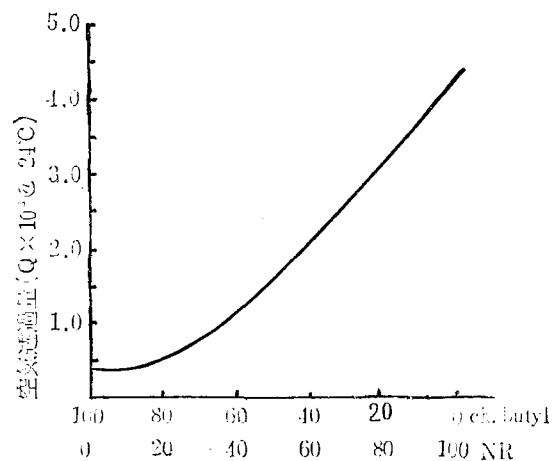


그림 1. 鹽素화 Butyl 고무/天然고무 blend의 空氣透過量.

鹽素화 butyl 고무의 比率이 70~60% 까지는 그 增加가 比較的 완만하나 天然고무가 40% 를 넘으면 거의 比例의 으로 增加한다. 따라서 天然고무의 混用比는 充分한 接着力 및 tack를 입는데 必要한 最少量으로 하는 것이 좋다. 鹽素화 butyl 고무는 空氣 뿐 아니라 水蒸氣의 透過速度도 낮다. 한便 鹽素화 butyl 고무를 天然고무나 SBR 等에 blending 하므로서 이들 고무의 水蒸氣 透過速度를 낮출 수 있다. 表 3은 38°C에서 水蒸氣 透過速度를 比較한 것이다.

表 3. 水蒸氣 透過速度의 比較

| 項 目 | 水蒸氣 透過速度 g/in ² /24h |
|-------------------------|------------------------------------|
| 鹽素화 butyl 고무 | 0.05 |
| 鹽素화 butyl 고무 50/天然고무 50 | 1.5 |
| 鹽素화 butyl 고무 50/ SBR 50 | 1.9 |
| Ethylene propylene 고무 | 2.2 |
| SBR | 6.9 |
| 天然고무 | 10.3 |

2. 高不飽和고무와의 加黃接着

鹽素화 butyl 고무와 高不飽和고무의 加黃接着을 論할 때 考慮하지 않으면 않될 것은 鹽素화 butyl 고무와 高不飽和고무와는 각각 다른 加黃機構에서 crosslink 되는 點이다. 表 4는 여러가지 고무의 單獨配合 끼리의 加黃接着力を 比較한 것이다.

表 4. 고무끼리의 加黃接着力의 比較

| Compound (Polymer 100, SRF 50, DOTG 加黃) | 180° Peel 試驗 (24°C) | |
|---|------------------------|---------|
| | 接着力 kg/2.5 cm | 破壞 type |
| 天然고무와 SBR | 68.5 | 고무破壞 |
| 天然고무와 Polybutadiene | 45.6 | 고무破壞 |
| SBR 와 Polybutadiene | 54.8 | 고무破壞 |
| 鹽素化 butyl 고무와 高不飽和 고무 | 2.5~22.5 | 界面破壞 |

다른 고무끼리의 경우에 比하여 鹽素化 butyl 고무와 高不飽和고무의 接着力은 매우 낮고 破壞도 界面에서 일어나고 있다. 이는 高不飽和고무끼리는 界面에서 共加黃되고 있는 것에 比해서 鹽素化 butyl 고무와 高不飽和고무의 경우는 각각의 加黃機構가 다르기 때문에 界面에서 共加黃이 되지 않는 때문이라고 여겨진다. 따라서 鹽素化 butyl 고무와 高不飽和고무를 加黃接着할 때 界面에서 crosslinking 을 이루하기 위하여 鹽素化 butyl 고무配合에 高不飽和고무를 blending 하지 않으면 안된다. 接着力은 接着率 高不飽和고무 compound 의 配合, 特히 그 polymer 組成 및 鹽素化 butyl 고무 compound 에 blending 한 高不飽和고무의 種類 및 混用比 그 加黃系, 充填劑의 type 과 그 配合量等에 따라 左右된다. 高不飽和고무와의 加黃接着이 가장 重要的用途는 innerliner, side wall 等 타이어에 使用되는 것이다. 타이어 基材로서 가장 많이 사용되는 고무는 天然고무와 SBR 이지만 그 混用比에 따라서 鹽素化 butyl 고무 compound 와의 加黃接着力은 左右된다. 그림 2 및 그림 3 은兩者를 guanidine 加黃 (DOTG 1.5,

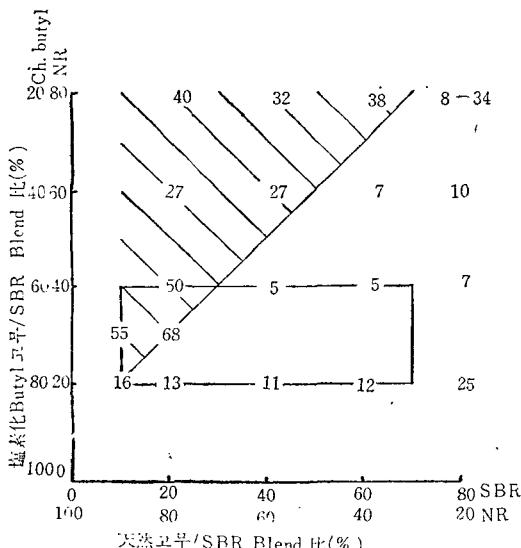


그림 2. 鹽素化 Butyl 고무와 高不飽和고무와의 接着一天然고무의 blend.

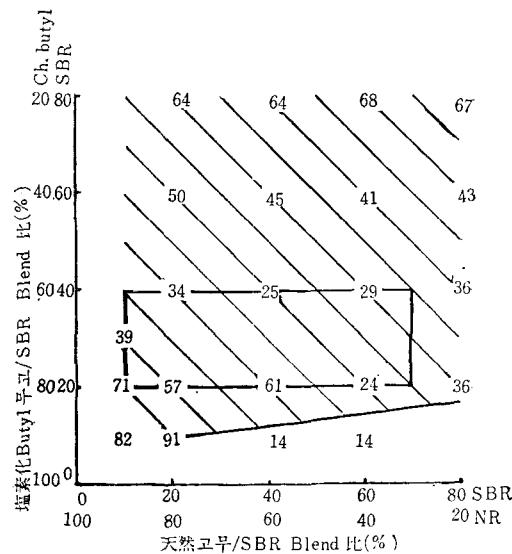


그림 3. 鹽素化 Butyl 고무와 高不飽和고무와의 接着-SBR blend.

황 2.0, 亞鉛華 5.0) 했을 때에 그 影響을 나타낸 것이다.

試驗은 室溫에서 180 peel 에 依한 것이다. 그림中 斜線部分은 一部 또는 全面的인 고무破壞를 나타낸 것이고 其他部分은 界面破壞를 나타낸 것이다. 數字는 各 blend 比 끼리에 있어서의 接着力 (kg/2.5cm)을 나타낸 것이다. 또 4 角으로 둘른 부분은 tire innerliner로서의 實用 blend 比의 領域을 나타낸 것이다. 滿足 할 만한 接着狀態로서는 接着力이 높음과同時に 破壞가 界面에서 일어나지 않고 고무부에서 일어나는 것이 要望된다. 鹽素化 butyl 고무 compound 에 天然고무를 blending 했을 때 高不飽和고무 compound 中의 天然고무의 比率이 減少하면 鹽素化 butyl 고무 compound 中의 天然고무의 比率을 增加시키지 않으면 充分한 接着을 얻기 어렵다. 이는 guanidine 加黃의 경우 SBR의 加黃速度가 天然고무의 加黃速度에 比하여 현저하게 느리기 때문에 界面에서의 crosslinking 이兩者的 天然고무들 만이 일어나고 鹽素化 butyl 고무 compound 中의 天然고무와 高不飽和고무 compound 中의 crosslinking 은 일어나지 않는 것으로 여겨진다. 鹽素化 butyl 고무 compound 中에 SBR을 blending 했을 때는兩者에 含有된 SBR 끼리에 依한 界面에서의 crosslinking에 依하여 높은 接着力을 얻을 수 있다. 이와 같이 配合에 따라서는 SBR을 blending 한 것이 優秀한 接着力을 얻을 수 있으므로 鹽素化 butyl 고무/天然고무 compound 的 接着力을 높이기 위하여 一部分 SBR을 併用하는 것이 하나의 方法이다.

그림 4~그림 8 은 高不飽和고무 compound 를 sulfenamide 加黃 (santocure 1.2, TT 0.1, sulfur 2.0) 를
때의 data 를 나타낸 것이다. sulfenamide 加黃에 依한
天然고무와 SBR 의 加黃速度는 거의 비슷하고, 이 加
黃系는 兩者 的 blending에 利用되고 있다. 鹽素化
butyl 고무 配合은 다음 5 種의 加黃 system 을 比較한
것이다.

| | | |
|-----------------------|-----------|-------|
| 1) Guanidine 加黃 | 亞鉛華 | 5 phr |
| | DOTG | 1.5 |
| | Sulfur | 2 |
| 2) Vultack 加黃 | ZnO | 5 |
| | DM | 1 |
| | Vultack | 0.8 |
| 3) Thio urea 加黃 | ZnO | 5 |
| | EUR | 2 |
| | Sulfur | 0.5 |
| 4) Sulfenamide 加黃 | ZnO | 5 |
| | Santocure | 1.2 |
| | TT | 0.1 |
| | Sulfur | 2 |
| 5) Thiuram thiazol 加黃 | ZnO | 5 |
| | DM | 0.8 |
| | TT | 0.8 |

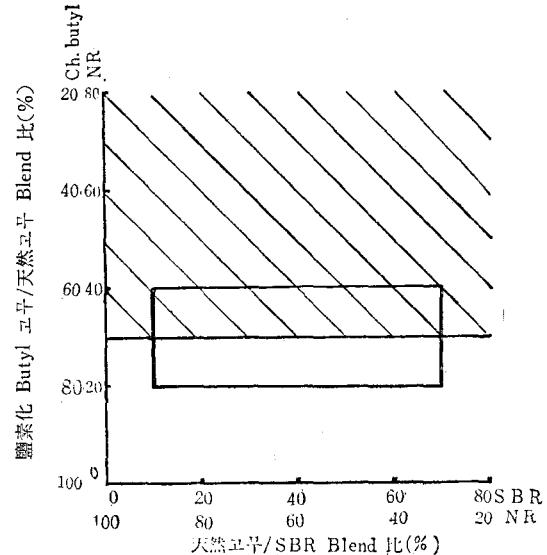


그림 5. 鹽素化 Butyl 고무와 高不飽和고무의 接着—Vultack 加黃.

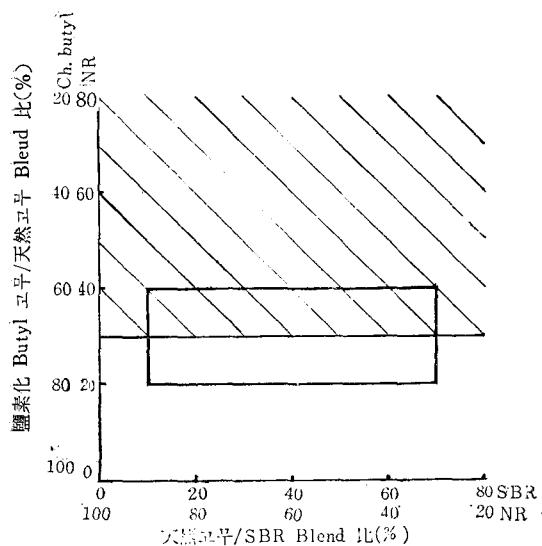


그림 4. 鹽素化 Butyl 고무와 高不飽和 고무의 接着—Guanidine 加黃

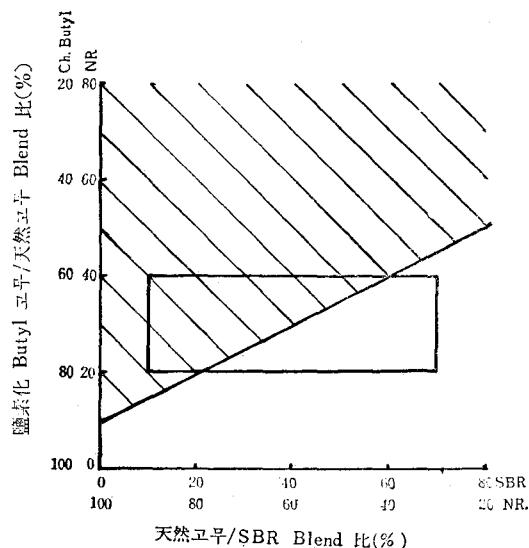


그림 6. 鹽素化 Butyl 고무와 高不飽和고무의 接着—Thio urea 加黃.

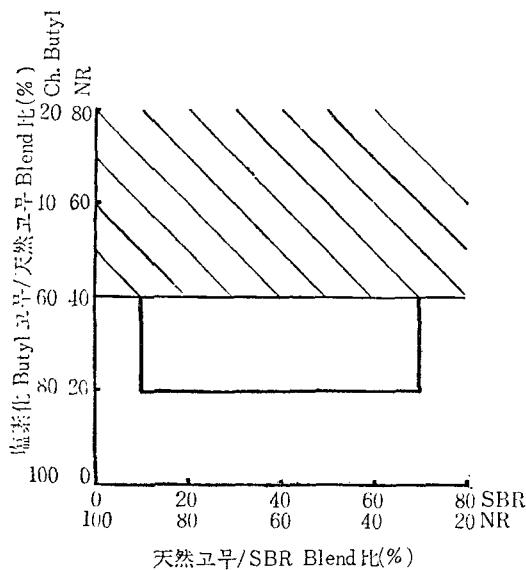


그림 7. 鹽素化 Butyl 고무와 高不飽和고무와의 接着—Sulfenamide 加黃。

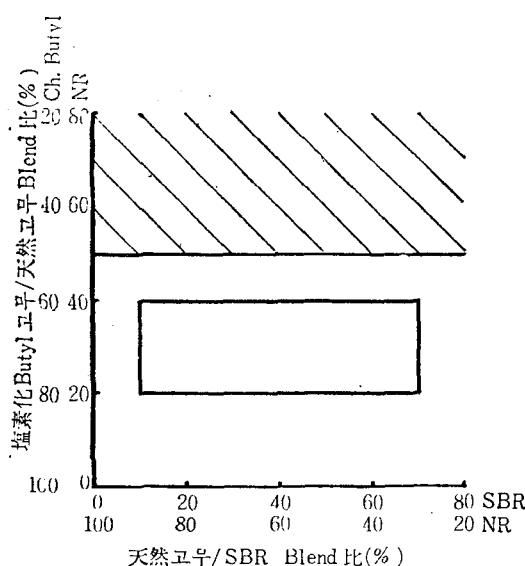


그림 8. 鹽素화 Butyl 고무와 高不飽和고무와의 接着—Thiuramthiazole 加黃。

이들 그림에서는 接着力이나 破壞 type 共히 좋은 結果를 내는 領域을 斜線으로 나타냈다. 高不飽和고무配合을 sulfenamide 加黃 했을 때는 鹽素化 butyl compound 를 thio urea 加黃 했을 때를 除外하고 그 接着力은 高不飽和고무中の NR/SBR blend 比에 關係없는 結果가 얻어지고 있다. guanidine 加黃 및 vultack 加黃에서는 鹽素化 butyl compound 中의 天然고무의 blend 比가 30% 以上이면 좋은 接着力을 얻을 수 있으나 sulfenamide 加黃 및 thiuram thiazole 加黃에서는 天然고무를 보다 많이 blending 하지 않으면 안된다.

鹽素化 butyl 고무와 高不飽和고무의 接着에 影響을 미치는 factor로서 다음에는 carbon black 的 type 및 配合量을 들 수 있다. 表 5는 carbon black 的 type 및 配合量에 依한 加黃 接着力의 영향을 나타낸 것이다.

表 5. Carbon Black 的 種類와 配合量에 따른
加黃接着力의 比較

| Carbon Black | | 接着力 | | M100 (kg/cm ²) |
|--------------|--------------|---------------|---------|-------------------------------|
| Type | 配合量 (phr) | kg/ 2.5 cm | 破壞 type | |
| SRF | 52.5 | 23—63 | 고 무 部 | 40 |
| GPF | 52.5 | 21—36 | 界面—고무部 | 44 |
| MT | 140 | 19 | 고 무 部 | 49 |
| HAF | 52.5 | 18 | 界 面 | 51 |
| LS-HAF | 52.5 | 19 | 界面—고무部 | 62 |
| MT | 171 | 27 | 고 무 部 | 64 |

鹽素화 butyl 고무 配合은 鹽素화 butyl 고무／天然고무 70/30 의 blending 으로 guanidine 加黃하고, 高不飽和고무 配合은 NR/SBR 60/40 의 blending 을 sulfen amide 加黃한 것이다. 接着力은 室溫에서 180° peel 試驗에 依한 結果이다. 表에서 보는 바와 같이 補強性이 큰 carbon black 보다도 SRF carbon 이나 MT carbon 과 같은 補強性이 낮은 carbon black 이 좋은 接着力을 나타낸다. 또 같은 HAF carbon 도 structure 가 낮은 LS-HAF 가 좋은 結果를 나타낸다. MT carbon 을 많이 配合하는 것도 接着을 向上시키는 役割을 한다. 이들 영향은 表의 引張應力의 値에서 보는 바와 같이 引張應力과 꼭 相關되는 것은 아니다.

補強性이 없는 白色充填劑도 MT carbon 과 마찬가지로 接着力을 向上시킨다. 白色充填劑도 補強性이 있는 것은 接着에는 좋지 않다.

其他 酸化마그네슘은 鹽素화 butyl 고무의 効果의 scorch retarder 로서 使用되지만 多量으로 使用하면 接着力을 低下하므로 그 配合量에 注意할 必要가 있다. oil 은 接着力에 미치는 영향이 별로 없고 適當量의 oil 은 오히려 接着을 向上시키는 일이 있다.

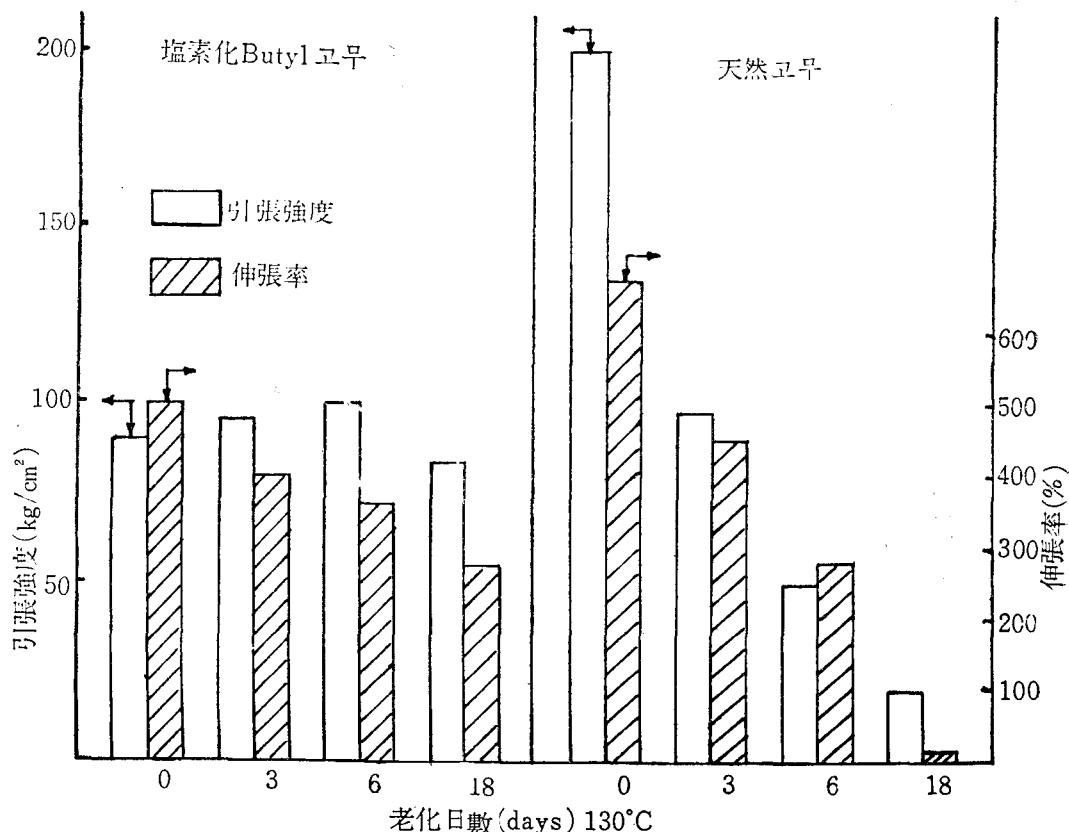


그림 9. 鹽素화 Butyl 고무와 天然고무의 耐熱性에 對한 比較

3. 耐熱性

鹽素화 butyl 고무의 特性의 하나로서 耐熱성이 優秀한 것을 들 수 있다. 그림 9는 carbon black 60 phr配合物을 thiuram thiazol 加黃한 鹽素화 butyl 고무와 sulfur 加黃한 天然고무를 130°C에서 加熱老化 시킨後의 物性變化를 나타낸 것이다. 加黃은 양쪽 다 140°C

에서 60分 한 것이며 鹽素화 butyl 고무는 130°C에서 18日間 老化後에도 引張強度가 老化前의 90% 를, 伸張率은 45% 를 維持하고 있으나 天然고무는 같은 條件에서 热老化 한 後는 硬化해 버려서 引張強度는 겨우 9% 를 維持할 뿐이다.

鹽素화 butyl 고무의 耐熱性은 crosslinking의 type이나 加黃 system에 따라서 左右된다.

表 6. 加黃 System에 따른 耐熱性의 比較

| 加 黃 System | 亞 鉛 華 | Thiuram | Thiuram-thiazole | 黃 | NA-22 | 樹 脂 | EZ |
|-----------------|-------|---------|------------------|----|-------|-----|----|
| 加 黃 時 間 (153°C) | 30 | 40 | 40 | 45 | 60 | 40 | 60 |
| 殘留率(%) : 引張強度 | 49 | 29 | 39 | 28 | 54 | 40 | 38 |
| 伸 張 率 | 79 | 66 | 61 | 80 | 95 | 69 | 93 |

表 6은 HAF black 50 phr을 配合한 試料의 加黃 system에 依한 耐熱性을 比較한 것이다. 老化條件은 193°C에서 16時間 老化시킨 것이다.

一般的으로 耐熱用 配合으로서는 亞鉛華加黃, NA-22 加黃 및 樹脂加黃이 좋은 結果를 나타낸다. 樹脂

加黃은 表 7에서 보는 바와 같이 scorch가 빠르고 伸張率이 적으나 老化後에 引張強度의 殘留率이 좋다. 亞鉛華加黃에 스태아르酸의 配合量을 增加시키면 樹脂加黃과 마찬가지 結果가 얻어진다.

表 7. 亞鉛華 加黃斗 樹脂加黃의 耐熱性의 比較

| 加 黃 System | 스 테 아 릴 酸 亞 鉛 華 臭 素 化 樹 脂 | 1 5.0 — | 1 5.0 4.0 | 1 5.0 — |
|--|---|------------------------|-----------------------|------------------------|
| 老 化 前 的 物 性 165°C×12min 加 黃 | 硬 度 (shore A) 300% 引張應力 (kg/cm ²) 引張強度 (kg/cm ²) 伸 張 率 (%) | 49 60 110 520 | 60 — 106 280 | 50 64 114 570 |
| 老 化 後 的 物 性 170°C×24 hr (air) +138°C×24hr(steam) | 硬 度 (shore A) 300% 引張應力 (kg/cm ²) 引張強度 (kg/cm ²) 伸 張 率 (%) | 51 — 52 260 | 57 — 77 290 | 49 66 82 300 |
| Mooney scorch MS (127°C) | 5 pt. 上昇時間 (t ₅ min) | 20 | 10 | 13 |

配合 : Eso butyl HT 10-66 100, FEF 20, SRF 40, oil 10

Carbon black 配合은 白色配合 보다 耐熱性이 좋다. carbon black 中에서는 furnace black 이 좋고 補強性이 큰 carbon black 일 수록 耐熱性은 좋아진다. 表 8 은 亞鉛華 加黃에서 carbon black 의 type에 依한 耐熱

性을 比較한 것이다.

其他 非加黃形의 alkyl phenol 樹脂를 加하면 高溫度 條件에서의 熱老化後의 硬度와 引張強度의 變化를 着け한다. 다만 이 때 伸張率의 殘留率은 反對로 低下되

表 8. Carbon Black 의 Type에 依한 耐熱性의 比較

| 項 目 | SAF | ISAF | EPC | LS-HAF | FEF | GPF | SRF | MT | |
|---|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 老 化 前 的 物 性 165°C×30min 加 黃 | 硬 度 (shore A) 300% 引張應力 (kg/cm ²) 引張強度 (kg/cm ²) 伸 張 率 (%) | 61 88 143 430 | 61 82 135 430 | 56 53 110 470 | 56 61 116 520 | 53 43 121 530 | 45 38 100 630 | 43 38 99 670 | 37 17 90 910 |
| 老 化 後 的 物 性 170°C×24 hr (air) +138°C×24hr (steam) | 硬 度 (shore A) 300% 引張應力 (kg/cm ²) 引張強度 (kg/cm ²) 伸 張 率 (%) | 65 92 96 320 | 63 89 92 310 | 59 54 62 360 | 57 71 90 370 | 54 62 71 370 | 48 37 48 440 | 42 25 33 420 | 軟 化 |

配合 : Eso butyl HT 10-66 100, Carbon black 45, Oil 5, Stearic acid 1, Zinc oxide 10.

므로 引張強度와 伸張率中 어느 쪽의 殘留率이 보다 重要하나에 따라서 考慮하지 않으면 안된다.

없다.

鹽素化 butyl 고무를 天然고무에 blending 하므로서 그 屈曲龜裂을 改良할 수 있다. 이 特性은 타이어의 side wall에서 特히 重要하다.

表 9는 side wall 配合에서 鹽素化 butyl 고무의 blending 効果를 나타낸 것이다. 試驗은 Demattia 屈曲試驗機에서 ASTM die A에 依한 試料로 70°C에서 100~150%의 반복 張力を 加하여 균열이 생길때 까지의 시간을 측정한 것이다.

天然고무에 30%의 鹽素化 butyl 고무를 blending 하므로서 neoprene 을 blending 했을 때 보다 10倍의 耐屈曲 龜裂特性을 얻을 수 있다.

4. 耐屈曲性

鹽素化 butyl 고무는 耐熱性이 좋을 뿐 아니라 Goodrich flexometer에 依한 屈曲試驗에서도 다른 고무와 同等以上의 結果를 나타낸다. 다만 鹽素化 butyl 고무는 hysteresis 가 크기 때문에 ΔT 는 크다. 加黃系로서는 thiuram 加黃, NA-22 加黃, 樹脂加黃, EZ 加黃이 좋고 permanent set, dynamic drift 共히 적은 값이 얻어진다. 이와 反對로 亞鉛華加黃, thiuram thiazol 加黃, sulfur 加黃等에서는 별로 좋은 結果를 얻을 수가

表 9. 鹽素化 Butyl 고무 Blend 의 屈曲龜裂에의
效果

| | | | | |
|-------------------------------------|-----|------|------|----|
| Esso Butyl HT 10-66 | 30 | 50 | 70 | — |
| 天 然 고 무 | 70 | 50 | 30 | 50 |
| Neoprene W | — | — | — | 50 |
| 屈曲龜裂까지의 時間 (70°C × 10~15% 变形 屈曲) | 235 | 450+ | 450+ | 24 |

配合 : 鹽素化 butyl 고무 / 天然고무 - Polymer 100,
MT 60, LS-HAF 20, Oil 10, Wax 3,
Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Vultack No.5
1, DOTG 1.5, 加黃劑 R 0.5.
天然고무 / Neoprene - Polymer 100, MT 60,
LS-HAF 20, Oil 10, Wax 3, Neozone A 1.
Stearic acid 0.5, Zinc oxide 5, Sulfur 1.0
Maglite D 2, DOTG 0.75, 促進劑 TT
0.75

5. 耐 Ozone 性

鹽素화 butyl 고무의 耐 ozone 性은 butyl 고무와 같아서 NR, SBR, CR 보다 뛰어나고 EPM, EPDM 보다는 떨어진다. 加黃 system 을 달리하는 것은 耐 ozone 性에 있어서도 그 영향은 크다. 그림 10은 鹽素화 butyl 고무의 加黃에 의한 耐 ozone 性을 比較한 것이다. ozone 試驗은 0.2% ozone 濃度, 50% 伸張에서 한 것이다.

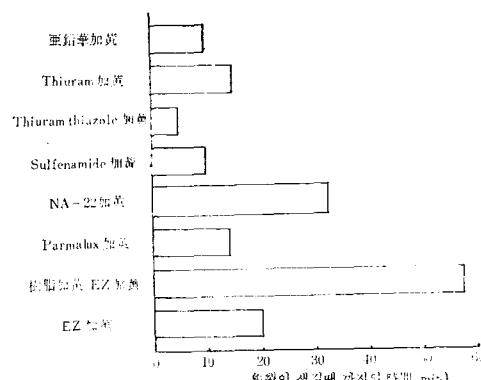


그림 10. 加黃系에 依한 耐 Ozone 性의 比較 (0.2% ozone, 50% 伸張)

配合은 Esso butyl HT 10-66 100, SRF 45, 老化防
止劑 1, stearic acid 1로서 加黃系는 다음과 같다.

- 1) 亞鉛華加黃 ZnO 5.0 phr
- 2) Thiuram 加黃 ZnO 5.0
促進劑 TT 1.0
- 3) Thiuram thiazol 加黃 ZnO 5.0
促進劑 TT 1.0

| | |
|--------------------|-----|
| 促進劑 DM | 2.0 |
| 4) 黃-TDEDC 加黃 ZnO | 5.0 |
| Sulfur | 2.0 |
| 加黃剤 R | 1.0 |
| 促進剤 TL | 1.0 |
| 5) NA-22 加黃 MgO | 1.0 |
| ZnO | 5.0 |
| NA-22 | 2.0 |
| 6) Parmalux 加黃 MgO | 2.0 |
| ZnO | 5.0 |
| Parmalux | 2.0 |
| 7) 樹脂加黃 ZnO | 5.0 |
| Alkyl phenol 樹脂 | 5.0 |
| 8) EZ 加黃 ZnO | 5.0 |
| 促進剤 EZ | 1.5 |

樹脂加黃 및 NA-22에 依한 加黃이 耐 ozone 性에는 가장 좋은 結果를 나타낸다. amine 系의 加黃은 NA-22의 外에 EUR에 依한 加黃도 耐 ozone 性이 매우 좋다.

充填劑는 配合量을 增加시킴에 따라 耐 ozone 性을低下시킨다. carbon black의 type으로서는 furnace 및 thermal black이 比較的 좋다. carbon black의 type과 配合差에 依한 耐 ozone 性을 比較하면 表 10과 같다. 加黃系는 다음의 thiuram thiazol 加黃을 한 것이다.

ZnO 5.0 phr
TT 1.0
DM 1.0

白色充填劑에 依한 配合은一般的으로 carbon black 配合 보다 耐 ozone 性이 좋다. process oil의 配合量

表 10. Carbon Black의 Type 및 配合量에 依한
耐 Ozone 性의 比較

| 配 合 量 (phr) | Cracking 이 생길 때 까지의 時間 (min) | | |
|-------------|---------------------------------|----|-----|
| | 45 | 90 | 130 |
| HAF | 6.5 | 3 | — |
| SAF | 10 | 3 | — |
| FEF | 12 | 5 | — |
| SRF | 5 | 3 | 2 |
| MPC | 1 | 1 | — |
| FT | 10 | 5 | 5 |

* 0.2% Ozone, 50% 伸張

을增加시키면 耐 ozone 性은 低下한다. 特히 aromatic oil은 耐 ozone 性에 좋지 않다. wax의 添加는 耐 ozone 性을向上시키는데 가장 效果的이다. nickel 系의 耐 ozone 性向上剤도 마찬가지로 效果가 있다. 아

며한 配合에 있어서나 優秀한 耐 ozone 性을 얻기 위해서는 最適 加黃狀態로 하는 것이 重要하다. 加黃이 모자라거나 너무 되어도 耐 ozone 性은 떨어진다. 다만若干의 非加黃은 오히려 耐 ozone 性을 向上시키는 수도 있다.

鹽素化 butyl 고무를 天然고무 等에 blending 하므로서 耐 ozone 性을 向上시킬 수 있다. 表 11은 그效果를 나타낸 것이다. 配合은 表 9에서 使用한 것과 같다.

表 11. 鹽素化 Butyl 고무 Blend의 耐 Ozone 性에의 效果

| | | | | |
|--|----|-----|-------|-----|
| Esso Butyl HT 10-66 | 30 | 50 | 70 | — |
| 天 然 고 무 | 70 | 50 | 30 | 50 |
| Neoprene W | — | — | — | 50 |
| 龜裂이 생길 때까지의 時間(hr) 50% Ozone, 20%伸張, 38°C | 7 | 480 | 500以上 | 480 |

6. 圧縮永久歪

壓縮永久歪가 낮은 것을 얻기 위해서는 最適加黃狀態가 되도록 注意해야 하며 加黃 system 的 選擇도 좋은 壓縮永久歪를 얻기 위해서는 重要한 것이다. 그림 11은 加黃 system에 依한 壓縮永久歪를 比較한 것이다. 配合은 그림 10의 試驗에 使用한 것과 같은 것을 使用하였다.

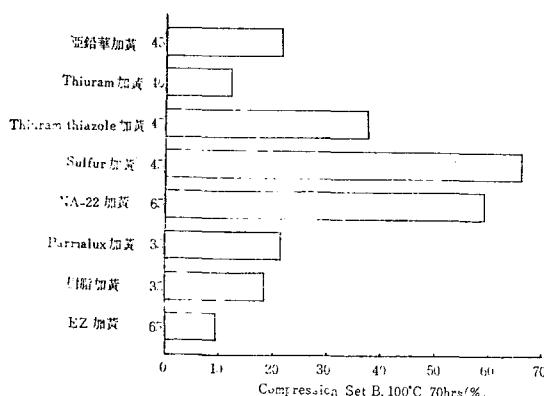


그림 11. 加黃系에 依한 Compression Set 의 比較

Thiuram 加黃, 樹脂加黃 및 EZ 加黃이 圧縮永久歪에는 좋은 結果를 나타낸다. 特히 EZ 加黃은 100°C에서 70時間의 圧縮永久歪가 10% 以下의 값을 얻을 수 있다. 다만 EZ 加黃은 open steam에 依한 加黃에서는 均一한 加黃이 되지 않으므로 注意를 要한다. carbon black 配合은一般的으로 白色充填劑配合 보다 圧縮永久歪가 좋다. carbon black의 type으로서는 furnace black이 좋은 結果를 나타낸다. 白色充填劑配合의

壓縮永久歪는 크지만 silica 配合으로서 NA-22에 依한 加黃에 依해서 100°C에서 70時間의 圧縮永久歪 50% 以下의 配合을 얻을 수 있다.

7. 耐藥品性

鹽素化 butyl 고무는 石油系溶劑나 鎌油에 對해서는 膨潤하기 때문에 이들 油類와 繼續的으로 接觸하는 用途에는 使用할 수 없다. 그러나 parmalux 加黃과 같은 tight하게 加黃하는 加黃 system을 使用하면 繼續的接觸에 對해서는 鎌油類에 依해서 別로 膨潤되지 않고充分히 使用할 수 있다. 但便 ester, ether, keton等의 極性인 溶劑나 動物油等에 對한 抵抗性은一般的으로 매우 좋다. 加黃 system으로서는 thiuram, S.T.L, 樹脂加黃等이 좋다. 鹽素化 butyl 고무는 酸, 알카리等의 化學藥品에 對해서는 매우 强하다. 配合上 特히 注意할 것은 없으나 Silica, 碳酸钙等의 使用은 피하는 것이 좋다. 表 12는 鹽素化 butyl 고무의 化學藥品이나 溶劑等에 對한 膨潤度의 data를 나타낸 것이다.

表 12. 耐藥品性

| 24°C×12 hr 浸漬 | 容積變化(%) | 表面狀態 |
|------------------------|---------|------|
| 蒸溜水 | 3 | 變化無 |
| 10% 鹽酸 | 2 | " |
| 10% 苛性 소다 | 0.8 | " |
| 25% 過만강酸加里 | 7 | 若干脆化 |
| 25% 鹽化나트륨 | 0.3 | 變化無 |
| Ethyl alcohol | 3 | 若干粘着 |
| Benzaldehyde | 45 | 變化無 |
| 1,1-Dimethyl hydrazine | 14 | " |
| Aniline | 8 | 粘着 |
| Diocetyl phthalate | 13 | 若干粘着 |
| Ethyl ether | 70 | 變化無 |
| Hexane | 110 | 若干粘着 |
| Toluene | 128 | " |
| Per chlore ethylene | 220 | " |
| MEK | 14 | 變化無 |
| 中性洗剤(1%) | 4 | 若干粘着 |
| 나이드 | 20 | " |
| ASTM No.1 oil | 53 | " |
| ASTM No.3 oil | 153 | 變化無 |
| Gasoline | 155 | 若干粘着 |
| 스카이드 토루 500 A | 5 | " |

配合: Esso Butyl HT 10-66 100, MPC 20, SRF 50, Oil 5, 老化防止剤 2246 1, Maglite K 1, Zinc Oxide 5, Sulfur 1.25

N. 다른 고무와의 Blend

Butyl 고무의 缺點은 다른 고무와 blending 이 곤남

하였으나 鹽素化 butyl 고무는 butyl 고무에 aryl 基의 鹽素를 導入하므로서 極性基를 갖도록 합과同時に 여러가지 加黃 system 을 可能케 하기 때문에 butyl 고무나 EPDM 은 말할 것도 없거니와 天然고무를 위시하여 다른 高不飽和고무와任意의 比率로 blending 할 수 있다. 鹽素화 butyl 고무와 다른 고무를 blending 하는 目的是 ① 鹽素화 butyl 고무에 다른 고무를 blending 하므로서 鹽素화 butyl 고무 (butyl 고무)의 性質을改良하는 것과 ② 다른 고무에 鹽素화 butyl 고무를 blending 하므로서 鹽素화 butyl 고무 (butyl 고무)의 特性을附與하기 위한 것이다.

다른 고무와의 blending 을 할 때 가장重要的 것은 加黃 system 的 選擇이다.一般的으로 不飽和고무 끼리를 blending 했을 때 그 物性은兩者的 加黃狀態의 합쳐진 것으로表現된다. 또 加黃速度는兩者的 中間이 되는 것이 보통이다.例로서 DOTG (Die-o-toryl guanidine)/sulfur 加黃에 依한 加黃速度를 比較하면 다음과 같다.

天然고무 \geq polybutadiene》 鹽素화 butyl 고무 \geq SBR 이들 고무를任意의 比率로 blending 했을 때의 加黃速度를一定條件 (150°C, 60分)에서의 引張應力으로 나타냈을 때 天然고무와 SBR을 blending한 것에서는 그림12와 같이兩者的 거의 中間의 加黃速度를 나타낸다. 또 天然고무와 polybutadiene을 blending한 것에서는 그림13과 같이 거의 一定한 加黃速度이다.

이에 比해서 그림14에서 보는 바와 같이 鹽素화 butyl 고무와 高不飽和고무를 blending 했을 때는 그 中間에 peak 가 나타난다.

이는 高不飽和고무 끼리의 경우는兩者的 加黃速度가 달라도 加黃機構는 같은 것을 나타내고 있다. 한便 鹽素화 butyl 고무와 高不飽和고무를 blending 했을 때는 高不飽和고무의 比率이比較的 적을 때 오로지 高不飽和고무를 加黃하여 높은 加黃狀態가 된다. 同時に

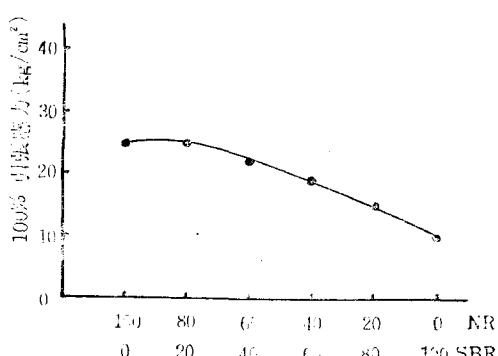


그림 12. 天然고무 /SBR Blend 의 加黃速度

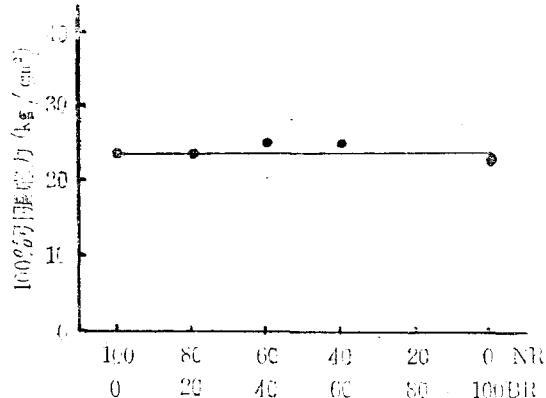


그림 13. NR/BR Blend 의 加黃速度

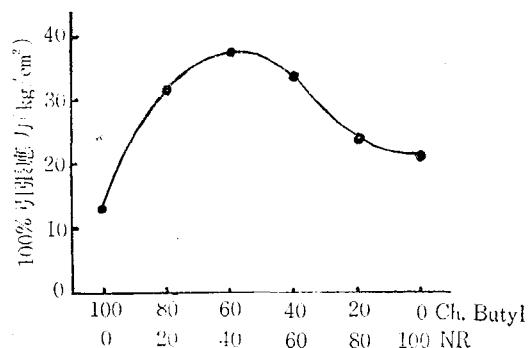


그림 14. 鹽素화 Butyl 고무/天然고무 Blend 의 加黃速度

鹽素화 butyl 고무는 鹽素를 通하여 다른 加黃機構로 crosslinking 된다. 이와 같이 鹽素화 butyl 고무와 天然고무와 같은 高不飽和고무와는 다른 加黃機構로 加黃되며兩者를 blending한 것에 對한 加黃系의選擇은 매우重要하다. 加黃系의 選擇은兩者の blending 比率에 따라서도 바꿀必要가 있다.例컨대 鹽素화 butyl 고무의 blending 比가 적고 天然고무의 比率이 많을 때는 天然고무에 主로 使用되는 加黃系例컨대 sulfenamide 나 DOTG 等으로 하고 鹽素화 butyl 고무의 比率이 클 때는 thiourea 와 같은 鹽素화 butyl 고무用의 加黃系로 하는 것이 좋다. 다음에 몇 가지 主要한 고무와의 blending에 對해서 記述코자 한다.

1. 天然고무와의 Blend

鹽素화 butyl 고무와 天然고무는任意의 比率로 blending 할 수 있으며 鹽素화 butyl 고무에 天然고무를 blending 하는 目的是 鹽素화 butyl 고무 配合의 green

strength 의 向上, green tack 的 改良, 加黃接着力의 向上, 特性의 向上等이다. 이때 鹽素化 butyl 고무의 特性인 氣體不透過性이나 耐熱性을 維持하면서 또 위의 目的을 갖는 blending 比로서는 鹽素化 butyl 고무 60~70%가 適當하다. 鹽素化 butyl 고무와 天然고무의 blend 比와 空氣透過量의 關係를 보면 前記한 그림1과 같다.

이 目的으로 使用되는 鹽素化 butyl 고무/天然고무 blending 的 가장 重要한 用途는 tubeless tire 의 innerliner 이다. 反對로 天然고무 鹽素化 butyl 고무를 blending 하므로서 天然고무의 性質을 改良할 수 있다. 例를 들면 天然고무에 鹽素化 butyl 고무를 40~60% blending 하므로서 耐候性을 向上하며 또 耐屈曲性을 向上하기 위해서는 20% 程度로 充分한 效果가 있다.

天然고무와 鹽素化 butyl 고무를 blending 한 것의 物性은 兩者의 blend 比와 加黃系에 따라서 크게 左右된다. 다음 5種類의 加黃系에 依한 物性을 보면 그림15에서 그림19 까지와 같다.

| | | |
|------------------------|--------------|---------|
| 1) Sulfenamide 加黃 | ZnO | 5.0 phr |
| | Sulfur | 2.0 |
| | 促進剤 TT | 0.1 |
| | 促進剤 CZ | 1.2 |
| 2) Guanidine 加黃 | ZnO | 5.0 |
| | Sulfur | 2.0 |
| | DOTG | 1.5 |
| 3) Thiourea 加黃 | ZnO | 5.0 |
| | Sulfur | 0.5 |
| | EUR | 2.0 |
| 4) Thiouram thiazol 加黃 | ZnO | 5.0 |
| | 促進剤 TT | 0.8 |
| | 促進剤 DM | 0.8 |
| 5) Vultack 加黃 | ZnO | 5.0 |
| | Vultack No.5 | 0.8 |
| | 促進剤 DM | 1.0 |

其他 配合은 어느 것이나 SRF carbon 50phr, stearic acid 1 phr 이다. 加黃은 150°C×30 分에서 實施한 結果이다.

그림15의 結果에서 보는 바와 같이 天然고무의 比率이 높은 配合에서는 sulfenamide 加黃 또는 guanidine 加黃이 適合하여 이와 反對일 때는 thiourea 加黃, thiouram-thiazol 加黃, vultack 加黃에 依하여 높은 物性을 얻을 수 있다 이와 같이 兩者의 blend 比에 따라 그에 적합한 加黃剤와 그 配合量을 決定하는 것이 중요하다.

Ovensteam 으로 加黃을 할 때는 加黃系에 따라서 特

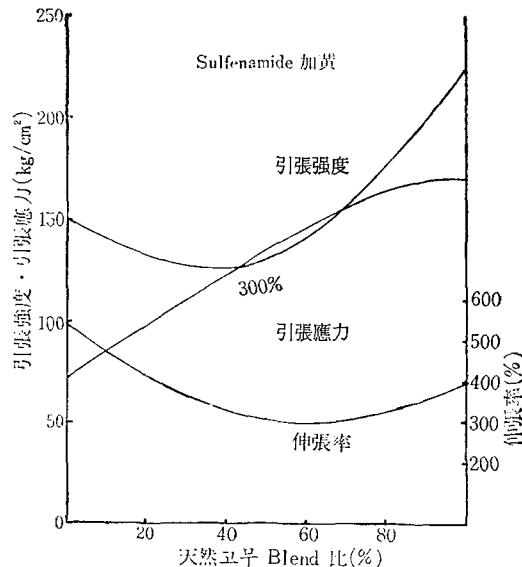


그림 15. Sulfenamide 加黃

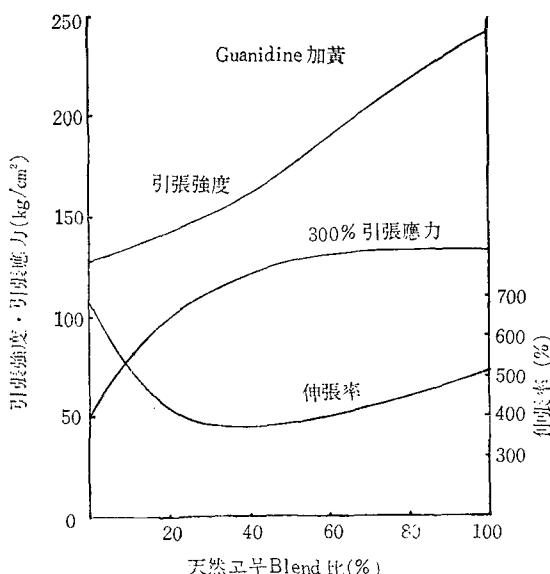


그림 16. Guanidine 加黃

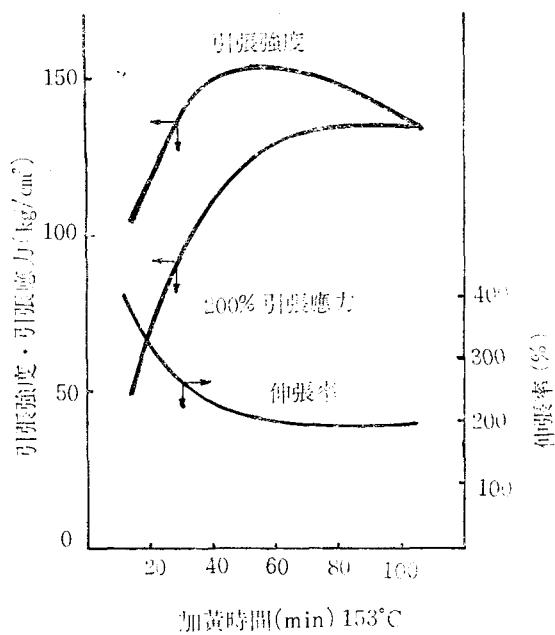


그림 17. Thiourea 加黃

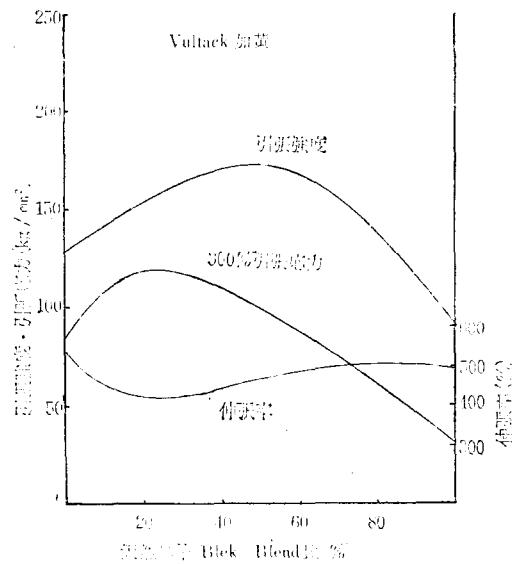


그림 19. Vultack 加黃

히 그 耐 ozone 性에 영향을 받기 쉽다. oven steam 加黃에는 ZnO, vultack No. 5, 促進劑 DM의 加黃系를 사용하는 것이 적합하다.

2. SBR 과의 Blend

鹽素化 butyl 고무는 天然고무 일 때와 마찬가지로 SBR 과도 임의의 비율로 blending 할 수 있다. 그러나 鹽素化 butyl 고무에 SBR을 blending 하므로서 cost 를 내리는 것以外에는 天然고무와의 blending에서 나타나는 것처럼 鹽素化 butyl 고무의 性質을改良하는 利點은 별로 나타나지 않는다. 다만 NR/SBR blending 配合과 加黃接着할 때 加黃系에 따라서는 鹽素化 butyl 고무/NR blending에 의한 것 보다 좋은 결과가 얻어진다. 表 13은 SBR/NR blending 配合에 對한兩者的 加黃接着力を 比較하여 一例로 나타낸 것이다.

表 13. SBR/NR 配合과의 接着에 對한 SBR Blend의 效果

| Blend | Blend 比 | 接着力 | | 接着破壞の Type |
|----------|---------|------------------------|------------|------------|
| | | kg/2.5 cm ² | 180°剝離(室溫) | |
| 鹽素 Butyl | 64/40 | 5.5 | | 界面破壞 |
| 고무/NR | 80/20 | 11 | | " |
| 鹽素 Butyl | 60/40 | 25 | | 고무破壞 |
| 고무/SBR | 80/20 | 66 | | " |

配合 : Polymer 100, SRF 50, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, DOTG 1.5, Sulfur 2.

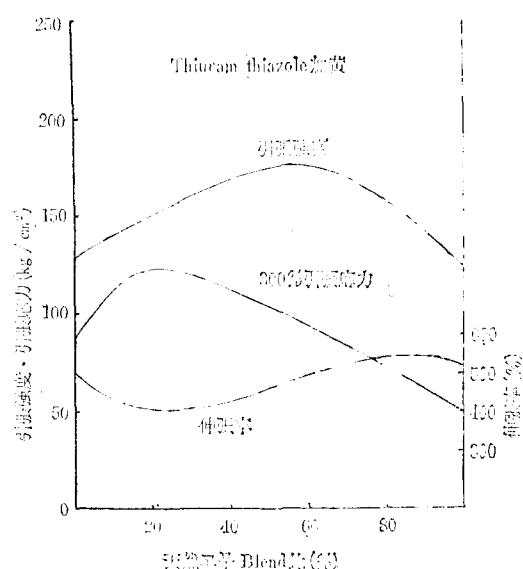


그림 18. Thiuram thiazole 加黃

鹽素化 butyl 고무/SBR blending에 적합한 加黃系의 예를 들면 表14와 같으며 加黃劑의 type 및 配合量은 兩者的 blend 比에 따라 조절할 필요가 있다.

表 14. 鹽素化 Butyl 고무/SBR Blend의 加黃系

| 加 黃 系 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| Zinc Oxide | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| Sulfur | 2.0 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Accelerator TT | — | — | 0.2 | — | — |
| " DM | 1.0 | 1.0 | 1.0 | — | — |
| " M | — | — | — | — | 0.75 |
| " MZ | — | 0.2 | — | — | — |
| " CZ | — | — | — | — | 0.25 |
| DPG | — | — | — | 1.0 | — |
| 140°C×60min 加黃의 物性 | | | | | |
| 硬 度 (Shore A) | 55 | 58 | 59 | 57 | 59 |
| 300% 引張應力 (kg/cm ²) | 53 | 79 | 84 | 72 | 72 |
| 引 張 強 度 (kg/cm ²) | 138 | 132 | 126 | 156 | 125 |
| 伸 張 率 (%) | 620 | 490 | 400 | 570 | 490 |
| Mooney Scorch MS 127°C | | | | | |
| t _s (min) | 30 | 21 | 22 | 30+ | 27 |

配合 : Esso Butyl HT 10-66 45, SBR 1706 55, EPC black 40, Oil 5, Stearic acid 1.

3. Butyl 고무와의 Blend

Butyl 고무는 亞鉛華만으로는 加黃되지 않기 때문에兩者的 blending에는 黃에 依한 加黃이 적합하다. 또樹脂加黃도兩者の共通 加黃系이지만 鹽素化 butyl 고무의 比率이 커지면 scorch 하기 쉽게 되어 伸張率이 적게된다.

表 15. 鹽素化 Butyl/Butyl 고무의 物性과 耐老化性.

| | | | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Esso Butyl HT 10-66 | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| Esso Butyl 218 | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 165°C×8 min. 加黃後의 物性 | | | | | | |
| 硬 度(shore A) | 46 | 48 | 46 | 45 | 46 | 50 |
| 300% 引張應力(kg/cm ²) | 69 | 58 | 47 | 43 | 41 | 35 |
| 引 張 強 度 (kg/cm ²) | 110 | 107 | 109 | 111 | 112 | 114 |
| 伸 張 率 (%) | 580 | 650 | 730 | 720 | 680 | 750 |
| 150°C×24 hr 老化後의 物性 | | | | | | |
| 硬 度(shore A) | 64 | 68 | 66 | 66 | 65 | 67 |
| 300% 引張應力(kg/cm ²) | 89 | 96 | 65 | 67 | 62 | 50 |
| 引 張 強 度 (kg/cm ²) | 92 | 87 | 85 | 84 | 82 | 71 |
| 伸 張 率 (%) | 320 | 390 | 420 | 460 | 500 | 540 |

配合 : Polymer 100, GPF black 70, Oil 25, Zinc oxide 5.0, Sulfur 1.0, 促進剤 TT 1.0, 促進剤 DM 2.0.

黃에 依한 加黃에 있어서 鹽素化 butyl 고무의 比率을 增加시키면 加黃이 빨리 되고 表15에서 보는 바와 같이同一 加黃條件에 있어서는 引張應力이 높고 伸張率이 떨어진다. 또 熟化後의 引張強度의 殘留率도 向上된다.

4. Chloroprene 과의 Blend

鹽素化 butyl 고무에 neoprene을 blending하면 그림20에서 보는 바와 같이 耐油性이 向上된다.

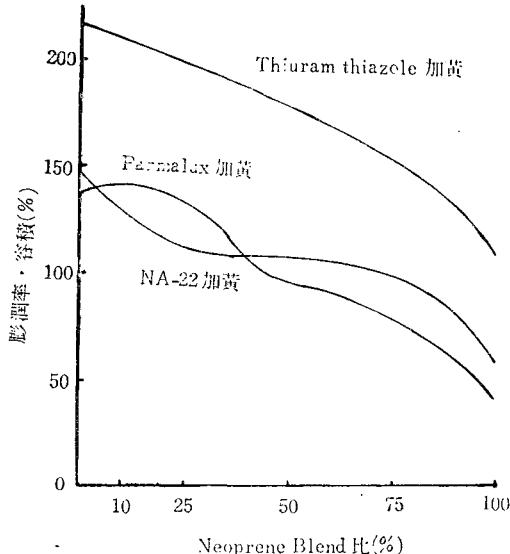


그림 20. 鹽素화 Butyl/Neoprene Blend의 耐油性
ASTM No. 3 Oil, 100°C×73 hr 浸漬後.

耐油性이 좋은 加黃 方式으로서는 parmalux 加黃, NA-22 加黃等으로서 tight하게 加黃하는 것이 좋으나 이들 加黃系는 tight하게 加黃하기 때문에 老化前이나 老化後의 伸張率이 낮다. 높은 物性을 얻기 위해서는 thiuram thiazol 加黃이 좋으며 鹽素化 butyl 고무에 neoprene을 加하여 가면 대체로 耐 ozone 性이 低下되는데 thiuram thiazol 加黃에서는 그 低下가 比較적 적다. 이들 加黃系의 老化前 및 126.5°C에서 72時間 老化시킨 것에 對한 物性 및 耐 ozone 性을 보면 表16~表18과 같으며 配合은 다음과 같다.

Thiuram-thiazol 加黃 :

| | |
|----------------|-----|
| Polymer | 100 |
| HAF black | 50 |
| Stearic acid | 1 |
| Accelerator TT | 1 |
| Accelerator DM | 2 |
| Zinc oxide | 5 |

Magnesium oxide : 表16과 같음

Parmalux 加黃 :

| | | | |
|--------------|-----|----------------------------|---|
| Polymer | 100 | Parmalux | 2 |
| HAF black | 50 | Zinc oxide | 5 |
| Stearic acid | 1 | Magnesium oxide : 表17과 같음. | |

表 16. 鹽素化 Butyl 고무/Neoprene Blend 의 物性 (Thiuram thiazol 加黃)

| Esso Butyl HT | | 100 | 90 | 75 | 50 | 25 | — |
|---------------------------------------|--|------------|------------|---------|---------|---------|--------|
| Neoprene W | | — | 10 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| Maglite D | | 1 | 1.25 | 1.75 | 2.5 | 3.25 | 4 |
| 物 性 | 硬 度 (shore A) | 60 | 64 | 67 | 67 | 70 | 74 |
| 153°C×30 min. 加黃 | 100% 引張應力 (kg/cm ²) | 18 | 25 | 27 | 37 | 27 | 51 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 190 | 177 | 164 | 170 | 178 | 214 |
| | 伸張率 (%) | 590 | 580 | 490 | 390 | 320 | 330 |
| 126.5°C×72 hr | 引張強度 (kg/cm ²) | 176 | 165 | 158 | 164 | 187 | 187 |
| 老化後의 物性 | 伸張率 (%) | 330 | 330 | 280 | 190 | 160 | 130 |
| 耐 ozone性, 0.2% ozone 50% 伸張(室溫) | 龜裂이 생길 때 까지의 時間(min) 切斷될 때 까지의 時間 (min) | 5.5 60+ | 4.5 60+ | 4 60 | 4 45 | 3 28 | 1 8 |

表 17. 鹽素화 Butyl 고무/Neoprene Blend 의 物性 (parmalux 加黃)

| Esso Butyl HT 10-66 | | 100 | 90 | 75 | 50 | 25 | — |
|---|--|---------|-----------|---------|---------|---------|----------|
| Neoprene W | | 0 | 10 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| Maglite D | | 1 | 1.25 | 1.75 | 2.5 | 3.25 | 4 |
| 物 性 | 硬 度 (shore A) | 63 | 69 | 73 | 75 | 80 | 84 |
| 153°C×30 min. 加黃 | 100% 引張應力 (kg/cm ²) | 26 | 46 | 56 | 88 | 120 | 173 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 144 | 151 | 138 | 158 | 207 | 220 |
| | 伸張率 (%) | 360 | 280 | 200 | 170 | 160 | 130 |
| 126.5°C×72hr | 引張強度 (kg/cm ²) | 120 | 117 | 116 | 118 | 143 | 137 |
| 老化後의 物性 | 伸張率 (%) | 120 | 100 | 90 | 80 | 70 | 50 |
| 耐 Ozone 性, 0.2% Ozone, 50% 伸張(室溫) | 龜裂이 생길 때 까지의 時間(min) 切斷될 때 까지의 時間 (min) | 5 32 | 4.5 55 | 5 42 | 3 21 | 1 12 | 1 4.5 |

表 18. 鹽素화 Butyl 고무/Neoprene 의 物性 (NA-22 加黃)

| Esso Butyl HT 10-66 | | 100 | 90 | 75 | 50 | 25 | — |
|---|--|---------|---------|---------|-----------|-----------|--------|
| Neoprene W | | 0 | 10 | 25 | 50 | 75 | — |
| Maglite D | | 1 | 1.25 | 1.75 | 2.5 | 3.25 | 4 |
| 物 性 | 硬 度 (shore A) | 60 | 65 | 70 | 75 | 78 | 82 |
| 153°C×30 min. 加黃 | 100% 引張應力 (kg/cm ²) | 24 | 31 | 44 | 84 | 111 | 143 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 151 | 145 | 140 | 157 | 179 | 234 |
| | 伸張率 (%) | 370 | 380 | 300 | 160 | 140 | 140 |
| 126.5°C×72 hr | 引張強度 (kg/cm ²) | 134 | 139 | 146 | 154 | 158 | 158 |
| 老化後의 物性 | 伸張率 (%) | 160 | 150 | 140 | 100 | 90 | 90 |
| 耐 Ozone 性, 0.2% Ozone, 50% 伸張(室溫) | 龜裂이 생길 때 까지의 時間(min) 切斷될 때 까지의 時間 (min) | 5 43 | 3 37 | 2 25 | 1.5 12 | 1.5 13 | 1 8 |

NA-22 加黃：

| | |
|----------------------------|-----|
| Polymer | 100 |
| HAF black | 50 |
| Stearic acid | 1 |
| NA-22 | 1 |
| Zinc oxide | 5 |
| Magnesium oxide : 表18과 같음。 | |

V. 結 言

위에서 記述한 바와 같이 鹽素化 butyl 고무에 對한 特性들을 종합하여 보면 氣體不透過性이 높고, 高不飽和고무와의 共加黃 및 共加黃接着이 可能하며, 耐 ozone 性이나 耐候性이 좋고, 耐熱性이 매우 좋으며,

耐化學藥品性이 우수하고, compression set 가 좋은 配合이 可能하여 加黃이 butyl 고무 보다 빠르다는 등의 特性을 가지고 있다.

이와 같은 많은 特性을 가지고 있기 때문에 鹽素化 butyl 고무는 매우 여러가지 目的과 用途에 使用할 수 있는 고무라 하겠다. 한便 우리나라에서도 앞으로는 多角의 利用研究가 進行될 것으로 여겨지는 同時に tubeless tire 의 inner liner, tire 的 side wall, 타이어의 curing bag, 耐熱 inner tube, 自動車用 防振고무, 耐熱性 conveyor belt, gasket 및 steam hose 등 많은 分野에 利用될 것이 期待되는 바이다.

然이나 本稿의 内容이 未備할 뿐아니라 紹介에 不過한 것이지만 독자들에게 다소나마 도움이 될수있다면 榮光으로 생각하는 바이다.

<TOPICS>

硫黃缺乏病？

肥料로서 硝素, 칼륨 磷의 三成分外엔 工業的 對象이 안되고 있으나, 人體構成 原子數로 比較하면 N 2.4%에 對해 P와 S는 어느 것이나 0.13%이며, K는 0.037%에 지나지 않는다고 한다. 그리고 事實上 生體內에는 含黃氨酸으로 메티오닌이라 텐가 시스틴 따위가 있다. 특히 시스틴中에는 디설휴이트結合이 있어 이것이 還元되면 SH基가 있는 시스틴으로 되기 때문에 生體內의 酸化還元反應에 重要한 役割을 하고 있다.

極히 最近까지는 硫安이 肥料의 中心이었으나, 요즘에는 輸送, 貯藏 또는 取扱이 쉬운 尿素 따위로 바뀌어 있고 있어 그 때문에 農作物의 成長에 必要한 硫黃이 不足해, 그 收獲量, 品質(蛋白質含量)이 低下하고 있

다. 이 硫黃不足은 온 세계에 퍼지고 있다. 硫黃은 과(葱類)과 던가 쌈리버섯의 香氣成分으로서 重要한 役割을 하고 있으므로, 이것들도 香氣가 떨어진 것 같은 느낌이 자꾸 든다.

植物에 硫黃을 吸收시키는 데는 黃酸鹽의 形態로 만들必要가 있다. 美國에서는 尿素에 硫酸이 吸收되기 쉬운 形態로 코오팅한 肥料가 開發되어, 處理コスト는 톤당 10弗以下이고 生產量은 300萬噸/年에 達한다고 한다. 그러나 이것으로도 需要의 約 25%에 지나지 않는다고 한다. 公害規制로 大氣中の SO₂가 減少해, 植物은 더욱 숨쉬기가 어렵게 된다——多樣化한 近代社會의 바란스는 쉽게 取하기가 어렵다.

[化學と工業, 26, 13(1973)]