

브롬화 부틸고무에 대하여

[제 1 부 특성]

최 준 철*

紹 介

다음의 技術資料는 Rubber Age vol.108 #8 p.33의 Brominated Butyl Rubber Part 1: Properties 중에서 우리 會員들에게 조금이나마 도움이 되고자 拔擢한 것이다.

브롬화 부틸고무의 製造過程中 連續法이 開發됨으로 말미암아 製品의 均質 및 安定性의 고무를 生産하게 되었는데 이러한 合成고무 가운데 商品名으로 Polysar Bromobutyl X2가 出現하였는데 이것은 一般 부틸고무와 매우 類似하지만 特異한 點이라면 一般 부틸고무보다 加黃速度가 빠르며, 天然고무 또는 SBR과 같은 不飽和고무와 쉽게 混合될 수 있으며 加黃할 수 있다는 長點을 가지고 있다.

初期의 브롬화 부틸고무製造는 batch 방식에 依하여 만들었는데 이 方法은 一般 부틸고무에 brominating agent를 加하여 特殊한 internal mixer에서 混合하여 만들었지만 이와같은 方式으로 製造된 브롬화 부틸고무는 工業적으로 廣範圍하게 使用될 수 없었으며 市場面에서도 擴張할 수 없었는데 이러한 理由는 生産單價가 높으며 品質面에서도 一定한 條件을 維持할 수 없을 뿐만 아니라 安定性에도 問題가 있었기 때문이다.

이와같은 短點 때문에 잘 알려진 염소화 부틸고무 (Chlorinated Butyl Rubber)가 使用되어 왔는데 이 合成고무는 連續法으로써 溶液上의 부틸고무와 염소를 反應하여 얻어지는데 이것은 安定性과 均質性이 좋을 뿐만 아니라 batch 方式으로 만들어지던 브롬화 부틸고무보다 價格도 安價이었다.

決定的인 長點

初期의 브롬화 부틸고무의 制限的 條件에도 불구하고

고 이 고무가 염소화 부틸고무보다 根本的인 長點은 加黃速度와 接着이 보다 좋았기 때문에 Polysar에서 꾸준히 研究를 계속하여 지금과 같은 連續方式에 依한 安定하고도 安價인 브롬화 부틸고무를 大量으로 生産할 수 있게 되었다.

Polysar bromobutyl 고무는 튜브레스 타이어의 inner liner, 타이어의 side wall 部分 그리고 heavy duty 用 튜브에 使用할 수 있도록 開發되었으며 添加的으로 列擧하면 自動車用 mount, 콘베어 고무벨트, 탱크 lining 그리고 여러가지 機械部品에 使用하기 適合하다.

反應 메카니즘

여기에서는 브롬화 반응 메카니즘, 固有한 特性, 配合過程, 配合技術 그리고 主用途에 對하여 簡單히 論하고자 한다.

Fig. 1은 브롬화 反應에 對하여 나타냈는데 連續方法에서의 反應은 ionic mechanism으로 進行되며 이것은 브롬화 過程에서 置換反應을 이끄는 調節役割을 한다. Bromonium ion이 形成되면 Proton이 떨어져서 置換이 일어난다.

NMR을 찍어보면 90% 以上の 브롬이, allyl 基 位置에 있음을 알 수 있다.

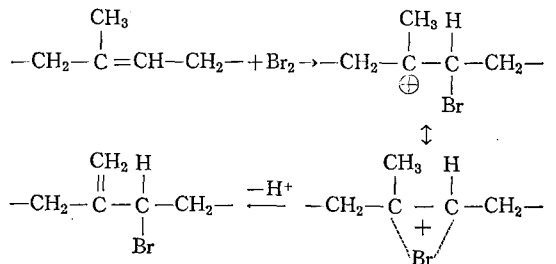


Fig.1 Bromination with molecular bromine

* 韓國科學技術研究所

Table.1 Design specification limits for Polysar Bromobutyl X2

RP Mooney viscosity	
ML-4' at 125°C	46-56
ML-12' at 125°C	40-50
Bromine (weight 90)	1.8-2.4
Stabilifer (non-staining) (weight %)	1.0-2.0
Total volatiles (weight %)	0.75 (max)
Total ash (weight %)	0.4 (max)

브롬화 과정은 매우 까다로운 條件을 갖추워져야 하며 이런 理由 때문에 副産物의 除去가 容易하여져 反應을 促進할 수 있으며 結果적으로 安定하고 Gelfree 그리고 長期間 貯藏하여도 原狀態의 品質을 維持할 수 있는 브롬화 부틸고무를 生産할 수 있다.

Table 1은 典型的인 Polysar Bromobutyl X2의 物性에 對하여 나타난 것으로 브롬화 過程이 置換反應으로 調節됨으로 말미암아 브롬화하기 前의 原고무의 不飽和度에 어떠한 감소도 없이 反應이 일어난다.

브롬화 부틸고무 중의 不飽和 物%는 一般 부틸고무와 같이 約 1.3이며 고무分子內에 反應性 브롬이 存在하에 있으면 架橋作用을 活發히 하여주며 또한 2重結合의 活性度도 促進시켜준다.

그러므로 加黃作用은 一般 부틸고무와 마찬가지로 從來 使用되는 黃系 加黃劑로 2重結合에 加黃을 할 수 있거나 산화아연과 같은 金屬 酸化物로 브롬位置에서 加黃을 할 수 있다.

勿論 一般 부틸고무는 이와 달리 金屬酸化物로 加黃을 시킬 수 없는 것은 當然한 事實이다.

브롬화 부틸고무와 一般 부틸고무의 差異點

Table II는 브롬화 부틸고무와 一般 부틸고무와의 一般的인 差異點에 關하여 나타난 것으로 브롬화 부틸고무는 一般 부틸고무에서와 같이 耐空氣 및 耐溫氣上에서의 透過性이 좋은 것은 잘 알려진 事實이며 무엇보다 큰 差異點은 加黃速度가 一般 부틸고무보다 훨씬 빠르다는 것이다.

이러한 事實로 미루어 보아 2重結合이 보다 活性化

Table II Advantages of Bromobutyl over Regular Butyl

- 加黃速度가 보다 빠르며
- NR, SBR 등과 함께 加黃을 할 수 있으며
- NR, SBR 등과 的 接着을 할 수 있으며
- 耐熱性이 보다 優秀하며
- 壓縮줄음율이 보다 優秀하다.

되어 있으며 할로겐 自身이 加黃作用에 參與한다는 것이다.

加黃速度가 一般 부틸고무보다 훨씬 빠르다는 큰 差異點은 다른 고무들과 混合하여 使用하면 이의 效果를 더욱 더 實感할 수 있는데 한 가지 例로 天然고무, SBR 또는 다른 고무와 配合하여 加黃하면 어떠한 支障도 없이 훌륭한 物理的 特性을 나타내는데 이러한 理由는 다음과 같은 重要한 2가지 理由 때문이다.

(1) 混合物中の 要求되는 各各의 고무가 最適條件에 滿足되겠끔 서로 結合할 수 있으며

(2) 브롬화 부틸고무가 不飽和構造로 되어 있는 고무들과 結合하여 加黃할 수 있으며 또한 結合強度가 좋기 때문이다.

上記와 같은 特性때문에 카카스에 접착이 要求되는 타이어의 inner tube 나 side wall 部分에 많이 利用된다.

이와같은 方法으로 一般 부틸고무도 成功적으로 接着할 수 있다.

브롬화 부틸고무가 天然고무나 SBR 등과 같이 加黃시킬 수 있다는 이 外에 또 한 가지 隨伴되는 利點은, 一般 부틸고무는 다른 不飽和 고무와의 섞임이 좋지 않지만 브롬화 부틸고무는 오히려 重要視되지 않는다.

마지막으로 또 한 가지 長點은 유황이나 sulfur donor system과 加黃되는 一般 부틸고무보다 耐熱성과 壓縮 줄음율이 優秀하다는 것이다. 이와같은 理由는 브롬位置에 依해서 架橋度가 增加되기 때문에 熱的 安定性이 좋은 것이다.

브롬화 부틸고무의 重要한 位置

오늘날 브롬화 부틸고무와 염소화 부틸고무로 工業的으로 必要不可決의 合成고무인데 이 두 가지 다 할로겐화 때문에 2重結合의 反應性을 보다 增加시키며 산화아연의 作用에 依해 架橋反應을 活性化시켜 준다.

브롬은 Fig.2에서와 같이 염소보다도 高分子사슬 중의 2重結合에 보다 反應性을 좋음을 알 수 있으며

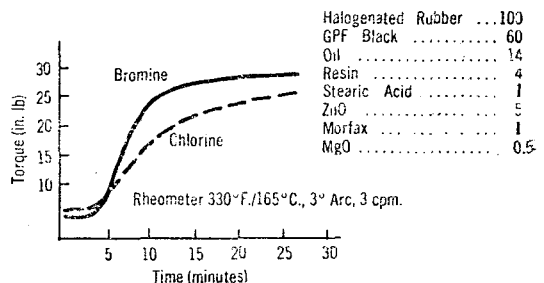


Fig.2 Effect of halogen on cure rate

Fig. 3에서는 염소화 부틸고무와 比較하여 接着이 더욱 좋음을 알 수 있다.

브롬화 부틸고무의 빠른 加黃速度때문에 염소화 부틸고무 配合時 브롬화 부틸고무를 直接 置換하여 使用하면 스크오치 時間을 감소시킬 수 있기 때문에 이와 같은 점을 고려하여 工場에서 利用할 수 있다.

그러나 加黃劑의 量이나 種類別로 適當히 調節하면 스크오치성을 조정할 수 있다.

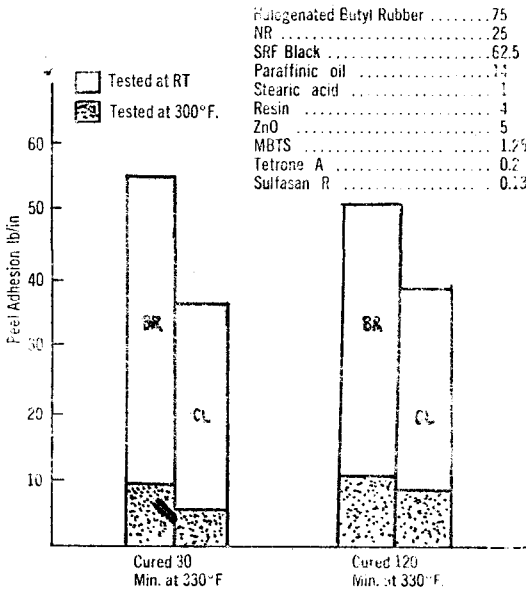


Fig. 2 - Effect of halogen on cure rate.

Fig. 3 Effect of halogen on adhesion

一般 부틸고무와 同一하다

브롬화 부틸고무로 製造過程에 關係하는 한 一般 標準 부틸고무와 다를 바가 없는 것으로 흔히 使用하는 로올러나 반브리 混合機로 混合할 수 있다.

반브리 混合機를 利用할 때에는 普通 two stage 方法을 使用하는데 첫 階段에서는 반브리 混合機 內部 溫度를 149°C 以下로 維持하여야 하며 마지막 階段에서는 산화아연(여기서는 加黃劑 役割을 함)과 다른 加黃劑를 넣어야 한다. 그렇지 않으면 100~103°C를 넘지 않게 維持하는 로올러에서 하여야 한다.

첫 階段에서 配合物의 溫度가 너무 높으면 고무 各者가 서로 떨어져거나 配合過程을 나쁘게 하며 加黃後에 物理的 特性을 低下시킨다.

配合上의 問題

여기에서는 브롬화 부틸고무에 對한 配合上의 諸般 事項에 對하여 論하고자 한다. 이 合成고무는 一般 부틸고무와 마찬가지로 카아본 블랙과 광물성 充填劑가

補強性 充填劑로 使用된다.

그밖의 다른 藥品을 보면 一般 고무와 마찬가지로 老化防止劑, 粘着劑 그리고 遲延劑에 依해 配合上의 安定과 配合物의 老化를 효과적으로 調節할 수 있으며 p-phenylene diamine 類, 松脂類와 이들의 誘導體, benzoic acid, salicylic acid 그리고 無水 프탈산이 이에 屬하는 것이다. 그러므로 이 藥品들과 配合할 때에는 注意하여 使用하거나 避하여야 한다.

브롬화 부틸고무의 成功的 配合는 무엇보다도 加黃劑의 選擇에 左右된다.

加黃劑는 廣範圍하지만 特히 銘心할 것은 이 브롬화 부틸고무가 一般 부틸고무나 염소화 부틸고무보다 加黃 活性이 크다는 것이다.

다시 말하면 브롬화 부틸고무 중 2重結合의 加黃反應性 때문에 산화아연이나 스테아르 酸과 같은 活性劑 없이도 黃單獨으로도 쉽게 加黃할 수 있으며 또한 브롬位置에 산화아연 單獨으로도 加黃할 수 있다.

Fig. 4는 黃 및 산화아연 各各의 單位 그리고 相互 混合하에 이들의 效果에 對하여 rheograph로 나타낸 것이다.

實際上記와 같은 加黃系 單獨으로는 使用하고 있지 않으며 配合할 때에는 促進劑와 그 밖의 藥品 즉 산화 마그네슘을 함께 使用하는데 特히 後者는 加黃調節劑 役割을 한다.

Table III는 典型的인 加黃系와 이들의 一般의 特性에 對하여 나타냈으며 빈칸은 이들이 使用하여도 無妨한 것을 表示한다.

耐熱性を 좋게 할려면 산화아연을 利用한 加黃系가 使用되며 勿論 TMTD 또는 tetrachlorobenjloquinone와 같은 活性劑를 少量 加하여 주어야 한다.

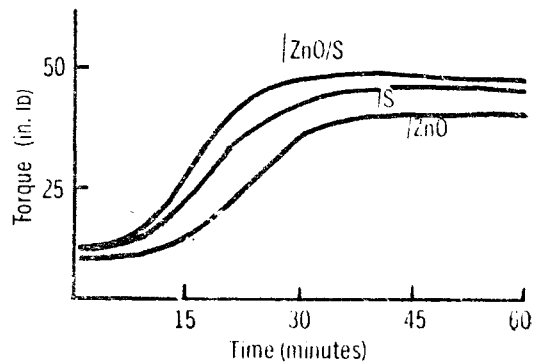


Fig. 4 Bromobutyl Cure reactivity

他 고무와의 混合

브롬화 부틸고무와 다른 고무와의 混合은 서로 選擇만 잘 한다면 이들 各 고무의 固有한 結점을 최대한

Table III Typical cure systems and their main features

Cure System	Heat Resistant	Compression Set	Flex Resistant	Adhesion	Water Resistant	Scorch safety	Miscellaneous
S			**				High tensile
ZnO	**	*	**			***	Low extractibles
ZnO+TCBQ	****					****	
ZnO+Phenolic Resin	****	***				**	Fast cure; high modulus
ZnO+CdDEC (or ZDC)	*	****					
ZnO+TMTD (+MBTS)	**	***		***			Also for blends
ZnO+S+MBTS (+MgO)	**		***	****		***	Also for blends
ZnO+MDB (or DTDM) (+accelerator) (+S)(+MgO)	**		***	***		***	Also for blends
PbO+Phenolic Resin	***				****		High modulus
PbO+TCBQ	**				****		

Alternative or additional ingredients are listed in parenthesis,
**** Excellent. *** Very Good. ** Good. * Fairly Good. Blank, Acceptable.

줄이면서 要求되는 特性을 얻을 수 있다.

여기에서는 다음과 같은 브롬화 부틸고무와 EPDM 2 가지를 簡單히 混合하여 이에 對한 物理的 特性에 對하여 論하기로 한다.

Table IV 는 代表的인 브롬화 부틸고무와 EPDM 의 特性에 對하여 나타낸 것으로 上記 두 가지 고무를 混合하여 두 가지 性分에 滿足하는 配合物을 얻을 수 있다.

Table IV outstanding Characteristics of Bromobutyl and EPDM

브롬화 부틸고무	EPDM
· 耐空氣 및 耐濕氣 透過性	耐候性 및 耐오존성
· 接着力이 優秀	
· 耐熱性이 좋다	耐熱性이 좋다
· 加黃速度가 빠름	低溫性이 좋다
· damping 이 높다	加黃速度가 빠름
· 耐屈曲性이 좋다	

한 가지 例로 耐空氣 및 耐濕氣에도 좋고 接着에도 훌륭한 브롬화 부틸고무와 耐候성과 耐오존성에도 優秀한 EPDM 과 混合하여 耐防水用과 같은 用途에 應用하는 것이 適合하며 다른 面에서는 接着力이 매우 나쁜 EPDM 이지만 브롬화 부틸고무와 混用하면 EPDM

單獨으로써는 도저히 期待할 수 없는 接着力을 向上시킬 수 있다.

Table V 는 本 研究에서 使用한 브롬화 부틸과 EPDM 그리고 配合藥品들에 對하여 나타낸 것이다. 使用한 EPDM 을 商品名으로 Royalene 502 로써 EPDM 중 第3 單量體는 ethylidene norbornene 을 含有한 EPDM 이다.

Table V Formulation used for study

配 合 藥 品	phr
Polysar Bromobutyl X2	100.0
Royalene 502	
N-550 Black	70.0
N-770 Black	35.0
Stearic acid	1.0
Antioxidant 2246	1.0
Sunproof wax	2.0
Sunpar 115 oil	30.0
Sulfur	0.5
Zinc oxide	5.0
MBTS	1.5
TMTD	0.25

스트레스-스트레인 性質

Fig. 5 는 브롬화 부틸고무와 EPDM 을 여러가지 比率

로 配合하여 이들 스트레스-스트레인에 對하여 나타낸 것으로 引張強度는 브롬화 부틸고무가 100%일 때 1000psi에서부터 EPDM이 100%일 때 1900psi까지 거의 一定하게 增加하는 것을 볼 수 있다.

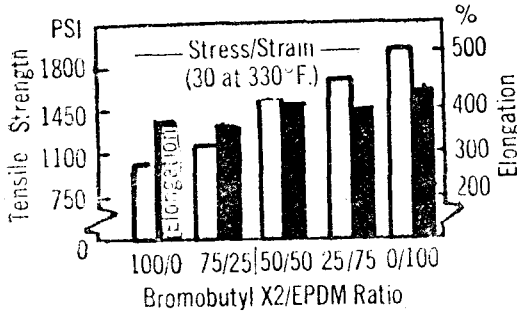


Fig. 5 Bromobutyl x 2/Royalene 502 blends

특히, 50/50 混合物은 引張強度가 約 1,500psi이며 伸張率은 EPDM 單獨(100%) 때와 거의 마찬가지로의 값을 나타낼 수 있다.

Fig. 6은 未處理된 polyester와 nylon의 peel adhesion에 對하여 나타내었다.

豫想과 같이 EPDM中 브롬화 부틸고무량이 增量하면 peel adhesion이 增加하므로 纖維用 코오팅, 호오스의 브레이크 그리고 고무벨트에 應用함이 適合하다.

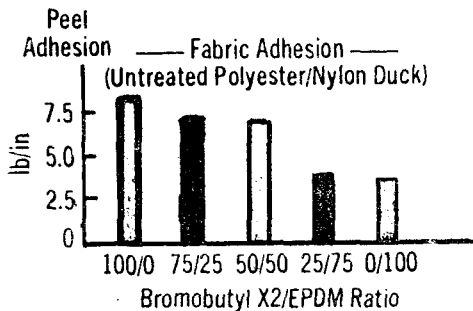


Fig. 6 Bromobutyl X2/Royalene 502 blends-peel adhesion to untreated polyester/nylon duck.

Fig. 7은 레지런스, 그리고 Fig. 8은 低濕特性에 對하여 나타내었다.

두 그림 共히 豫想과 같이 이들의 結果는 EPDM이 增量할수록 이들의 特性이 增加함을 볼 수 있다.

이러한 物理的 特性을 利用하면 엔진이나 몸체의 mount 그리고 진동용 damping pad와 같은 動的 用途에 使用하면 매우 興味있는 結果를 얻을 수 있을 것이다.

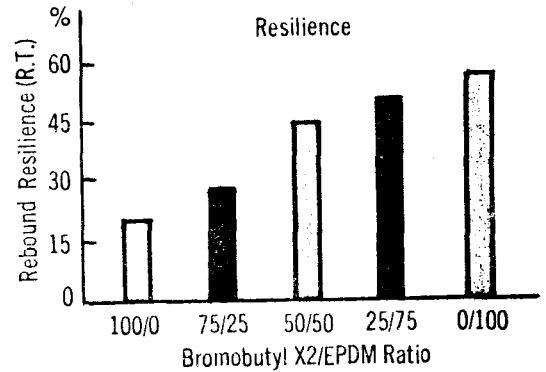


Fig. 7 Bromobutyl X2/Royalene 502 blends resilience.

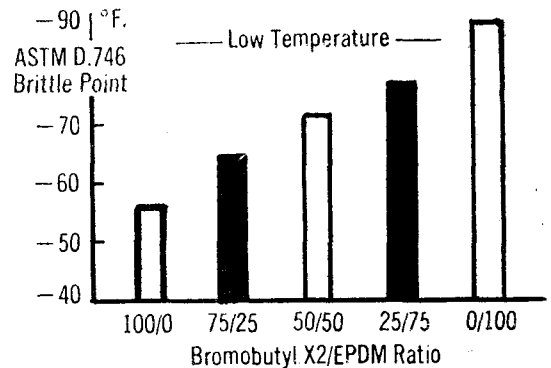


Fig. 8 Bromobutyl X2/Royalene 502 blends-low temperature performance.

Table VI은 靜的 耐오존試驗에 對하여 나타낸 것으로 이 試驗에서의 試驗條件은 오존濃도가 100pphm에서 試驗片을 100% 伸張시킨 다음 濃度를 40°C 維持시켜 168時間 連續促進 暴露시킨 것이다.

50對50의 브롬화 부틸고무와 EPDM의 混合物은 上記 條件에서 어떠한 龜裂도 나타나지 않았지만 브롬화 부틸고무 單獨(100%) 配合物과 75/25 브롬화 부틸고무/EPDM 配分物은 龜裂이 일어났다.

上記와 같은 物理的 特性으로 보아 이 配合混合物의 用途는 지붕의 表面處理劑나 貯藏탱크의 라이닝과 같이 耐候性이 極히 要求되거나 低溫에서 利用할 수 있는 곳에 使用함이 妥當할 것이다.

Bromobutyl/Neoprene

여기에서는 브롬화 부틸고무와 네오프렌의 混合物에 對하여 論하기로 하자. Table VII은 브롬화 부틸고

Table VI Static Ozone Resistance

	A	B	C	D	E
Bromobutyl X2	100	75	50	25	0
Royalene 502	0	25	50	75	100
Appearance	Cracks	Cracks	no cracks	no Cracks	no Cracks
Test Conditions: 100pphm, 40°C, 168hr, 100% ext.					

Table VII Main Characteristics of Bromobutyl and Neoprene

Bromobutyl
耐空氣 및 耐濕氣 透過性
耐熱성이 優秀함
Damping 性
低濕特性
耐오존성이 優秀하다
電氣的 特性
Neoprene
耐油性이 良好
耐불꽃성이 優秀하다
接着성이 좋다
Stress-Strain

Table VIII Formulation used for preliminary evaluation

Chemical Ingredient	Compounding NO.		
	A	B	C
Neoprene 10	100	70	60
Bromobutyl X2	—	30	40
Stearic acid	0.5	0.5	0.5
Santo white crystals	2	2	2
maglite K	4	2.8	2.4
Dixie clay	70	70	70
Titanium dioxide	2	2	2
Circolite oil	15	15	15
Sunproof wax	3	3	3
Zinc oxide	5	5	5
NA-22	2	1.4	1.2
Altax	1	1	1

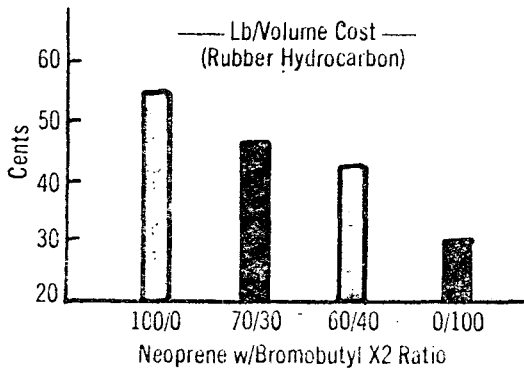


Fig.9 Neoprene W/Bromobutyl X2 blends Comparison of pound-volume costs.

무와 네오프렌 각각의 특성에 대하여 나타내었다.

技術的인 面을 떠나 經濟的인 面으로 보아 네오프렌 代身 部分的이나 브롬화 부틸고무로 代置하면 相當히 價格을 切下할 수 있는데 이에 對한 比較값을 Fig.9 에 나타내었다.

다음 Table VIII 은 브롬화 부틸고무와 Neoprene 고무를 使用한 配合表를 表示하였다. 브롬화 부틸량이 增量할

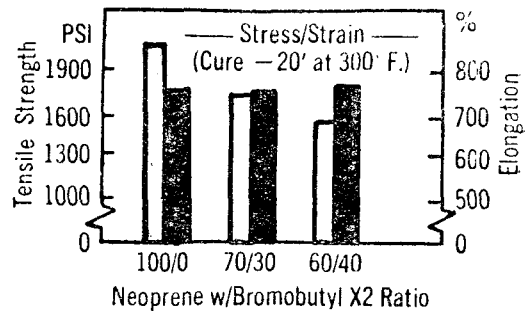


Fig.10 Neoprene/Bromobutyl X2 blends Stress-Strain performance.

수록 加黃劑類가 減少하는 것을 알 수 있으며 Fig.10 은 이들 混合配合物의 stress-strain 性質에 對하여 나타내었다.

이 그림으로부터 알 수 있는 事實은 伸張率은 別變化가 없이 一定하지만 브롬화 부틸고무의 量이 增加할수록 引張強度는 점차 감소되는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 老化試驗後 이들 混合配合物의 引張強度와 伸張率의 保持率에 對하여 나타낸 것으로 이 그림으로부터 알 수 있는 事實은 브롬화 부틸고무의 量이 增量

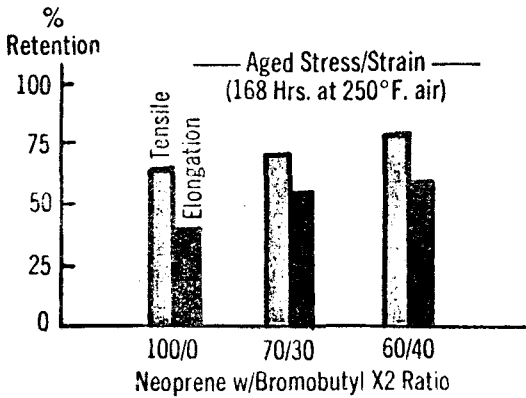


Fig.11 Neoprene W/Bromobutyl X2 blends aged stress-strain

할수록 上記 物理的 特性의 保持率이 增加하는 것을 알 수 있으므로 이의 性質을 利用하여 고무 호오스의 jacket에 應用하면 매우 興味로운 製品을 얻을 수 있을 것이다.

耐油性에 관한 問題

Fig. 12는 耐油試驗에 對하여 나타낸 것으로 本 實驗의 使用條件은 다음과 같다. 즉 121°C에서 ASTM #2 기름으로 試驗片을 18hr 연속 浸漬시킨 다음 引張強度와 伸張率의 保持率에 對하여 나타낸 것으로 豫想과 같이 브롬화 부틸고무의 量이 增量할수록 耐油性은 감소하는 것을 알 수 있다.

이 외에도 興味로운 分野는 브롬화 부틸고무를 基本으로한 耐불꽃性 配合의 開發에 있다. 이 브롬화 合成 고무는 Neoprene 과는 달리 耐불꽃性이 없으므로 Neoprene 과 混合하여 使用하면 耐불꽃性이 좋은 브롬화 부틸고무의 配合物을 얻을 수 있다.

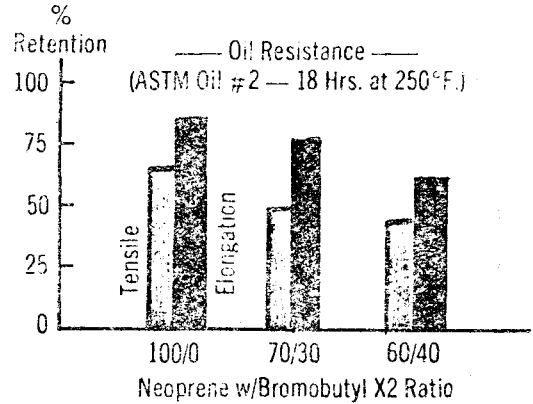


Fig.12 Neoprene W/Bromobutyl X2 blends oil resistance.

實驗結果에 依하면 브롬화 부틸고무와 Neoprene 고무의 比率이 80/20의 配合으로 염소화 wax와 3 산화 안티몬이 含有한 製品에서는 自己自身이 消滅하는 耐불꽃性 高무를 얻을 수 있었다.

이런 點을 미루워 보아 將次 重要한 役割을 하는 耐불꽃性이 要求되는 纖維類, 病院用 建築物 그리고 自動車用 部品에 應用될 수 있음을 暗示한다.

그 밖의 混合作業

至今까지 브롬화 부틸고무와 EPDM 그리고 Neoprene 고무와의 混合物의 特性에 關하여 論하였지만 이 밖에 Hypalon ephichlorohydrin, NBR 그리고 poly butadine 과 混合하여 이들의 物理的 特性을 研究하면 새롭고 興味로운 事實을 發見할 수 있을 것이다.

다음 第2部에서는 上記 混合고무의 應用面에 對하여 論하기로 하자.