

타이어 인너라이너 材料로서의 할로겐화부틸고무

崔 世 永*

“本稿는 타이어의 인너라이너 材料로서 널리 각광을 받고 있는 브롬화부틸고무, 염화부틸고무의 化學 및 配合理論과 이들 單一配合 및 天然고무와의 블렌드加工과 加黃特性에 對하여 검토한 Canada Polysar Limited의 J. Walker의 報告를 要約한 것이다.”……………〈筆者註〉

1. 概 要

1950年代初 튜브레스 타이어가 開發된 이후 타이어의 空氣壓을 維持하고 카카스에로의 공기나 습기 침투를 막기 위하여 천연고무 카카스配合에 대한 인너라이너의 強한 接着力이 要求되어 왔다.

이러한 要求를 充足시키기 위하여 할로겐화부틸고무를 利用한 인너라이너의 研究·開發이 널리 이루어지고 그로 인하여 부틸고무의 耐屈曲疲勞抵抗과 非透過性이 向上되었을 뿐 아니라, 천연고무와 다른 불포화고무와의 共架橋 및 接着에 關한 技術도 向上되었다.^{1,2,3)}

2. 할로겐화 및 加黃에 關한 化學

부틸고무의 할로겐화는 부틸고무의 加黃速度와 加黃反應性을 增大시켜 天然고무와 그의 다른 불포화고무와의 블렌드에도 加黃이 可能하게 하였다. 부틸고무에 이소페닐基의 導入에 따른 二重結合이 있으므로 이온메카니즘에 의해 브롬이나 염소와 反應하게 된다.

NMR分析에 의하면 알릴의 二重結合 90%에 할로겐이 結合되는 반면에 종래의 불포화 부분은 대부분 그대로 維持됨을 알 수 있다.⁴⁾

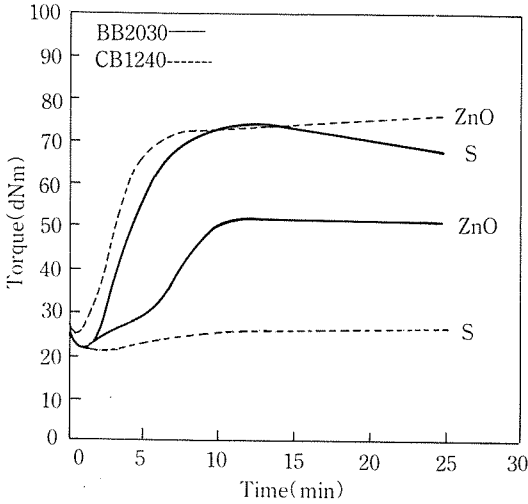
알릴할로겐 構造의 存在로 인하여 할로겐화부틸은 一般의 부틸보다 훨씬 더 加黃速度도 빨라지고 加黃反應性이 커진다. C-Br 結合이 C-Cl 結合보다는 弱하므로 加黃反應性이 增大되는 것이다.

결론적으로, 브롬화부틸은 그 加黃化學에서 훨씬 더 活性이므로 安定劑가 더 必要하게 된다. 바꾸어 말하면 염화부틸은 낮은 反應性을 갖게 되므로 만족할 만한 加黃速度를 갖는 商用高分子이 되기 위해서는 보다 높은 수준의 不飽和도와 할로겐화 알릴이 要求될 것이다.

[그림 1]은 브롬화부틸과 염화부틸 모두가 酸化亞鉛에 의하여 架橋를 하는 것을 나타내며, 단지 브롬화부틸만은 酸化亞鉛이나 加黃促進劑의 存在 없이 黃 單獨으로도 加黃이 이루어짐을 보여 주고 있다. 이러한 독특한 브롬화부틸의 黃加黃은 Feniak 等⁵⁾에 의하여 처음으로 說明되었는데 그들은 mono 또는 disulfide加黃이 이루어지며 加黃體는 熱老化에 의해서 加黃이 원대로 되돌려진다고 하였다.

염기성들(예로서 ZnO) 중의 어느 하나를 첨가함에 의하여 이러한 加黃되돌림을 막을 수 있으며,

* 淸州大學校 理工大學 化學科 助教授, 工學博士



[그림 1] Cure Response

老化特性을 增大시키고 加黃度를 높일 수 있다. 黃의 配合量은 0.1 phr 정도가 適正架橋度를 얻는데 적합할 것이다.

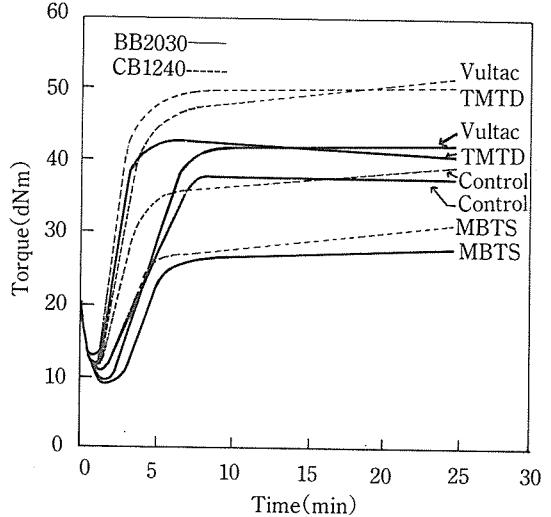
두 가지 폴리머 모두 酸化亞鉛 單獨의 存在하에 서도 加黃을 일으키며, 염화부틸에 높은 含量의 할로겐화 알릴은 브롬화부틸보다 더 높은 架橋度를 얻을 수 있다.

그러나, 브롬화부틸은 스코오치나 가황형태면에서는 염화부틸보다 좋은 균형을 유지한다. 모델配合을 利用한 산화아연 加黃메카니즘 研究에서는 두 가지의 경쟁반응이 일어난다고 밝히고 있다. 그 주된 하나는 할로겐화아연이 가황반응의 촉매로 作用함으로써 가교반응을 일으킨다는 것이다. Baldwin⁷⁾에 의해 설명된 가황과정은 C-C 結合의 形成에 의한 것이다.

촉매는 산화아연 가교반응에서는 관여치 않는 공액디엔그룹의 높은 分率로의 형성 결과로 인한 할로겐화수소의 제거반응을 통하여 반응을 誘發시킨다.

디엔그룹의 형성은 브롬화부틸에서보다는 염화부틸에서 보다 더 쉽게 이루어진다. 그 결과로 가교효율은 염화부틸이, 10%이고 브롬화부틸은 20%이다.⁸⁾

산화아연/황 架橋系에 대한 각기 다른 촉진제 MBTS, TMTD 또는 VULTAC의 첨가에 의한 影



[그림 2] 100% BB2030/CB1240

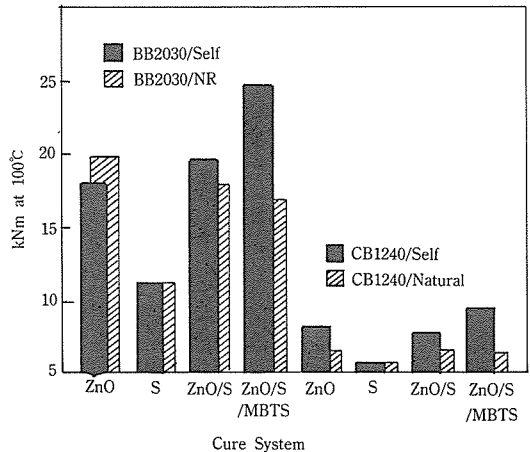
響을 [그림 2]에 나타냈다.

브롬화부틸에서는 TMTD, VULTAC의 존재로 가황속도가 빨라지고 가교도도 높아졌으나 MBTS는 이들을 오히려 저하시키는 효과를 보였다.

MBTS는 배합 싸이클의 初期에 첨가한다면 加工安定性을 增大시키기 위한 스코오치 시간 조정에 극히 유용하다.

비슷한 現象이 염화부틸에서도 관찰되었다. 그러나 높은 가교도는 TMTD와 VULTAC을 배합했을 때 나타났고 MBTS는 브롬화부틸에서보다는 염화부틸에서 덜 효과적이었다.

유효한 결과의 하나로는, 브롬화부틸의 큰 가황



[그림 3] Inner Liner—Hot Adhesion

반응성이 높은 접착강도를 얻게 한다는 것이다. [그림 3]의 수치는 100°C에서 구한 것이다. 또한 놀랄만한 것은 브롬화부틸에서 산화아연 단독사용의 경우가 가장 큰 접착강도를 나타냈음이다.

3. 物理的 性質

stress/strain特性은 할로겐화부틸 두 가지가 모두 비슷하지만 천연고무와의 접착성능면에서는 검토된 모든 가황계에서 브롬화부틸이 우수하다.

또, 두 가지 고무에 천연고무를 블렌드하면 영구압축줄음률이나 영구신장늘음률에 장애를 가져오고 耐熱性, 耐屈曲性, 接着性을 나쁘게 한다(표 1 참조).

4. 應 用

할로겐화부틸고무 인너라이너의 높은 공기 및 습기투과에 대한 저항은 타이어의 내구성을 증대시킨다. 이것은 카카스 내부압력 발생을 최소화하고 벨트 모서리의 분리나 접착파괴를 막고 스틸 타이어 코드의 부식을 방지한다. 인너라이너의 낮은 공기 투과성은 타이어 내부압을 장시간 일정하게 유지시키므로 높은 에너지 효율성을 보장한다.

또한 비정상적인 팽창압력을 정상적으로 유지시키므로 트레드의 수명을 연장시킨다.

이러한 요구된 성능을 얻기 위해서는 인너라이너 배합에서 할로겐화부틸을 100% 하는 것이 가장 이상적이다. 튜브레스 타이어의 가장 우수한 인너

〈표 1〉 EFFECT OF BLENDING HALOBUTYL WITH NATURAL RUBBER

Halobutyl (phr)	100		80		60		40	
	BIIR	CIIR	BIIR	CIIR	BIIR	CIIR	BIIR	CIIR
unaged								
Modulus at 300%(MPa)	4.2	3.7	5.7	5.1	7.1	5.7	8.9	4.3
Tensile (MPa)	9.3	9.9	10.9	10.7	12.8	10.3	14.7	9.7
Elong. at break(%)	740	770	620	620	560	560	490	580
Aged in air, 168 h at 100°C								
Modulus at 300%(MPa)	6.8	5.5	7.6	7.9	8.4	7.7	6.7	3.6
Tensile (MPa)	10.0	10.9	9.8	11.0	9.3	9.2	8.8	5.8
Elong. at break (%)	550	640	420	465	320	365	370	475
Permeability to air, 50 psi at 65°C (Qx10 ⁻⁸)	2.9	2.9	5.4	5.7	9.2	7.5	13.8	13.2
Adhesion at 100°C								
to self (kNm)	16.8	4.4	14.7	4.7	15.2	9.1	15.4	5.2
to NR (kNm)	7.5	1.3	6.2	1.3	14.7	1.9	20.8	2.9
Flex fatigue, air aged 168 h at 120°C Cam #24(kcy)	61.8	72.7	23.6	3.9	0.3	0.1	0.0	0.0

Recipe : Halobutyl/NR 100.0
 N660 black 60.0
 Paraffinic oil 7.0
 Pentalyne A 4.0
 Stearic acid 1.0
 Zinc oxide 3.0
 MBTS 1.25
 Sulphur 0.5

라이너 접착은 브롬화부틸을 사용했을 경우이고, 튜브타입의 스틸 래디알 타이어에서는 라이너의 습기차단막으로 브롬화부틸이 有用하다.

라이너의 습기차단막은 타이어내로의 습기침투와 고무에 대한 스틸코드의 접착성 저하 또는 스틸의 부식이 일어났을 경우 습기를 막아 준다.

또다른 경우의 응용은 염화부틸이나 브롬화부틸을 천연고무와 EPDM에 블렌딩한 白色 사이드월이나 커버스트립이다. 이렇게 함으로써 耐候성과 耐久존性, 接着성이 향상된다.

오늘날 타이어産業에서 승차감, 낮은 소음, 낮은 진동저항, 핸들조작성 등의 向上을 위하여 일반적인 用途로서의 트레드用 고무로도 할로겐화부틸의 블렌드가 검토되고 있다.^{9,10,11)}

5. 結 論

할로겐화부틸의 각기 다른 加黃系에서의 反應性과 할로겐화부틸의 加黃特性을 검토하였다. 브롬화부틸, 염화부틸 모두 넓은 加黃系에서 反應하지만 브롬화부틸이 보다 더 活性이 크다.

브롬화부틸은 黃 單獨으로도 加黃이 되고(ZnO, 촉진제 存在 없이) 加黃系로서 ZnO가 사용된 염화부틸보다 더 가황이 效果的으로 일어난다. 브롬화부틸이 천연고무와의 加黃接着에서도 염화부틸보다 뛰어나다. 그리고, 대부분의 배합에서 빠른 가황속도를 나타냈다. 그리고, 두 가지 폴리머 모두가 천연고무나 그외 다른 불포화고무와 블렌드했을 때 가황이 가능했다.

브롬화부틸, 염화부틸의 주된 용도는 타이어 인너라이너 材料임이 밝혀졌다.

가장 실질적인 가격의 효과를 얻기 위해서 인너라이너 배합은 할로겐화부틸 단독이 유리하다.

타이어外的 用途로서도 염화부틸과 브롬화부틸의 특성을 잘 利用하면 널리 活用될 것이다.

〈參 考 文 獻〉

1. Morrissey, R. T., Industrial and Engineering Chem. 47, 1582, 1955.
2. Baldwin, F. P., Buckley, D. J., Kuntz, I, Robinson, S. B., Rubber and Plastics Age, 500, 1961.
3. Walker, J., Jones, R. H., Feniak, G., Revue Generale des Caoutchoucs et Plastiques, 50, 565, 1973.
4. Vukov, R., Rubber Chem. and Tech., 57, 275, 283, 1984.
5. (i) Canadian Patent 920297.
(ii) Feniak, G., Robinson, K. J., Walker, J., IRC, Prague, 1973.
6. Vukov, R., Zinc Oxide Crosslinking Chemistry of Halobutyl Elastomers—A Model Compound Approach, ACS Rubber Div., Houston, Texas, Oct. 1983.
7. Baldwin, F. P. et al, Rubber Plastics Age, 42, 500, 1961.
8. Vukov, R., Wilson, G. J., Crosslinking Efficiency of some Halobutyl Curing Reactions, ACS Rubber Div., Denver, Colorado, Oct. 1984.
9. Tyurina, V. S., Shuarts, A. G., Int. Pol. Science and Tech. 3 (1) KK 76/01/32, 1976.
10. U. S. Patent 4, 323, 485, April 1982.
11. Japanese Patent 59, 206, 208, 1984.