

<技術資料>

黒이 完全히 赤을 制하기까지

現今의 젊은 드라이버에게 「天然고무製의 赤튜우브出現」等이라고 말하면 劃期的인 튜우브의 新製品이라고 錯覺할런지도……

그만큼 天然고무 튜우브의 座는 衰退해 버리고 말았다.

그것은 天然고무 보다도 튜우브用으로서는 훨씬 優秀한 合成고무의 出現을 보았기 때문이다 合成고무도 타이어用으로 使用되고 있는 그것과는 다르다.

바로 튜우브를 위해서만이 世上에 태어난 合成고무 即 「부칠고무」의 誕生이 그것이다.

부칠고무가 世界에서 처음으로 開發되어 生産된 것은 約 30年前 옛소의 前身인 스탠다아드社에 依해서이다. 그것이 日本에 들어온 것은 約 10年前 그러나 當時의 自動車界는 保守的이어서 이 부칠고무에 依한 부칠 튜우브를 簡單히는 받아들이지 않았다. 옛날의 天然튜우브가 赤色이 있는데 反해서 부칠 튜우브는 타이어와 같은 黑色이었는데 큰 抵抗을 보였었다. 그러나 商品의 基本은 性能이다. 이 때문에 겨우 日本서 부칠 튜우브의 普及을 본 것은 5~6年前 부터였었다. 마야호로 日本서도 이 고무의 國産化가 이룩되어 全튜우브의 95%強을 부칠로 占하기에까지 이르렀다.

그래서 今회는 부칠튜우브를 取扱함과 同時 同고무의 앞날을 옛소化學의 研究室에 豫測케 해 보았다.

부칠튜우브의 開發및 그性能과 需要

옛소化學株式會社合成고무 加工研究室

課長代理 米 戶 靖 彦

序

부칠고무는 이소부치렌과 少量의 이소푸렌의 共重合體로 SBR 나 BR 等の 汎用고무에 對해서 特殊合成 고무로서 現在는 分類되어 있다.

그러나 부칠고무는 天然고무나 汎用고무와 比較해서 氣體不透過性, 耐候性, 電氣絶緣性, 彈性吸收特性 耐藥品性, 耐熱性等이 優秀하기 때문에 自動車·自轉車用인너튜우브 타이어加硫用쿠아링백, 지붕防水材, 케이블絶緣材, 自動車用防振고무 브레이크호호스, 콤페어벨트等 諸般分野에 幅넓게 使用되고 있다. 특히 부칠고무는 優秀한 空氣保存性, 高溫時에서의 良好한 引裂抵抗과 耐老化性を 要求當하고 있는 인너 튜우브에 그 特性을 發揮하여 現在 全世界에서 多量으로 使用하

고 있다. 日本에서의 自動車用 인너튜우브는 거의 全量 부칠고무로 製造되어 그 結果 日本에서의 부칠고무 全消費量의 約 80%는 自動車用 튜우브에 依해서 占有되어 있다.

1

부칠고무의 歷史와 生産現況

1937年 standard oil Development 社가 이소부치렌과 少量의 이소푸렌과의 共重合體가 優秀한 加硫可能한 고무란 것을 發見해서 現在의 부칠고무의 基礎가 됐다.

그래서 1939년에 파이롯트푸란트에서의 試作이 開始됐다.

1940年 美國의 國防計劃의 一環中에 부칠고무의 工

業生産이 編入되어 1943년에 Humble Oil 社의 2 工場에서 本格生産이 開始되었다. 또 캐나다에 있어서도 國策會社 polymer 社가 設立되어 美國의 技術에 基해서 부칠고무의 生産이 1953년부터 開始되었다.

大戰後 佛蘭西의 SOcABU 社가 옛소와 合併으로 1958年 生産開始, 1963年 英國에선 ESSO Ptfroleum 社 벨기에선 polgmer 社의 子會社인 polysar Belgium U.V. 社 1964年 美國서 Columbia Carbon 이 各己 生産

을 開始하고 있다.

日本서는 日本合成 고무(株)와 옛소·이이스탄·케미칼즈社와의 合併에 依한 日本 부칠(株)에 依하여 1969年 1월부터 本格生産이 開始됐다.

表 1 은 世界의 라디알 고무의 生産會社와 生産能力을 表示하고 있다.

더우기 蘇聯에선 2 工場이 操業中이라고 推定되어 있으나 詳細한 內容은 明確하지가 않다.

表 1 各國의 부칠고무工場

會社名	프로세스	能力(t/y)	所在地	完成時期	備考
Enjay Chemical Co.	ESSO	80,000	Baytown, Tex. U.S.A.	1943	
Enjay Chemical Co.	ESSO鹽素化부칠	46,000	Baton Rouge, LA. U.S.A.	1943	1960年鹽素化부칠에 改造
Columbian Carbon	ESSO	37,000	Lake Charles, LA.U.S.A.	1963	1968年増設
Polymer Corp	ESSO	35,000	Sarnia, Ontario Canada	1943	
Socabu	ESSO 改良法	38,000	port gerom France	1953	
ESSO Chemical Ltd	ESSO	36,000	Fawley England	1963	
Polysar Belgium N.V.	ESSO 改良法	27,000	Antwarp Belgium	1963	
日本부칠(株)	ESSO	30,000	川崎	1968	

資料：國際合成고무生産者協會

2

부칠고무의 製造法

高純度의 이소부렌을 鹽化매칠에 溶解해서 다시 포리머의 不飽和度에 應한 量의 이소부렌을 溶解한 後約 -100°C에 豫冷하여 連續的으로 重合反應器에 供

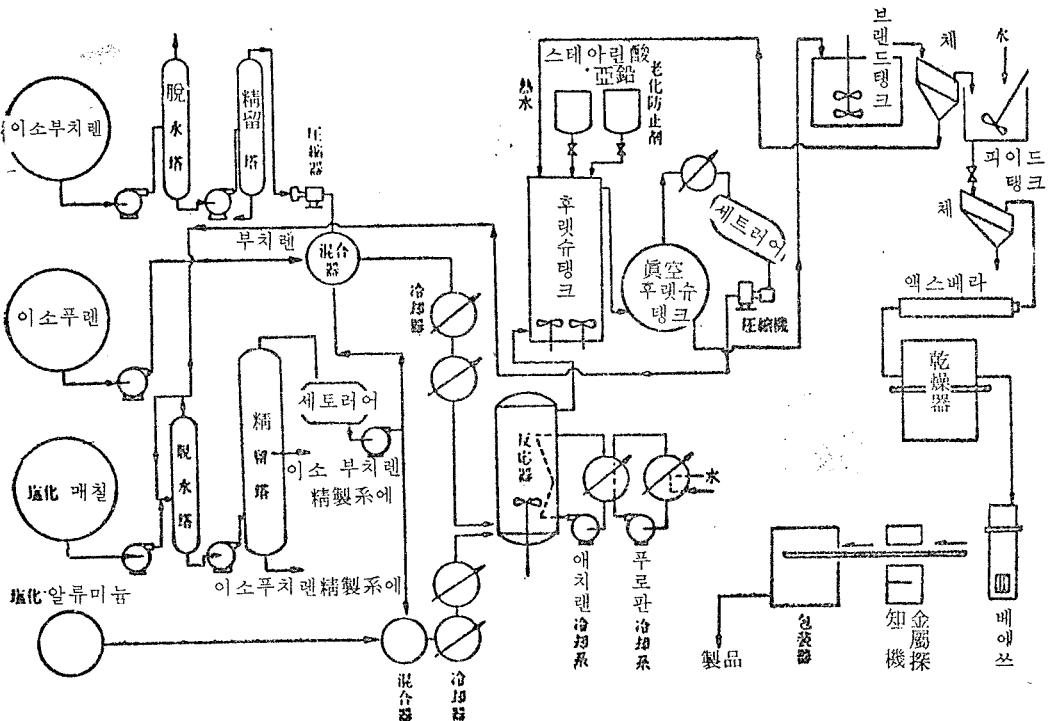


圖 1 11R 의 프로우시이트

給된다.

한편 觸媒溶液은 精製하여 水分을 除去하고 鹽化매질에 鹽화알미늄을 溶解한 溶液을 反應溫度가까이까지 冷却後連續的으로 反應器에 供給된다.

反應은 瞬間的으로 일어나고 또 大量의 反應熱을 發生하나 에치렌과 푸로피렌의 2元冷凍에 依據 이 反應熱은 除去된다.

生成한 폴리머어는 鹽化매질中에 微粒子로 되어서 懸濁하고 스타리라인체로 溢出한다.

未反應의 이소부치렌, 이소푸렌 및 鹽化매질은 後流에 있는 푸랏슈탕크에 있어서 氣化回收되어 다시 減壓下에서 完全히 放散回收된다.

이 段階에선 生成폴리머어는 水스타리로 되어 老化防止劑 粘着防止劑等を 加한後 完成工程에 보내어진다. 完成工程에선 스타리水を 分離後押出乾燥器로 完全히 水分을 除去한後 冷却하고 秤量成型後包裝出荷된다.

圖 1은 부칠고무의 製造 프로우시트를 表示한다.

3 부칠고무의 種類

市販되고 있는 부칠고무는 무우니이 粘度, 不飽和度, 分子量, 汚染性의 有無에 依해서 많은 種類로 分類되어서 各己用途에 應해서 分類使用된다.

表 2 市販 부칠고무의 種類

ESSO	Columbian Carbon "Bucar"	Petro-Tex	Polymer Corp "Polysar"	CFR "Total"	安定劑 ⁽¹⁾	不飽和度 Mol. %	무 우 니 이 粘 度							
							ML 1+8 C212°F		ML 1+12 C257°F		ML 1+8 C260°F			
							Min.	Mix.	Min.	Mix.	Min.	Mix.		
035	1000 S	D 5	100	S-04	S	0.6-1.0	41	49						
065	1000 NS	D5NS		N-04	NS	0.6-1.0	41	49						
007					BHT	0.6	65	75						
165				N-14	NS	1.0-1.4	41	49						
215				S-24	S	1.5-2.0	41	49						
217				S-26	S	1.5-2.0	61	70						
218	5000 S	F 8		S-27	S	1.5-2.0						50	60	
					S	1.5-2.0	70	89						
				N-27	NS	1.5-2.0						50	60	
268	5000 NS	F8NS	301		NS	1.5-2.0	70	89						
					NS	1.5-2.0			47	57				
					NS	1.6								
325	6000 S	G 5	400	S-34	S	2.1-2.5	41	49						
365	6000 NS	G5NS	402	N-34	NS	2.1-2.5	41	49						
			450		NS	2.2			47	57				
			600		NS	3.0	41	49						
LM430 ⁽²⁾					EA	4.2			not applicable					
AID10 ⁽³⁾			V-3301 ⁽⁴⁾		NS	1.0-1.5						45	60	
					NS	1.6						60		

- Notes : (1) S : Staining grades, phenyl beta-naphthylamine
 NS : Non-staining grades, zinc dibutyldithiocarbamate.
 BHT : Butylated hydroxy toluene.
 EA : Ethyl anrioxidant 702, 4, 4'-methylene-bis-(2, di-t-dutyl phenol)
 (2) Semi-liquid polymer, visocsity avg. molecular weight-32,500.
 (3) Crosslinked during aost-polymerization process, 40% gel.
 (4) Crosslinked with divinyl benzene during polymcrization process, 80% gel.

表 2에 各社의 부칠고무의 性狀을 表示한다. 一般的으로 自動車用인너어 튜우브에 쓰이고 있는 부칠고무는 中程度의 不飽和度(1.5~2.0 몰%)로 高무우니이粘度(70~89)의 엡소부칠 218(汚染性) 또는 非汚染性의 268

구레에드이다. 이러한 구레에드를 使用하는 理由는 오 일과 카아분블랙의 高充填이 可能하며 材料單價의 低減에 所用되며 더우기 比較的 高密度의 架橋度를 얻을 수가 있는고로 高物性을 維持할 수가 있으므로 써이다

4

부틸튜브의 特性

부틸고무가 自動車用 인너튜브의 原材料로서 가장 뛰어난 合成고무이며 天然고무 튜브에 비해 부틸 튜브는 여러가지의 特性에 있어서 優秀한 것은 많은 사람들의 周知하는 바이다. 여기서 부틸튜브의 뛰어난 特性에 對해서 天然고무튜브와 比較하면서 말하겠다.

(가) 空氣保持性

부틸튜브는 天然고무튜브의 8~10배의 空氣保持性을 갖고 있으므로 自動車運轉者가 空氣壓체크를 行하는 回數를 大幅的으로 줄일 수가 있으며 스페어타이어의 空氣壓不足의 問題도 없어진다.

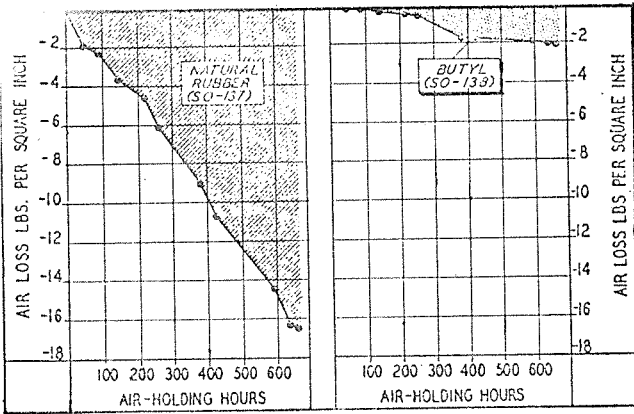


圖 2 天然고무튜브와 부틸고무의 空氣로스比較

圖 2는 約 2萬마일 走行中の 부틸튜브와 天然고무튜브의 空氣로스(斜線部)를 比較한 것으로서 어떻게 부틸튜브의 空氣로스가 적은가를 알 수 있을 것이다

(나) 耐老化性

부틸튜브는 長期間太陽光線, 오존, 酸素 또는 熱에 바

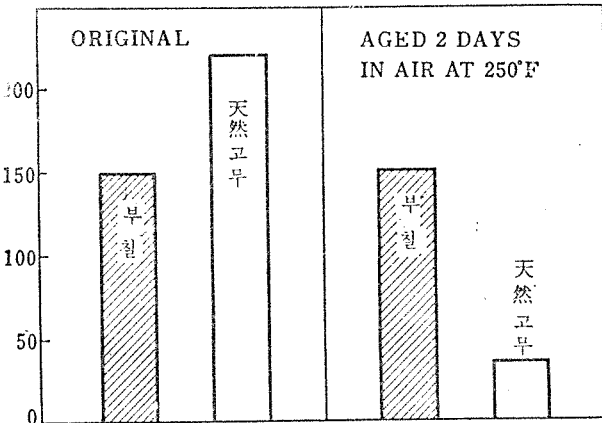


圖 3 天然고무와 부틸고무의 引裂抵抗

래도 그特性을 保持하는 點에 있어서 天然고무튜브보다 뛰어나 있다.

이것으로서 修理業者에게 잘 알려져 있던 未使用天然고무튜브의 老化現象은 부틸튜브에선 完全히 없어졌다.

(다) 引裂抵抗

天然고무튜브를 使用한 車에선 走行中 팽꾸때문에 突然急激히 空氣가 빠지는 수가 있으나 이것은 튜브의 引裂抵抗이 나쁘기 때문이다. 부틸튜브는 圖 3에 表示되어 있는것 처럼 長期間使用한 後도 이 引裂抵抗이 天然고무튜브보다 우수하기 때문에 팽꾸 損傷部가 크게 急激하게 퍼지는 일이 없고 空氣는 徐徐히 빠진다. 이처럼 「프로우아웃」現象이 없어지며 더욱 安全한 走行이 可能하다.

(라) 耐久性

道路로부터의 熱·高速走行時의 타이어의 發熱 또는 兩者의 加算熱은 튜브에 있어서는 大敵이며 튜브는 急速히 劣化하고 物성과 引裂抵抗은 減少한다. 또 天然고무의 空氣保持性은 高溫이 되며 따라서 急激히 減少하는 傾向이 있다.

따라서 부틸튜브가 우수한 空氣保持성과 耐老化性을 併有하고 있는 것은 부틸튜브의 耐久性이 天然고무튜브보다 우수하다는 것을 말하는 것이 된다.

이러한 부틸튜브의 性能은 타이어의 壽命 그 自體도 改善하는 것이 報告되어 있다. 即 美國에서의 道路 테스트의 結果로서는 時速 100km로 27,450km 走行했을 때 天然고무튜브를 넣은 타이어는 저히 摩耗되어 버렸으나 부틸튜브를 넣은 타이어는 充分히 트레드를 남겨두었다고 되어 있다.

이러한 結果는 부틸튜브가 適正空氣壓을 保持하여 타이어트레드의 道路接觸面の 均一성이 保全되기 때문 일 것이다.

5

天然고무튜브로부터 부틸튜브로의 轉換

부틸튜브의 우수한 特性은 튜브製造業者에게 옛 부터 알려져 있으며 1960年頃 부틸튜브의 本格的인 生産이 行해지기 始作했다. 當時의 부틸고무消費量부터 推定하면 天然고무튜브의 約 20~30%는 부틸튜브로 代替되어 있다고 生覺된다. 然이나 부틸고무의 加工性은 天然고무보다 못하기 때문에 加工技術上의 問題解決이 當時의 부틸튜브製造業者의 큰 課題이었다. 그後 이들의 技術上의 問題는 遂次解決되어 天然고무튜브에서 부틸튜브로의 轉換은 急速히 行해졌다.

表 3의 統計資料가 表示하는 바와 같이 부칠튜우브의 天然고무튜우브에 對한 比率은 1965년에 66% 1970년에는 實로 92%에 達하고 있다.

現在는 거의 100%에 가까운 比率로 되어 있는 것으로 推定되어 있다. 이처럼 天然고무튜우브는 거의 全量 부칠튜우브로 代置되었으나 타이어를 圍繞한 環境

은 크게 變化하고 있는 現在 부칠튜우브의 未來에 何等의 問題도 없을 것인가 即 日本의 타이어는 라디알化와 튜우브레스化가 進척되어 高速道路의 整備等에 수반하여 트럭타이어의 使用條件은 한層 苛酷하게 되어 있으나 부칠튜우브의 性能은 이들의 變化에 追從할 수가 있느냐 없느냐 하는 興味있는 話題일 것이다.

表 3 인너튜우브用原料고무의 消費量統計 單位 t. ()內는 부칠고무

	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
트럭버스	3,528	4,245	4,319	4,893	4,724	4,804 (2,557)	4,715 (3,343)	5,470 (4,553)	5,831 (5,431)	7,253 (6,953)	8,116 (7,903)
乘用車	1,751	2,162	2,333	3,215	3,519	3,673 (2,681)	4,732 (3,824)	5,886 (4,922)	7,886 (6,884)	8,624 (7,278)	9,383 (7,901)
小型트럭	1,581	2,217	2,548	3,111	3,467	3,204 (2,358)	3,864 (3,150)	4,735 (4,020)	5,641 (5,249)	6,196 (5,985)	6,572 (6,476)
二輪車	1,800	2,207	2,133	2,245	2,427	2,625 (1,200)	2,582 (1,349)	2,297 (1,515)	1,993 (1,739)	2,438 (2,241)	2,668 (2,480)
特殊自動車	364	548	527	632	621	721 (461)	825 (611)	914 (674)	1,171 (955)	1,497 (1,233)	1,661 (1,398)
合計	9,024	11,388	11,860	14,096	14,759	14,028 (9,225)	16,719 (12,282)	19,300 (15,691)	22,522 (20,258)	26,571 (23,954)	28,405 (26,158)
全부칠튜우브의 比率						65.7%	73.4%	81.3%	89.9%	90.1%	92.1%

表 4 라디알타이어用 부칠튜우브의 耐久性比較試驗結果

튜우브의 타입	破損時의 走行마일數	破損 狀 態
市販부칠튜우브 (맞대기스푸라이스法)	3,295	스푸라이스破損
	6,471	"
	2,705	"
市販天然고무튜우브 (맞대기스푸라이스法)	19,764	引裂破損
	21,423	핀홀發生
	14,853	접은금發生
市販부칠튜우브 (重合法)	30,004	引裂破損
	30,419	"
低모듈러스부칠튜우브 (맞대기스푸라이스法)	29,810	스푸라이스破損
	37,759	未破損

試驗條件: ASM 타이어試驗機, 5:60×13 와이어벨트라디알타이어使用, 75% TRA荷重, 24 PSI 內壓, 50mph (60分間)

走行條件: 125% TRA, 33PSI 內壓, 50mph(7000 마일까지) 60mph(7000 마일以上)

6

라디알타이어와 부칠튜우브

現在 타이어의 라디알化가 急速히 進척되고 있는 歐洲에서는 부칠튜우브의 라디알타이어에 對한 適性에 對해서 許多한 研究가 이룩되었다.

그 結果 라디알타이어의 境遇 從來의 타이어以上の 큰 스트레스가 發生하여 이 스트레스는 튜우브의 스프라이스部에 큰 影響을 주어 스프라이스破損이 일어나기 쉬움이 判明되었다.

그래서 이 解決方法으로서 加工技術의 改善에 依한 스프라이스強度의 向上과 低모듈러스 配合튜우브에 依한 스트레스 低減의 두가지 方法이 生覺되었다.

表 4는 從來의 맞대기法에 依한 市販부칠 튜우브와 天然고무튜우브의 耐久性과 上記의 改善方法에 依한 부칠튜우브의 그것과를 比較한 것이다. 이타이어 走行試驗에서 明白한 것처럼 重合法에 依한 부칠튜우브와 低모듈러스 配合의 부칠튜우브는 라디알타이어에 使用해도 充分히 滿足되는 耐久性을 表示하여 現在 유 유럽에선 이들의 製造技術에 依한 2種類의 부칠튜우브

가 라디알타이어용으로 市販되고 있다.

한편 日本에서는 一時 天然고무튜우브가 라디알타이어용으로 市販되어 있었으나 高度의 스프라이스強度가 얻어지는 샌프릿트스프라이스機械 或은 앳소유니버설 스프라이스機械의 使用에 依해서 滿足되는 耐久性을 갖는 라디알타이어용 부칠튜우브가 現在市販되고 있다

7 트럭용부칠튜우브

大型트럭과 特殊自動車用타이어는 走行中 相當히 發熱하나 이것은 거듭되는 브레이크操作, 車輛重量, 積載量과 高速運轉等이 타이어의 發熱原因으로 되어 있다. 走行中の 發熱이 타이어의 壽命에 큰 영향을 줌은 勿論이나 튜우브에도 또 影響이 크고 從來의 인너튜우브의 耐熱性 改善이 最近 잡자기 요구되고 있다.

勿論 從來의 인너튜우브로이룰 수 없었던 耐熱性을 從來의 配合의 改良에 求함은 可能하나 價格加工上의 制約 때문에 굉장히 困難한 點이 많다. 그래서 長年の 研究結果 美國에 있어선 優秀한 耐熱性과 또 工場生産의 容易한 트럭용耐熱性鹽素化 부칠튜우브가 開發되어 苛酷한 條件으로 使用되는 分野에서 그 性能이 認定되고 있다. 이 耐熱性鹽素化 부칠튜우브의 優秀성은 圖

-溫度 143~160°C)

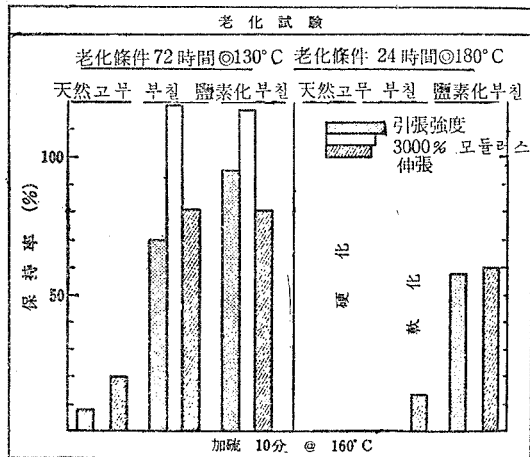


圖 4 天然고무부칠 및 鹽素化 부칠튜우브의 耐熱性的 比較

4에 表示되어 있다. 即 通常의 老化條件下에선 從來의 부칠튜우브와 同等의 耐熱性을 表示하나 苛酷한 老化條件下에선 從來의 부칠튜우브는 全然 劣化하는데 反하여 鹽素化 부칠튜우브는 또 使用에 견딜 수 있는 物性を 유지하고 있다.

이 鹽素化부칠튜우브의 優位성은 타이어 走行試驗에 있어서도 認定되고 있다.

특히 興味있는 結果는 튜우브깃수가 타이어 깃수 보

다도 크게 되어 「접힘」 또는 「주름」이 생기는 오버어 구로우스 現象에 對해서이다.

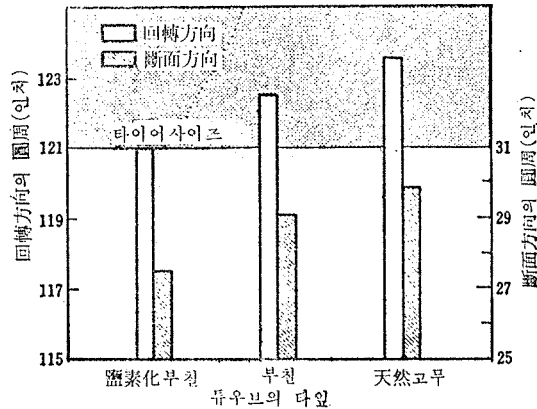


圖 5 140時間 試驗後의 튜우브의 치수 (타이어 솔더어 -溫度 143-160°C)

圖 5는 그 結果를 表示한다. 부칠, 天然고무 튜우브는 回轉方向에 있어서의 타이어 깃수보다 크게 되어 「접힘」 또는 「주름」의 發生可能性을 表示하고 있으나 鹽素化부칠 튜우브는 타이어 깃수까지의 구로우스에 끝이고 있다.

이러한 鹽素化 부칠튜우브의 絕對的 優位성은 美國에 있어서의 트럭용耐熱性鹽素化 부칠튜우브의 生産量 增加로되어서 나타나고 있다.

그런데 日本에 있어서는 價格加工性的 困難, JIS 規格值에 依한 制限等으로 이 鹽素化부칠튜우브는 市販 까지에는 이르지 못하고 있다. 오히려 부칠고무와 애치렌푸로피렌타이 포리머러버와의 브랜드로 이 耐熱性改善이 試圖되고 있음이 現狀이다.

그러나 老化後의 모듈러스增加와 本質的인 接着性的 不足에 依한 스프라이스 問題가 解決안되고선 안되는 큰 技術的 課題가 될 것으로 生覺된다.

何如든 今後 트럭용튜우브의 改善에 關한 研究가 진척될 것이다.

結

以上 記述한 것 처럼 부칠고무는 가장 우수한 인너튜우브의 原料고무이며 온갖 問題를 解決해가며 今 日까지 確實히 그 使用量은 增加하여 왔다. 그러나 타이어의 튜우브레스時代의 到來로 인해서 인너튜우브로서의 市場의 縮少는 否認할 것이다.

多幸으로 日本서는 타이어튜우브의 生産量增加率이 減少率을 上廻하고 있는 故로 부칠고무의 消費量의 減少는 實數值로서는 나타나 있지 않다. 한 편 鹽素化 부칠의 인너라이너의 開發이 急速히 빨라져서 튜우브레스타이어의 分野서 부칠고무는 새로 (p.33로)