

# 1-Chlorobutadiene-Butadiene Copolymer의 水架橋反應에 관한 研究(Ⅱ)

柳 徐 善 · 白 南 哲

慶熙大學校 化學工學科

(1987年 11月 3日 接受)

## A Study on Curing Reaction of 1-Chlorobutadiene-Butadiene Copolymer by Moisture

Chong-Sun Yoo, Nam-Chul Paik

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee Univ.

(Received on November 3, 1987)

### ABSTRACT

In this study, as one of the developing ways of the functional elastomer, improvement of the functionality of 1-Chlorobutadiene-Butadiene Copolymer(CB-BR) was attempt through curing reaction by moisture.

The curing reaction of CB-BR was determined an use of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane (APS) and  $\gamma$ -Aminopropylmethyldiethoxysilane(ADS) as a crosslinking agent with filler also the uncrosslinked elastomer was exposed in the air and curing reaction by moisture in the air was studied.

The results obtained are as follows.

1. APS was more efficient than ADS as a crosslinking agent for CB-BR
2. Optimum amount of APS for moisture cured elastomer was  $r=1.5$ (at the ratio of  $\{APS\}/\{Cl^*\}$ ) also in case( $r=1.5$ ), elastomer formed after soaking  $T_g$  had similar physical properties with elastomer crosslinked by sulfur and it was very good.
3. Uncrosslinked elastomer(CB-BR+APS+Silica) was easily crosslinked by exposure to the air, and the physical properties was also satisfactory

### 1. 緒 論

前報<sup>1)</sup>에서 機能性 elastomer의 開發을 目的

으로 1-chlorobutadiene-butadiene copolymer (CB-BR)의 水中架橋反應이 檢討되었다. CB-BR은 架橋劑로써  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane

을 配合하는것에 依해 70°C의 溫水中에서 용이하게 架橋體를 形成하며 또한 良好한 物理的性質을 갖는것으로 나타났다. 그러나 溫水浸漬時間이 길어짐에 따라 架橋密度와 引張強度가 減少하는 것이 問題點으로 되었다.

本報에서는 前報<sup>1)</sup>에 이어서 充填劑配合 CB-BR未架橋體의 水中架橋反應을 檢討하였다. 架橋劑는 3作用性인  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APS) 과 2作用性인  $\gamma$ -aminopropylmethyldiethoxysilane (ADS)을 充填劑는 carbon black 과 silica를 利用하였으며 이들 架橋體와의 物性比較를 위해 sulfur架橋體를 製作하였다. 또한 大氣中の 濕氣에 의한 架橋反應의 進行에 대해서도 檢討하였다.

## 2. 實 驗

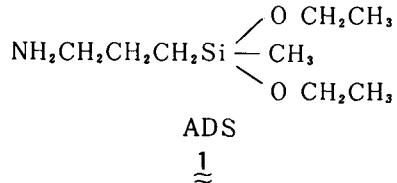
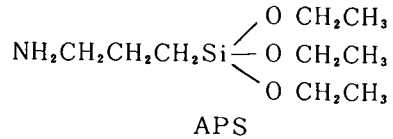
### 2.1 試 料

CB-BR latex는 東洋曹達(株)製를 既報<sup>2)</sup>와 같이 精製, 使用하였으며 元素分析法, UV法 및 文獻<sup>3)</sup>에 의해 定量한 作用基의 含量을 Table 1에 나타내었다.  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane 과  $\gamma$ -aminopropylmethyldiethoxysilane은 日本信越化學工業(株)製를 減壓蒸溜해서 利用하였으며 構造는 1과 같다.

Table 1. Properties of CB-BR latex

Total solid content(wt%)		21.4
pH		9
[OH] × 10 <sup>4</sup>	(mol/g)	1.57
[Cl] <sub>active</sub> × 10 <sup>4</sup>	(mol/g)	1.71
[Cl] <sub>total</sub> × 10 <sup>4</sup>	(mol/g)	3.89

充填劑로 利用한 silica는 日本Silica工業(株)製 NIPSIL VN-3를, carbon black(HAF)은 三菱化成(株)製 Diablack-H를 使用하였으며, silanol基 縮合觸媒로 使用한 di-n-butyltin dilaurate(DBTDL)은 和光純藥工業(株)製 特級試藥을 利用하였다. 고무用試藥 및 기타試藥은 市販品을 그대로 使用하였다.



### 2.2 配合과 架橋條件

6 inch two roll open mill에서 CB-BR을 5分間 素練하였다. 그리고 roll上에서 먼저 APS나 ADS를 다음에 DBTDL, carbon black 또는 silica, stearic acid를 配合하였다. 黃架橋體의 경우도 같은 方法으로 配合한 후 5回 薄通하여 配合고무를 얻었다. 여기에서 素練, 配合 및 薄通에 要하는 時間은 35分으로 통일하였으며 配合고무를 所定條件에서 가열press하여 未架橋 또는 架橋고무 sheet를 얻었다. 또한 未架橋고무의 경우는 sheet를 70°C의 溫수에 所定時間 浸漬해서 架橋고무를 얻었으며 實驗에 利用한 配合表는 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

### 2.3 膨潤試驗

架橋體 sheet로 부터 25×8×1mm의 試驗片을 잘라내어 벤젠 100ml에서 72時間 浸漬했다. 그리고 膨潤試料中の Gel고무의 容積分率 Vr 및 Gel分率 g를 계산하여 Flory-Rehmer式<sup>4~5)</sup>에 의해 가교밀도  $\nu_s$ 를 구했다.

### 2.4 引張試驗

架橋體 sheet로 부터 JIS 3號 단별형 시험편을 만들어 2cm의 간격으로 표시를 한 후 引張試驗을 하였다. 測定溫度는 室溫이었고 引張速度는 100mm/min이었다.

測定用 試驗機는 日本 新興通信工業(株)製 TOM/200D型 万能引張 試驗機를, 記錄計로서는 RC 9001型 X-Y-T 記錄計를 利用하였다.

Table 2. Compounding recipe of moisture-curable CB-BR.

No	1	2	3	4	5	6
CB-BR	100	100	100	100	100	100
APS	0	1.89	3.79	5.68		5.68
ADS					4.91	
DBTDL	0	0.09	0.19	0.28	0.25	0.28
Silica	40	40	40	40	40	
HAF						40
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
$r^{1)}$	0	0.5	1	1.5	1.5	1.5
$r^{2)}$	0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Press condition	150°C × 20min					
Soaking condition	70°C × 0.6, 24, 72hr					

1) Molar ratio of [APS]/[CI\*]

2) Molar ratio of [DBTDL]/[APS]

Table 3. Compounding recipe of press-curable CB-BR.

No.	CB-BR	S	Accelerator (MSA)	Silica	HAF	ZnO	Stearic acid
1	100	2	1.5	40	-	5	2
2	100	2	1.5	-	40	5	2
Press condition						150°C × 45min	

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1 水架橋에 미치는 架橋劑와 充填劑의 影響

Table 2의 配合에 따라서 APS量이 水架橋에 미치는 影響을 檢討하였다. 또한 架橋點이 3個인 3作用性 APS를 使用했을 경우와 架橋點이 2個인 2作用性 ADS를 使用했을 경우 補強劑로써 HAF을 使用했을 경우, Silica를 使用했을 경우를 相互比較 檢討하였다.

여기서 press condition은 150°C 20分, 溫水浸漬溫度는 70°C 이었다. 溫水浸漬時間에 대한 CB-BR의 架橋密度를 Fig.1에  $T_b$ 의 變化를 Fig.2에  $E_b$ 의 變化를 Fig.3에  $M_{100}$ ,  $M_{50}$ 의 變化를 Fig.4, 5에 各各 나타내었다.

Fig. 1로부터 溫水浸漬에 대한 架橋密度는 AP S의 量을 증가시킬수록 증가하고 있으나  $r=0.5$ 의 試料에 比하여  $r=1.0$ , 1.5의 試料는 架橋密度의 현저한 증가를 보였다. 또한 2作用性的 ADS에서도 浸漬時間의 증가에 따라 架橋密度가 증가하고 있으나 적은 값을 나타냈으며 APS無配合의 control試料에 있어서는 浸漬時間의 증가에 따라 架橋密度가 적어지는 경향을 나타내었다. 한편 HAF에 의해서 補強한 試料에 있어서는 큰 變化가 없었다.

Fig. 3의 伸長率을 보면 HAF를 配合한 試料를 除外하고, 모든 試料에 있어서 200% 程度의 적은 값을 나타냈는데 이는 silica補強에 의하여 粘度가 上昇하고 tension set%가 增加하기 때문이라고 생각되며<sup>6,7)</sup> 또한 HAF 配合試料

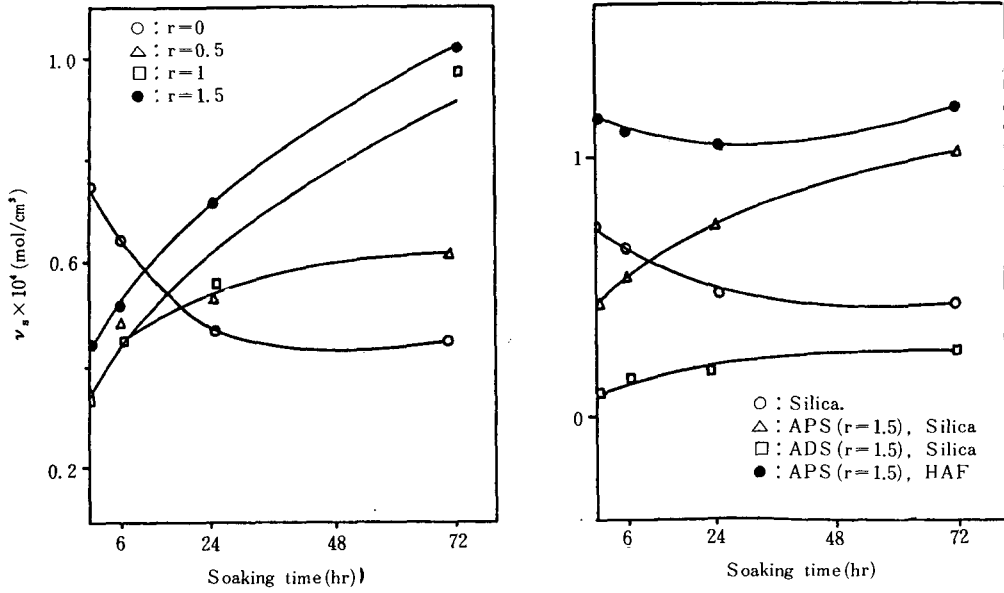


Fig. 1. Effect of soaking time at 70°C on  $\nu_s$  moisture-cured CB-BR.

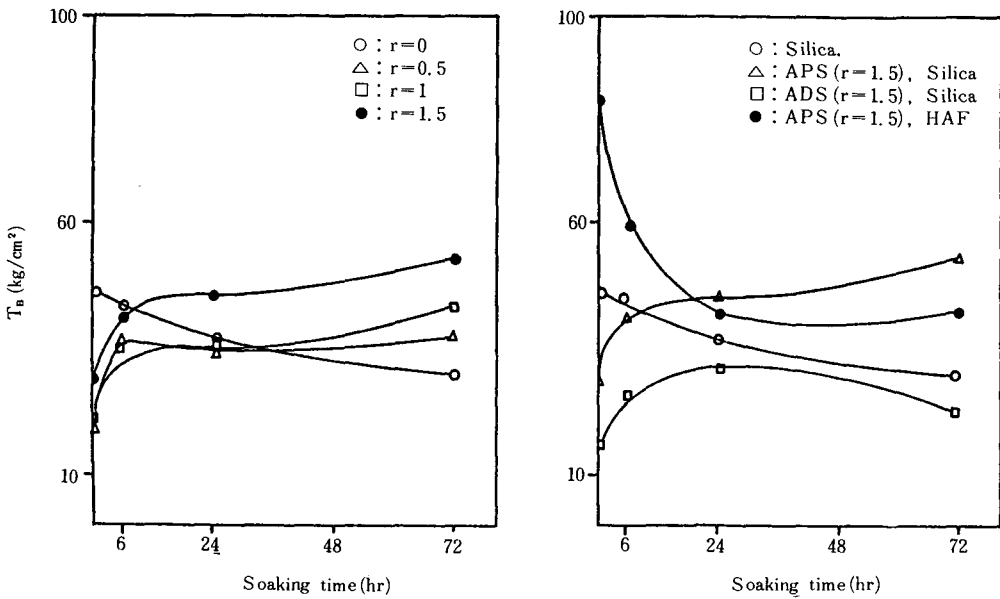


Fig. 2. Effect of soaking time at 70°C on  $T_B$  moisture-cured CB-BR.

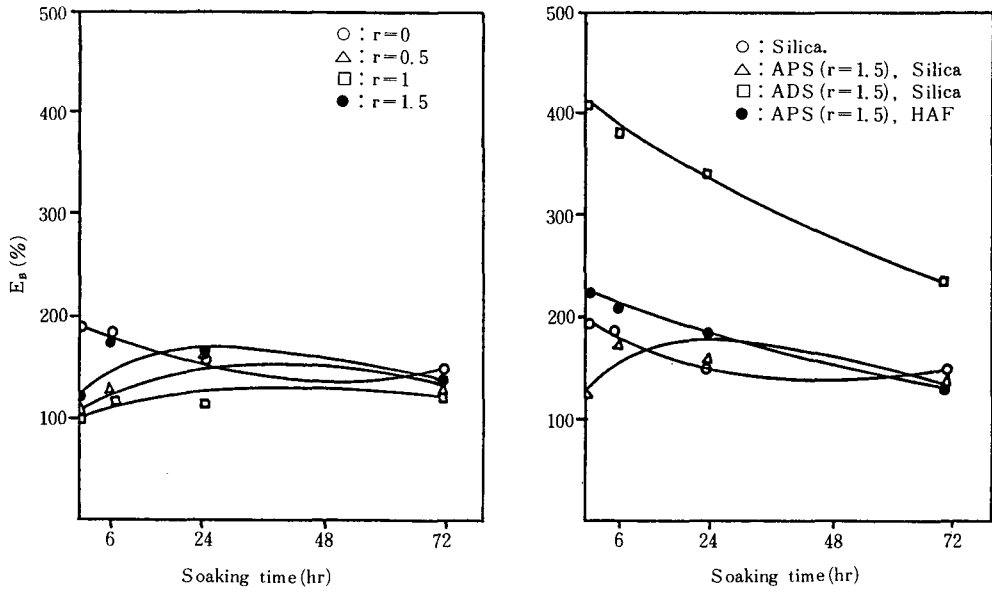


Fig. 3. Effect of soaking time at 70°C on  $E_b$  moisture-cured CB-BR.

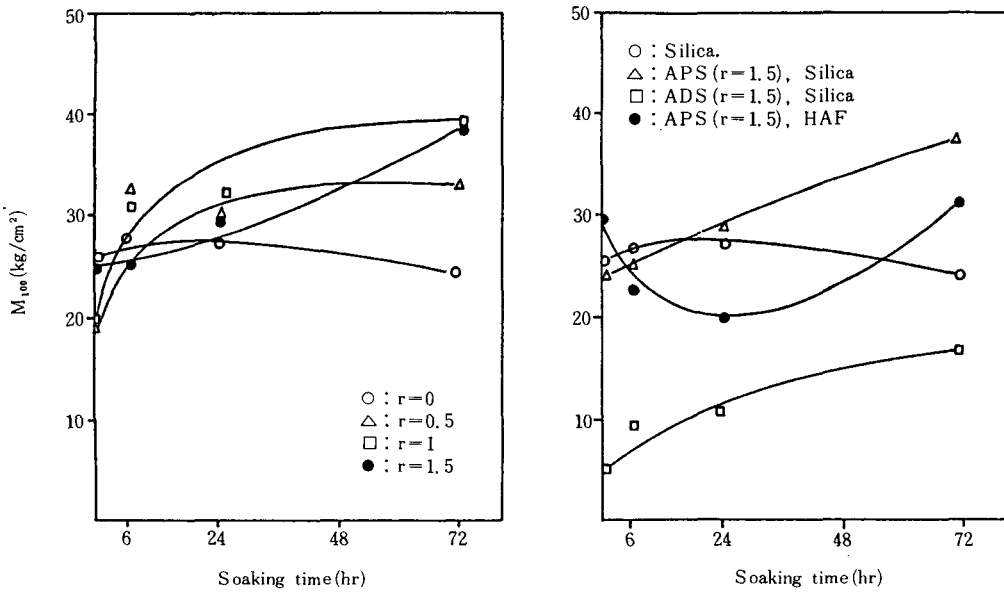


Fig. 4. Effect of soaking time at 70°C on  $M_{100}$  moisture-cured CB-BR.

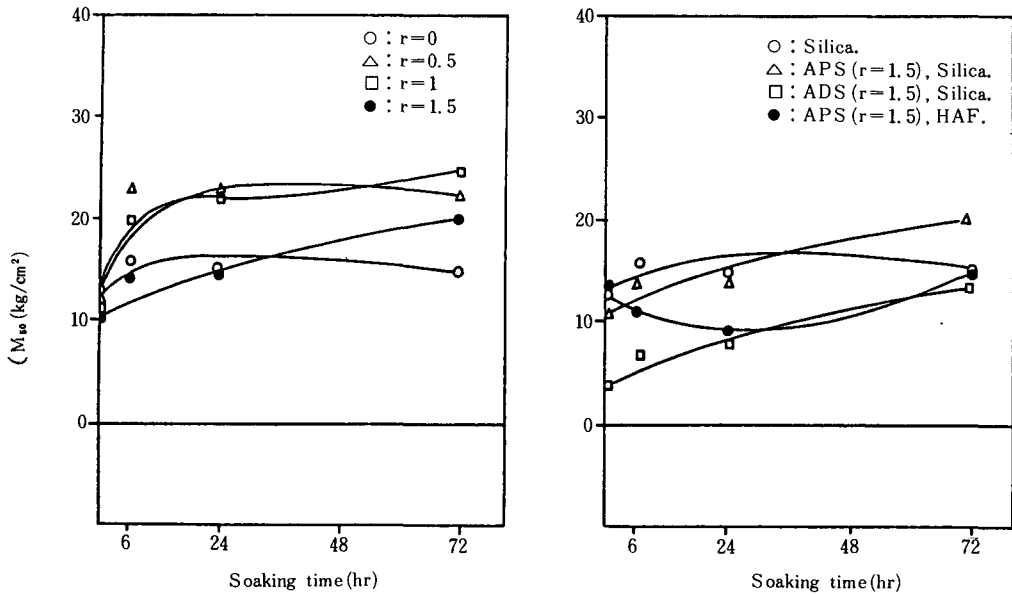


Fig. 5. Effect of soaking time at 70°C on  $M_{50}$  moisture-cured CB-BR.

와 無配合試料에 있어서는 物理的인 結合<sup>8,9)</sup>을 하고 있는 이들 試料가 溫水浸漬에 依해 物理結合이 損傷되어 伸長率이 減少하고 있다고 생각 된다.

Fig 2, Fig. 4, 5의  $T_B$ ,  $M_{100}$ ,  $M_{50}$ 을 보면 APS의 量이 增加할수록 그 값은 증가하나 HAF配合의 경우는 架橋密度에 비례하여 감소하는 경향을 나타냈다. 이 원인 또한 溫水浸漬에 의한 物理的 結合의 損傷때문이라고 생각되며 浸漬前의  $T_B$ 가 83.6kg/cm<sup>2</sup>으로서 silica配合 試料에 비해 큰 값을 나타내는데 이 原因은 HAF가 silica에 비해 뛰어난 補強劑이기 때문이며 配合藥品과는 아무런 關係가 없다고 생각된다. 한편 2作用性인 ADS를 配合한 경우에도 浸漬時間에 따라 引張強度가 增加하다가 浸漬 72時間 試料에서는 감소하는데 이 原因은 알 수 없었다.

Fig. 6에는 APS와 ADS의 架橋密度에 대한 引張強度 및 100% 伸長時의 modulus  $M_{100}$ 의

關係를 나타내었다. Fig. 6을 보면  $T_B$ 는 APS, ADS 두 경우 모두 증가하다가  $\nu_s$ 가 커지는 쪽에서 감소하였다. 그 原因은 彈性體를 架橋시키는 경우 特定한 架橋密度에서 最高強度를 나타내며 過剩의 架橋點이 分子의 配列 結晶化에 장애가 되기 때문이라고 보고되어 있으며<sup>10)</sup> 또한 한편으로는 架橋와 더불어 架橋密度와 引張強度는 커지지만 架橋點의 증가에 따라 局部應力集中의 集中度가 增加하여 引張強度를 감소시킨다는 설명도 있다.<sup>11,12)</sup>

그리고 100% 伸長時의 modulus는 直線의으로 증가하지만 이것 또한 어느 程度의 架橋密度에 도달하면 같은 경향을 나타낼 것이라 생각된다. 한편 APS와 ADS의 架橋密度에 현저한 差異가 생겼는데 이를 檢討하기 위하여 Fig. 1을 基礎로 하여 (1)~(4)式<sup>13,14)</sup>으로 架橋點形成速度와  $\nu_\infty$ 를 算出하여 Table 4에 나타내었다.

$$\frac{d\nu}{dt} = k(\nu_\infty - \nu) \dots \dots \dots (1)$$

$$k\nu = k\nu_{\infty} - \left(\frac{d\nu}{dt}\right) \dots\dots\dots (2)$$

$$\nu = \nu_{\infty} - \frac{1}{k} \left(\frac{d\nu}{dt}\right) \dots\dots\dots (3)$$

$$\nu = -\frac{1}{k} \left(\frac{d\nu}{dt}\right) + \nu_{\infty} \dots\dots\dots (4)$$

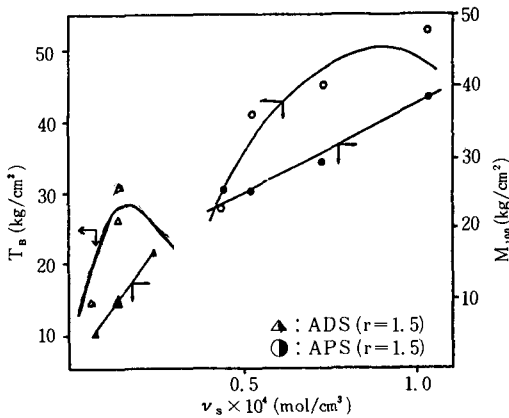


Fig. 6. The relation of  $\nu_s$  and  $T_B$ ,  $M_{100}$ .

Table 4. Kinetic data of crosslinking rate and

Sample	r	$\nu_{\infty}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	k (sec <sup>-1</sup> )	$\nu_{\infty}$ [C]*
APS	0.5	$0.86 \times 10$	$0.58 \times 10$	0.50
APS	1.0	$1.0 \times 10$	$0.64 \times 10$	0.58
APS	1.5	$1.1 \times 10$	$0.67 \times 10$	0.64
ADS	1.5	$0.8 \times 10$	$0.21 \times 10$	0.47

Table 4로 부터 2作用性 즉 架橋點이 2個인 ADS (f=2)와 架橋點이 3個인 APS (f=3)의  $\nu_{\infty}$ 는 理論的으로는 ADS r=1.5의 경우와 APS r=1.0의 경우의 架橋密度가 같아야 하지만 APS 쪽이 큰 것으로 나타났다. 이 理由는 APS와 ADS의 架橋點 f=2, f=3가 幾何學的인 架橋點을 갖기 때문이라 생각된다. 2에는 silica配合 CB-BR의 APS에 의한 架橋를 圖式的으로 나타내었다.

한편 架橋效率를 높이기 위해서는 f=4인 4作用性架橋劑<sup>15)</sup>를 使用함으로써 可能하리라 생

각된다.

以上の 結果로 부터 APS의 添加量은 過剩 (r=1.5)하게 添加하였을 경우 72時間동안 溫水中에 浸漬할 때  $\nu_s = 1.02 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>으로 가장 컸으며 이 값은 CB-BR의 活性鹽素와 約 60%程度 反應한 것으로 나타났다.

그리고 引張強度  $T_B$ 도 52.8 kg/cm<sup>2</sup>으로 가장 큰 強度를 갖는 것으로 나타났으며 또한 APS를 利用한 水架橋에 있어서는 補強劑로서 carbon black 보다 silica가 適合한 것으로 判斷되었다.

Table 5에는 CB-BR 水架橋體와의 物性比較를 위해 Table 3의 配合를 利用하여 150°C · 45分 press條件에서의 sulfur架橋體의 物性 및 CB-BR 水架橋體의 物性を 나타내었다.

Table 5. A properties of cured CB-BR

		$\nu_{\infty}$ (10 <sup>-4</sup> mol/cm <sup>3</sup> )	$T_B$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$E_B$ (%)	$M_{100}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$M_{50}$ (kg/cm <sup>2</sup> )
S-cure	HAF	2.63	108.5	221	35.8	16.6
	Silica	1.12	43.6	96	41.9	21.9
Moisture-cure	Silica (soaking t. $T_{72}$ )	1.02	52.8	141	38.4	20.4

Table 5를 보면 HAF 配合 架橋體가 silica配合 架橋體에 비하여  $\nu_s$ ,  $T_B$  및  $E_B$ 가 좋은 것으로 나타났으나  $M_{100}$ ,  $M_{50}$ 은 silica配合 架橋體가 優秀하였다. 이는 HAF의 뛰어난 補強性<sup>8)</sup>과 silica 配合物의 粘度上昇에 起因한 硬化에 의한 것이라 생각된다.

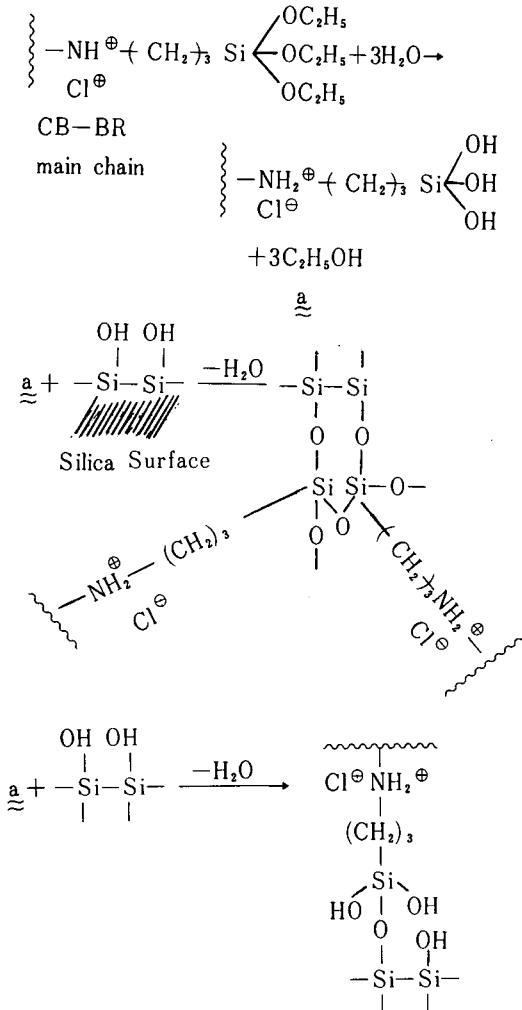
한편 CB-BR 水架橋體가 silica配合 sulfur架橋體보다  $T_B$ 와  $E_B$ 는 컸으며 또  $M_{100}$ ,  $M_{50}$ 도 匹敵할 만한 物性を 갖는 것으로 나타났다.

### 3.2 大氣 濕氣에 의한 CB-BR의 水架橋

Table 2의 APS配合 (r=1.5)을 利用하여 水架橋가 大氣中の 濕氣에 의해서 進行하는가를 檢討하였다. 여기서 曝露期間中の 室溫은 24~

30°C였으며 濕度는 75~85%였다.

曝露期間에 對한  $\nu_s$ ,  $T_B$ 의 變化를 Fig. 7에  $M_{100}$ ,  $M_{50}$ 의 變化를 Fig. 8에,  $E_B$ , Set%의 變化를 Fig. 9에, 이들의 物性を Table 6에 各各 나타내었다. CB-BR에 APS를 配合하면 大氣中의 濕氣에 의해서 架橋가 進行하고 거의 14日 程度에서 架橋가 完了하였다. 또한  $\nu_s$ 는 溫水浸漬에 의한 값보다 크게 되었으며 引張強度  $M_{100}$ ,  $M_{50}$ 도 모두 큰 값을 나타냈다. 그러나  $E_B$ 는 비슷한 경향을 보였으며 tension set는 큰 變化는 없었으나 점차적으로 줄어드는 경향을 나타냈다.



2 A typical crosslinking in CB-BR with silica.

그리고 APS 配合物( $r=1.5$ )의 溫水浸漬 72 時間의  $\nu_s$ 는 大氣中에서 1週間 曝露하는 것과

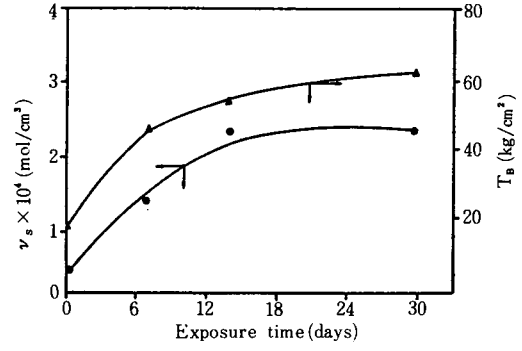


Fig. 7. Effect of atmospheric moisture  $\nu_s$  and  $T_B$

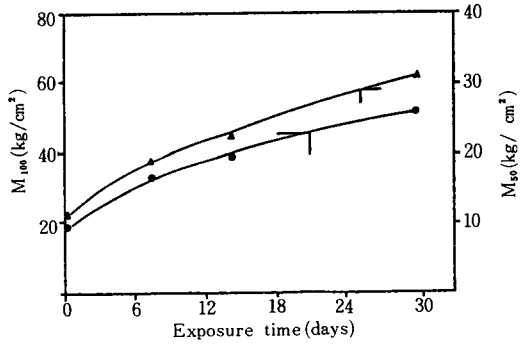


Fig. 8. Effect of atmospheric moisture on  $M_{50}$  and  $M_{100}$

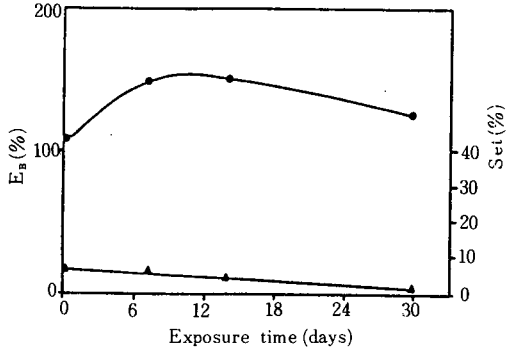


Fig. 9 Effect of atmospheric moisture on  $E_B$  and tension set



Table 6. Properties of atmospheric moisture-cured of CB-BR

Exposure time (days)	$\nu_s$ ( $10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup> )	$T_B$ (Kg/cm <sup>2</sup> )	$E_B$ (%)	$M_{100}$ (Kg/cm <sup>2</sup> )	$M_{50}$ (Kg/cm <sup>2</sup> )
0	0.31	18.8	104	18.4	10.6
7	1.22	46.1	149	33.0	19.1
14	2.26	53.2	149	37.6	21.6
30	2.30	62.4	125	51.9	30.6

匹敵할 만한 값을 나타냈다. 또한 溫水中에 浸漬하는 것 보다 大氣中에 長時間 曝露하는 方法이 物性面에서 좋은 結果를 나타냈는데 이 理由는 前述한 溫水浸漬中 多量의 水分에 依한 加水分解反應 때문이라 생각되며 silica의 補強에 의해서도 加水分解反應을 完全히 防止하지 못한 結果라고 생각된다.

#### 4. 結 論

本 研究는 機能性elastomer 開發의 一環으로서 1-chlorobutadiene-butadiene copolymer (CB-BR)의 水架橋에 의한 機能性的의 向上에 目的을 두었다.

架橋反應은 架橋劑로서  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane(APS)과  $\gamma$ -aminopropylmethyldiethoxysilane(ADS)을 利用하여 充填劑와 함께 實際工程에서 配合하여 水中架橋反應을 進行시켜 이에 따른 物性を 檢討하였으며 APS, Silica配合 CB-BR 未架橋體를 大氣中에 曝露함으로써 大氣水分에 의한 架橋反應을 檢討함으로서 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 3作用性 架橋劑인 APS는 2作用性 架橋劑인 ADS보다 CB-BR에 대해 뛰어난 架橋效率를 갖는것으로 나타났다.

2. CB-BR+APS 水架橋體에 Silica를 補強하여 APS의 最適添加量을 檢討한 結果  $r=$

1.5인 경우 浸漬 72時間 後의 物性이 CB-BR + Sulfur架橋體의 物性に 匹敵할만큼 良好하다는 사실을 알았다.

3. CB-BR+APS+Silica의 未架橋體를 大氣中에 曝露함으로써 쉽게 架橋反應이 進行되며 이 架橋體의 物性도 優秀하였다.

#### 參 考 文 獻

1. 柳宗善, 白南哲: 韓國 고무學會誌, 22(3), 195 (1987)
2. 柳宗善, 山下晋三, 白南哲: 韓國 고무學會誌, 22(2), 109 (1987)
3. S. Yamashita et al, Macromolekular Chemie, 56, 65 (1976)
4. 山下晋三, 「ゴム技術의 基礎」, 日本ゴム協會, 東京 p. 39 (1983)
5. J. Fxory, J. Chem. Phys., 18, 108 (1950)
6. 日本 Silica (株) 編 「Nipsil Technical Report」, No. 1, 東京 (1984)
7. 古川淳二, 岡本弘, 稱坦愼二, 日本ゴム協會誌, 49, 596 (1976)
8. 高橋浩, 山下晋三, 提和男, 「Carbon Black」, 講談社, p. 183 (1978)
9. S. Kaufman: J. Polym. Sci, 9, 829 (1971)
10. 古川淳二, 日本ゴム學會誌, 29, 475 (1972)
11. 山下晋三, 日本化學會誌, 26, 804 (1974)
12. 古川淳二, 日本ゴム學會誌, 30, 1014 (1957)
13. 占部誠亮, 「ゴム技術의 基礎」 日本ゴム協會, p28, 39, 233 (1983)
14. 田中太郎, 「物理化學」, 化學同人, 日本. 331 (1985)
15. F. Liang, P. Dreyfces: J. Appl. Polym. Sci. 29, 3147 (1984)