

Silane Coupling劑와 高分子彈性體間의 溶液反應에 대한 速度論的 解析

朴 英 秀 · 尹 晷 植 · 柳 揆 善 · 白 南 哲

慶熙大學校 工科大學 化學工學科

(1990年 5月 7日 接受)

Kinetic Analysis of Solution Reaction between CR and Silane Coupling Agents

Young-Su Park, Jeong-Sik Yoon, Chong-Sun Yoo, Nam-Chul Paik

Dept of Chemical Engineering, Kyung Hee University

(Received May, 7, 1990)

ABSTRACT

In this study, as one way of developing the new cross-linking method that is curable in water, kinetic analysis of solution reaction between CR and silane coupling agents was attempted.

First, CR was reacted with silane coupling agents in solution state. According to the time, reaction quantity was pursued by gas chromatography. Also, reaction rate coefficient and activation energy were calculated from the reaction quantity. Silane coupling agents which were used in this study were MPS, CPS and VES.

I. 緒 論

Polychloroprene(以下 CR)은 1930年代에 開發된 오랜 歷史를 가진 合成彈性體中의 하나로 耐候性, 耐오존性, 耐熱老化性 및 耐油性이 優秀한 彈性體로 工業的 用途로서 自動車部品, 電線 및 接着劑 등에 널리 利用되고 있다.¹⁾

또한 silane coupling劑는 一般式 $R'-Si(OR)_3$ 을 갖는 單量體 실란으로 지금까지 고무工業分野에 있어서는 주로 補強性 無機充填劑의 表面處理劑로 利用되어왔다.^{2~5)}

그러나 最近 고무彈性體分野에 있어서도 silane coupling劑의 알콕시 실릴기가 물 存在下에서 縮合反應이 가능하고 또다른 作用基와 高분자 matrix간의 化學結合이 가능한 것으로 판단됨에 따라 1-chlorobutadiene-butadiene(以下 CB-BR)

共重合고무와 γ -aminopropyltriethoxysilane(APS) 을 配合할 때 CB-BR이 水中에서 架橋反應이 進行되어 架橋點을 形成하는 것 등 多數의 論文이 報告되어 있다.^{6~8)}

本 研究에서는 polychloroprene 彈性體의 새로운 架橋方法開發의 일환으로 chloroprene 彈性體에 silane coupling劑인 MPS, CPS 및 VES를 가하여 이들 各各을 톨루엔 溶液中에서 溫度를 變化시키면서 反應시켜 CR에 grafting시키고 이 때의 反應量을 GC에 의해 定量함으로써 反應時間에 따른 反應量을 구하고 이것으로부터 反應速度常數, 活性化에너지 및 頻度因자를 산출하여 silane coupling劑의 polychloroprene에 대한 水中架橋反應의 架橋劑로서 타당성 여부를 檢討하였다.

II. 實 驗

1. 實驗材料

Chloroprene rubber는 日本 電氣化學(株)製 M-40 type을 使用하였으며 coupling agents로서 γ -mercaptopropyltrimethoxysilane(MPS), γ -chloropropyltrimethoxysilane(CPS) 및 vinyltriethoxysilane(VES)는 日本 信越化學工業(株)製를 정제 使用하였다. 또한 檢量線作成을 위한 標準試藥으로 *n*-undecane은 스위스 Fluka化學工業(株)製 特級試藥을 使用하였다.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1 CR과 silane coupling製와의 反應

CR을 톨루엔에 녹여 溶液狀態로 한 후 acetone 및 methanol로 精製한 다음 實驗에 使用하였다.⁶⁾ 實驗은 三方 cock, 還流管, magnetic stirrer 및 鹽化칼슘관을 갖춘 500ml 2口 플라스크 내에서 CR을 톨루엔에 溶解시켜 3.5 wt%의 톨루엔 溶液을 準備하였다. 이 溶液에 silane coupling製를 가하고 暗所 窒素霧氣下에서 反應을 開始하였다. 여기에서 silane coupling劑의 量은 CR의 活性鹽素와의 反應이 100% 일어난 경우에도 未反應 silane coupling劑를 定量할 수 있도록 $r = [S.C.] / [Cl] = 2.0$ 이 되게 가하였으며 silane coupling劑의 1/4에 해당하는 量만큼의 *n*-undecane을 標準物質로서 가하였다.

이렇게 준비한 溶液을 각기 다른 溫度에서 反應時間에 따라 sampling하여 고무분을 메탄올로 浸漬시키고 上澄液中에 포함되어 있는 未反應 silane coupling劑를 GC로 定量한 후 미리 作成한 檢量線에 의해 反應率을 구하였다.

2.2 Gas Chromatography의 測定

GC는 VARIAN(美國)劑 Model 3700을 利用하였으며 試料의 成分分析을 위한 條件은 Table 1에 나타내었다.

또한 測定값의 精密도를 높이기 위하여 各各의

Table 1. Conditon of gas chromatography

Sample size	3 μ l
Column ⁹⁻¹¹⁾	10% OV101 WHP 80/100 2M 1/8"
Column temp.	70~230°C
Heating rate	15°C/min
Injection temp.	250°C
DET temp.	150°C
Detector	TCD
Carrier gas	N ₂ , 20 ml/min
Current	190mA
TCD scase	1mV full scale
Chart speed	1cm/min
Attenuator	2
Sensitivity	16

sample에 대해 3회씩 測定하여 그 平均값을 취하였다.

III. 結果 및 考察

1. CR과 MPS의 溶液反應

CR과 MPS와의 時間에 따른 反應率의 測定結果는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 보면 MPS는 CR과의 反應성이 뛰어난 것으로 나타났는데 80°C에서는 T₄₅, 100°C에서는 T₂₀ 以內에 反應率이 100%를 초과하였으나 60°C의 경우는 T₇₂까지 反應率이 100%에 미치지 못하는 結果를 나타내었다. 이 때 反應率이 100%를 초과하는 경우는 다음과 같은 세가지 理由를 생각할 수 있다.

첫째는 MPS가 CR중의 allyl位의 活性鹽素 뿐만 아니라 二重結合部分과도 反應할 수 있으며

둘째, 反應率을 未反應 MPS를 定量하여 算出하기 때문에 MPS 自體가 서로 縮合하므로써 反應率이 過剩으로 評價된 것일수도 있다.

셋째, MPS는 CR중의 反應성이 강한 allyl位의 活性鹽素와 反應하는 것이 아니라 非活性鹽素와도 反應溫度가 증가할수록 어느 程度 反應하기 때문이라 생각된다.

한편, CR과 MPS가 2次反應으로 進行한다고 假定하고 反應時間에 따른 反應率의 變化를 2次 反應速度式에 적용하여 原點을 經하는 直線이 얻어질 경우 그 기울기가 2次 反應速度常數가 될 것이다. Fig. 2에는 各各의 反應溫度에서 얻은 結果를 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 全溫度에 있어서 良好한 直線關係가 얻어져 反應은 2次 反應으로 進行하고 있다는 것이 확인 되었다. 그리고 直線의 기울기로 부터 2次 反應 速度常數를 구했다.

또한 Arrhenius式¹²⁾에 基礎하여 얻어진 各 溫度 에서의 2次 反應速度常數의 對數를 絕對溫度의

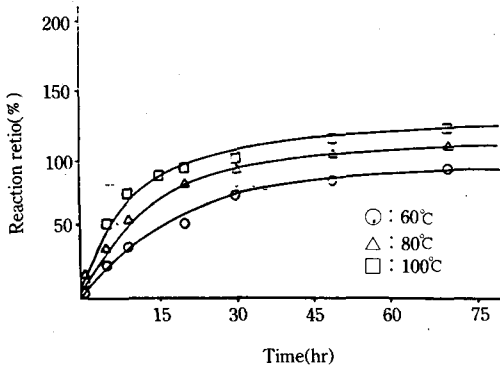


Fig. 1. Time-conversion curves for the reaction of CR with MPS.

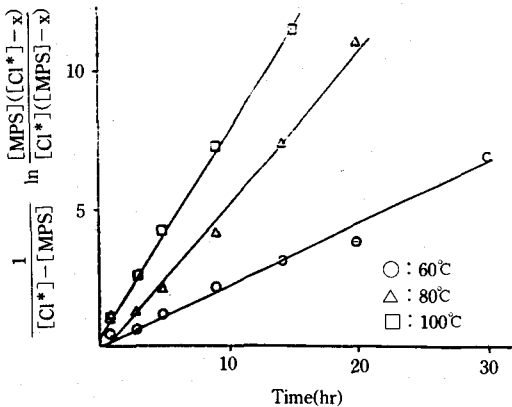


Fig. 2. Second-order plots for the reaction of CR with MPS.

逆數에 대해서 plot하여 그 結果를 Fig. 3에 나타내었다.

Arrhenius式은 $\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ 로 표시할 수 있으며 Fig. 3의 기울기로 부터 活性化에너지 E_a 를, 切片으로 부터는 頻度因子 A 를 算出하였다. Fig. 2에서 直線의 기울기로 부터 구한 各 溫度에서의 2次 反應速度常數와 또 Fig. 3으로 부터 구한 活性化에너지 및 頻度因子를 Table 2에 表示하였다.

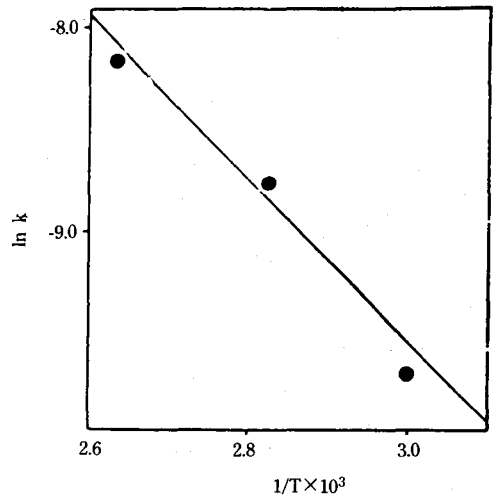


Fig. 3. Arrhenius plot for the reaction of CR with MPS.

Table 2. Kinetic data for the reaction of CR with MPS

Temp. (°C)	$K \times 10^3$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	E_a ($KJ \cdot mol^{-1}$)	A ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)
60	0.61		
80	1.56	33.93	13.87
100	2.82		

2. CR과 VES의 溶液反應

CR-톨루엔 溶液에 VES와 *n*-undecane을 가하고 60°C, 80°C 및 100°C에서 反應시켜 反應時

間에 따른 未反應의 VES를 GC로 定量하여 反應率을 구하였으며 VES도 MPS와 마찬가지로 溶液狀態에서 CR과 용이하게 反應하는 것으로 나타났다. 또한 VES와 CR과의 反應도 前述한 MPS와 같은 方法으로 plot하면 良好한 直線關係가 얻어지므로 이 反應도 2次反應으로 進行되고 있음이 확인되었으며 이 結果로 부터 2次反應速度常數를 구했다. 또한 Arrhenius式으로 부터 구한 活性化에너지 E_a 와 頻度因子 A 를 Table 3에 一括 表示하였다.

Table 3. Kinetic data for the reaction of CR with VES

Temp. (°C)	$K \times 10^4$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	E_a ($KJ \cdot mol^{-1}$)	A ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)
60	0.48		
80	1.33	35.56	2.77
100	1.89		

여기에서 反應速度常數를 앞에서 實驗한 MPS와 比較하면 100°C일 때 VES는 1.89인 반면 MPS는 2.82가 되어 MPS가 VES보다 큰 것으로 나타났다. 또한 活性化에너지도 적은 것으로 나타났는데 이는 活性化에 대한 作用基의 反應性이 비닐基보다는 메르캅탄基가 크기 때문이라고 생각되며 또한 메르캅탄基를 갖는 MPS의 경우 sulfur system에 의한 加黃反應과 같은 反應이 일어날 수 있기 때문에 二重結合部分에서의 反應點을 더 많이 만들 것으로 생각되며 이들 反應이 自由라디칼 反應이라기 보다는 이온反應일 것이라고 추측된다.

3. CR과 CPS의 溶液反應

CR과 CPS의 反應은 앞의 MPS와 VES와의 反應이 실제로 活性化鹽素에서 일어나는지를 確認하기 위한 control 試料로써 使用하였다.

CR-톨루엔 溶液과 CPS와의 反應은 60°C에서는 比較的 용이하지만 溫度가 80°C와 100°C로 올라감에 따라 反應率이 다른 것에 비해 조금밖에

증가되지 않았고 또한 反應率이 100%를 넘지 않았다. 이는 主鎖에 活性化鹽素를 갖는 CR과 作用基로서 鹽素를 갖는 CPS와의 反應이므로 一定溫度가 되면 CR이 活性化狀態가 되어 Cl^- 이 떨어져 이 자리에 CPS의 鹽素가 달라붙게 된다.

그러나 이 鹽素는 또다시 allyl位的 鹽素가 되므로 매우 不安定한 狀態가 된다. 그러므로 主鎖에서 活性化鹽素가 反應溫度에 의해 계속적으로 遊離되고 그 위치를 CPS의 鹽素가 계속적으로 공격해 CR 主鎖에 鹽素는 반복하여 치환되는 反應이 되기 때문에 계속하여 結合, 分解가 반복되며 이로 인해 실제의 反應率이 낮은 것처럼 보인다고 판단되며 이러한 CR과 CPS의 反應을 통해 MPS와 VES가 CR의 活性化鹽素에서 反應하는 것을 간접적으로 확인할 수 있었고 CPS도 MPS, VES와 같은 方法으로 plot한 結果 良好한 直線關係가 얻어져 2次反應으로 進行되고 있음이 확인되었다.

이 結果로 부터 얻어진 反應速度常數와 活性化에너지 및 頻度因子를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Kinetic data for the reaction of CR with CPS

Temp. (°C)	$K \times 10^4$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	E_a ($KJ \cdot mol^{-1}$)	A ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)
60	0.66		
80	0.90	13.37	1.0×10^{-2}
100	1.24		

CR과 CPS의 反應은 CR과 VES 및 MPS와의 反應에 있어서 反應點이 活性化鹽素인가를 확인하는 control 試料로 使用하였으나 60°C에서의 2次 反應速度常數는 제일 큰 값을 갖는 것으로 나타났으며 100°C에서는 제일 작은 값을 갖는 것으로 나타났고 또한 溫度에 따른 反應速度常數의 差異가 적으며 活性化에너지가 제일 적은 값으로 나타났는데 이것은 CR과 CPS의 反應은 주로 活性化鹽素에서 일어나며 高溫에서의 反應量도 아주 작기 때문에 실제공정에서 架橋體를 형성시킬

경우 物性에는 거의 影響을 줄 수 없게 됨으로써 CPS는 CR의 水中 架橋의 架橋劑로서는 적합하지 않다는 사실을 알았다.

IV. 結 論

本 研究는 水中 架橋라는 새로운 架橋方法 開發의 一環으로 CR과 silane coupling劑와의 溶液 反應을 速度論的으로 解析하는데 目的을 두었다.

먼저 CR과 MPS, CPS 및 VES를 톨루엔 溶液中에서 反應시켜 gas chromatography에 의해 反應量을 追跡하고 그 結果를 利用하여 反應速度常數와 活性化에너지를 구하고 이를 토대로 coupling agents의 水中 架橋反應의 架橋劑로서의 利用可能性 여부를 檢討하였는데 그 結論는 다음과 같다.

1. CR은 溶液狀態에서 silane coupling劑와 容易하게 反應을 하며 이 때의 速度常數 및 活性化에너지는 다음과 같다.

Silane coupling agents	Temp. (°C)	$K \times 10^4$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	E_a ($KJ \cdot mol^{-1}$)
MPS	60	0.61	33.93
	80	1.56	
	100	2.82	
CPS	60	0.66	13.97
	80	0.90	
	100	1.24	
VES	60	0.48	35.56
	80	1.33	
	100	1.80	

2. MPS와 VES는 CR의 水中 架橋反應에 있어

서 架橋劑로써 매우 可能性이 있다고 생각되나 CPS의 경우는 ΔE 값은 적으나 反應速度常數값이 다른 silane coupling劑에 비해 현저히 적으므로 架橋劑로 적합하지 않은 것을 알았다.

附記: 本 研究는 韓國科學財團의 研究費支援에 의하여 수행된 것임을 밝히며 科學財團에 사의를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Brydson, Rubber Chemistry, Applied Science Publishers London, 295 (1978).
2. B. Parkyn, [Glass Reinforced Plastics], Butter Worth Co. Ltd., p.3 (1970).
3. C. H. Chiag, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2135 (1982).
4. R. Oono, *J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed.*, **12**, 1383 (1974).
5. R. K. Pal, S. N. Chakrvarthy and S. K. DE, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 659 (1983).
6. 柳棕善, 博士論文, 慶熙大學校, 韓國 (1987)
7. Shinzo Yamashita, Katsum Sando and Shinzo Kohjiya, *J. Apply. Poly. Sci.*, **23**, 1963 (1979).
8. Shinzo Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1951 (1979).
9. Schulte, Brendak, *Analytical Abstract*, **44**, 404 (1982).
10. Kawashiro, K., Morimoto, S., *Analytical Abstract*, **47**, 705 (1985).
11. Rath. H. J. Schmidt, D., Wimmer J., *Analytical Abstract*, **37**, 525 (1977).
12. D. C. Edwards, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 202 (1975).