

할로젠화고무의 수가교에 관한 연구 (Polychloroprene Rubber의 수가교)

尹 晷 植 · 柳 徐 善* · 白 南 哲 · 閔 丙 權*

慶熙大學校 工科大学 化學工學科

*韓國신발研究所

(1991年 5月 15日 接受)

A Study on the Moisture Cure of Halogenated Rubber(I) (Moisture Cure of Polychloroprene Rubber)

Jeong-Sik Yoon, Chong-Sun Yoo*, Nam-Chul Paik, Byung-Kwon Min*

Dept. of Chemical Engineering, Kyung Hee University

*Korea Institute of Footwear Technology

(Received May, 15, 1991)

ABSTRACT

Polychloroprene rubber was moisture-cured after treating them with silane coupling agents such as 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(MPS), 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MAS) and vinyltriethoxysilane(VES), especially MPS. The cure reaction is composed of two steps. The first is the reaction between chlorine atoms of CR and silane coupling agents. The second is the formation of cross-links which are siloxane linkage. The linkage is formed by the condensation of silanol groups which are produced by the hydrolysis of alkoxyethyl groups. The first reaction was kinetically studied and the reactivity of CR to silane coupling agents was determined in previous literature. Crosslinking density and mechanical properties of the moisture-cured elastomer filled with silica or non-filled were studied and the feasibility of this cure system was discussed.

I. 서 론

합성고무는 굴곡성, 내수성 및 내후성이 뛰어나며 낮은 탄성율과 적당한 내구성을 갖고 있으므로 공업용 탄성재료로서 널리 이용되어 왔으며 타이어, 벨트, 호스, 접착제, 특수용도 등으로 다종 다양한 제품이 생산되고 있다. 특히 자동차용 타이어 및 각종 부품에 천연고무 및 합성고무의 60% 이상을 소비하고 있으며 각각의 용도에 맞

추어 저연비성 소재, 내마모성 소재, 노면 마찰 저항이 적은 소재, 내구성이 우수한 소재 등의 고성능화 소재가 점차 요구되어 왔고 이로 인해 특수용도에 쓰이는 고기능 고성능 소재에 관한 연구개발에 필요성이 점차 증대되어 왔다. 따라서 오늘날에는 내유성, 내약품성, 내후성, 내오존성 등의 특수성능을 갖는 solid 고무 소재만도 40여 가지가 개발되었다.¹⁾

또한 고무용 충전제 분야에서도 70년대의 석유파동 이후 석유를 원료로 하는 카본 블랙에

대체하여 실리카나 탄산칼슘 등의 무기계 충전제가 주목을 받게 되었으나,²⁾ 무기계 충전제는 카본 블랙에 비하여 보강효과가 현저히 떨어지기 때문에 이를 해결하기 위하여 주로 FRP 등에 사용되는 무기 충전제의 표면처리제로 이용되어온 실란커플링제가 고무에 대해서도 무기 충전제의 보강성 향상제로 이용되어 왔다.

한편 Yamashita등³⁾은 실란커플링제의 알콕시실릴기가 물의 존재하에서 축합반응을 함으로써 고무용 내열가교제로도 응용이 가능한 것으로 보고하고 있으며 고무에의 도입연구가 본격적으로 진행되어 CIIR, BIIR 및 CR-BR의 수증가교에 대한 연구^{4,5)}가 이루어져 왔다.

실란 커플링제를 이용한 수증가교반응은 온수 또는 수증기에 의한 연속가교가 가능하고 대기 중의 수분에 의한 실온에서의 가교도 가능하다는 장점 때문에 전선 cable의 피복재, pipe나 sheet의 가교, sealant 등에 응용이 부분적으로 되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 탄성체의 가황반응 즉, 이중결합을 이용하는 황에 의한 종래의 가교형태에 단점인 연속가교가 불가능한 점과 극히 제한된 성형기술등 제반 문제점을 해결하여 특수한 용도로 이용될 수 있는 탄성체를 개발하고 보강제 분야에 있어서도 카본 블랙에 필적하는 무기계 충전제의 대체 기술을 개발하기 위하여 할로겐화고무에 실란커플링제를 가교제로 이용하여 할로겐원소와 가교제의 유기측 작용기와의 치환반응과 알콕시실릴기의 가수분해로 생긴 실라놀기의 축합반응을 이용한 새로운 형태의 가교 메카니즘을 개발하고자 한다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

- Polychloroprene rubber(CR) : 日本 電氣化學工業(株) 製 Denka chloroprene M-40
- Silane coupling agents : 日本 信越化學工業(株) 製(減壓 蒸溜하여 사용)

- 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane(MPS)
- 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAS)
- Vinyltriethoxysilane(VES)
- Dibutyltindilaurate : 日本 和光純藥(株) 製, 特級 試藥
- Silica : 日本 Silica 工業(株), Nipsil VN 3
- Methanol, Ethanol, Acetone, Toluene 등 : 市販 特級 試藥

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 배합 및 가교조건

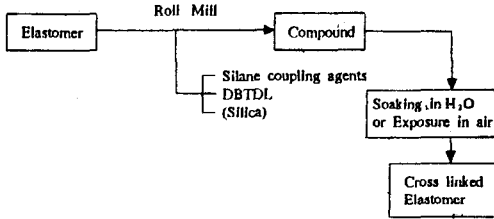
수증가교 시험편을 만들기 위한 배합표를 Table 1에 나타내었다. 배합은 15.2cm(6inch) two roll open mill에서 회전비 1 : 1.4, 온도 20~25°C로 유지하고 회전속도 24rpm에서 로울러 간격 1.4 mm로 하여 3분간 통과시킨 후 롤간격을 0.04 mm로 하여 탄성체를 3분간 로울러에 감아서 칼질한다. 다음에 실란 커플링제→DBTDL→(silica)의 순서로 배합한 후 3회 칼질한 다음 로울러 간격을 1.5mm로 5회 통과시킨 후 sheet로 뽑아 내었으며 이때 소요된 시간은 모두 25분으로 통일하였다. 또한 이 sheet를 상온 press하여 수증침적 및 대기폭로용 sample로 하였으며 이때 상온에서 press한 이유는 실란 커플링제가 열에 의

Table 1. Compounding recipe for moisture-curable CR

Code	Rubber	Silica	Coupling agents	DBTDL ^{a)}	(phr)
CR1	100	-	MAS	3.80 ^{b)}	0.59
CR2	100	-	MPS	3.66 ^{b)}	0.59
CR3	100	-	VES	3.55 ^{b)}	0.59
CRF4	100	30	MAS	3.80 ^{c)}	0.59
CRF5	100	30	MPS	3.66 ^{c)}	0.59
CRF6	100	30	VES	3.55 ^{c)}	0.59

Press conditions room temp., 20min
 Soaking conditions 6.24 and 72hr in water at 70°C
 a) Molar ratio of [DBTDL]/[S. C.] = 0.05
 b) Molar ratio of [S. C.]/[active Cl] = 1.5
 c) Molar ratio of [S. C.]/[active Cl] = 1.5

해서도 일부 가교가 진행되어 초기 v_s 값을 증가시키기 때문에 순수한 수증침적에 의한 가교점 형성 정도를 측정하기 위함이다. 그 조작순서는 Scheme 1과 같다.



Scheme 1. Process of moisture-cure.

2.2 팽윤시험

수증침적 및 대기폭로시간에 따른 가교밀도를 구하기 위해 각 반응시간에 따라 25×8×1mm의 시험편을 잘라내어 30℃ 벤젠 100ml에 72시간 침적하였다. 그리고 팽윤 시료중의 gel고무의 용적분율 g 및 팽윤 gel중의 고무의 용적분율 V_r 을 식 (1) 및 식 (2)에 따라 구하였다.⁶⁾

$$V_r = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \dots\dots\dots (1)$$

$$g = \frac{W_3}{W_0} \dots\dots\dots (2)$$

한편 충전제 배합계의 경우는 충전제가 용매에 의해서 추출되지 않는다고 가정하여 식 (3) 및 식(4)로 보정하여 V_r 및 g 를 구하였다.

$$V_r = \frac{W_3 - W_1 - Wf(\rho_s/\rho_f)}{W_2 - W_1 - Wf(\rho_s/\rho_f)} \dots\dots\dots (3)$$

$$g = \frac{W_3 - Wf}{W_0 - Wf} \dots\dots\dots (4)$$

이들 V_r 및 g 를 이용하여 Flory-Rehner^{7,8)}식에 의해 가교밀도 v_s 를 계산하였다.

$$v_s = -\frac{g}{V_r} \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2}{g^{2/3} V_r^{1/3} - (2/f) V_r} \dots\dots\dots (5)$$

2.3 인장시험

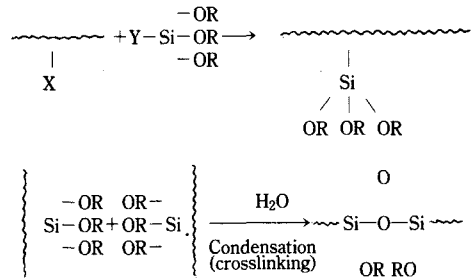
가교고무 sheet로부터 KS 3호 단벨형 시험편을 만들어 $l_0=2cm$ 에서 인장시험을 하였다. 측정온도는 실온이었고 인장속도는 500mm/min이었다. 측정용 시험기는 extentiometer가 부착된 서독 Zwick사의 Model 1435 만능인장시험기를 사용하여 100%신장시의 응력 M_{100} 과 파단시의 강도 T_B 및 신장률 E_B 를 산출하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 충전제 미배합 CR의 수증침적 및 대기폭로에 의한 가교

1.1 온수침적 및 대기폭로에 의한 가교 밀도의 변화

실란 커플링제에 의한 CR의 가교는 먼저 실란 커플링제와 CR이 갖는 작용기와의 반응이 진행되어 silane pendanted polymer가 형성되고 실란 커플링제의 알콕시실릴기의 축합에 의해 가교구조가 생성되는 것으로 생각되며 이를 도식적으로 그리면 다음과 같다.⁹⁾



실란 커플링제와 CR과의 용액계에서의 반응에 대해서는 이미 보고¹⁰⁾한 바와같이 실란 커플링제의 有機側 作用基(그림에서 Y)인 mercaptan, vinyl 등이 CR과 용이하게 반응하여 silane pendanted polymer가 생성하였으므로 본 보고에서는 固相系에서의 가교반응을 검토하였다.

Table 1에 따라 배합된 CR을 70℃의 온수에 침적시키고 온수침적 시간에 따른 CR의 가교밀도변화를 벤젠팽윤법에 의해 구하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는

바와 같이 MAS와 VES는 낮은 가교밀도 값을 나타내고 있으나 VES나 MAS에 비하여 가교구조 형성속도가 빠르고 MPS가 가장 빠르게 가교구조를 형성한다. 이들의 가교밀도는 온수침적시간에 비례하여 증가하고 있다.

한편 대기폭로에 따른 가교밀도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 대기폭로에 의한 CR의 가교는 수중침적에서와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 즉, MPS의 가교점 형성속도가 가장 크고 다음 VES, MAS의 순으로 가교점 형성속도는 감소한다. 특히 MPS의 경우 수중에 침적시켰을 때에는 침적시간에 따라 가교밀도는 증가하는 경향을 나타내었으나 대기폭로에 있어서는 대기폭로 20일 이후에 가교밀도는 거의 정상 상태에 도달하였

음을 보여주고 있으며 수중침적과 대기폭로에 있어서 CR의 수가교는 전반적으로 수중침적의 경우가 가교밀도가 높은 것을 알 수 있다. 그러나 MPS 외에 MAS나 VES의 경우에 있어서 가교밀도는 가교 탄성체로서 거동하기에는 부족한 것으로 판단된다.

1.2 CR수중 가교체의 인장강도 및 신장률

CR의 온수침적 및 대기폭로에 따른 물성변화를 Fig. 3~Fig. 6에 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 3을 비교하여 보면 MPS의 경우 침적시간에 따라 망목핵농도는 점차 증가하고 있으나 M_{100} 은 수중침적 24시간 이후 감소하고 있는 것으로 나타났다.

그 원인은 탄성체를 가교시키는 경우 적절한 가교밀도에서 최고 강도를 나타내며 과잉의 가

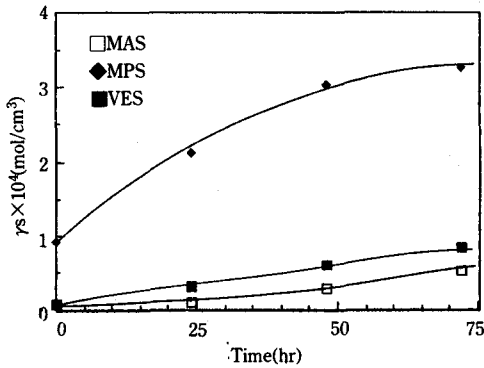


Fig. 1. The effect of soaking time on γ_s of CR. (in water)

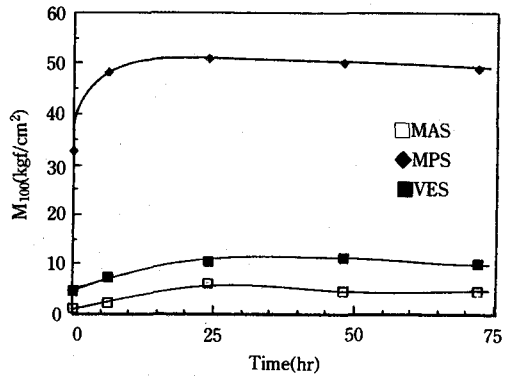


Fig. 3. The effect of soaking time on M_{100} of CR. (in water)

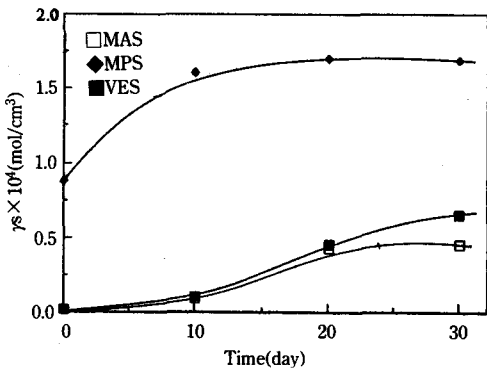


Fig. 2. The effect of exposure time on γ_s of CR. (to atmosphere)

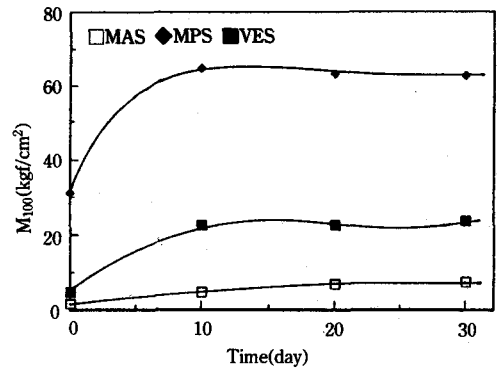


Fig. 4. The effect of exposure time on M_{100} of CR. (to atmosphere)

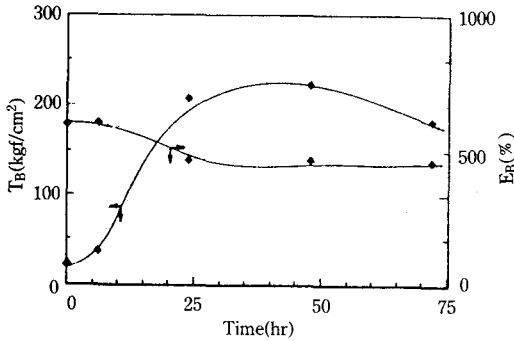


Fig. 5. The effect of exposure time on T_B and E_B of CR-MPS. (in water)

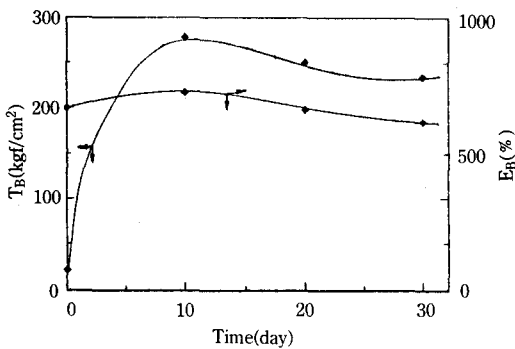


Fig. 6. The effect of exposure time on T_B and E_B of CR-MPS. (to atmosphere)

교점이 분자의 배열결정화에 장애가 되기 때문이라고 생각되며¹¹⁾ 또 한편으로는 가교와 더불어 가교밀도가 증가하지만 가교점의 증가에 따라 국부적인 응력집중 현상이 나타나기 때문이라고 판단된다.^{10, 11, 12)}

이러한 경향은 VES에 있어서도 마찬가지로 나타났다. 또한 대기폭로에 있어서의 γ_s 와 M_{100} 의 관계를 비교하여 보면 MAS와 VES의 경우 대기폭로 10일 이후에 100% 신장시의 modulus는 거의 일정한 값을 나타내고 있으나 MPS의 경우에 있어서는 대기폭로 10일 이후에 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 대기폭로 10일 이후의 망목쇄농도의 변화에 있어서 MAS와 VES는 작은 값이지만 계속 증가하고 있으나 MPS는 거의 변화가 없다는 사실과 일치한다. 즉 MAS와 VES의

경우에 있어서는 망목쇄 농도의 증가가 CR의 열화에 의한 물성저하를 상쇄하기 때문에 MPS에 비해 물성저하가 크지 않은 것으로 생각된다. 수중침적과 대기폭로에 있어서의 가교밀도와 비교하여 보면 대기에 폭로시켰을 경우가 가교밀도는 낮으나 M_{100} 이 큰 것을 알 수 있는데 이것은 대기폭로의 경우가 수중침적에 비하여 가교점의 분포가 고르기 때문이라고 생각된다. 즉 온수침적의 경우에는 가교점 형성속도가 빠르고 따라서 탄성체 표면에 가교구조를 빨리 형성시켜서 탄성체 내부로의 물의 침투가 어렵게 되고 결과적으로 표면에서의 가교밀도가 높게 되기 때문이라고 생각된다. 한편 CR에 있어서 T_B 와 E_B 는 MPS를 제외한 MAS와 VES의 경우 1000% 이상의 신장시까지 절단이 일어나지 않았으므로 MPS에 대한 것만 표시하였다. 동일한 몰 비로 배합한 MAS, MPS 및 VES에 있어서 MAS와 VES에서 신장율이 크게 나타난 것은 용액계에서의 CR과 실란 커플링제와의 반응율¹³⁾을 비교하여 볼 때 그 경향은 동일하게 나타났으나 용액계에서 예상되었던 만큼의 반응이 일어나지 않았으며 이것은 실제 배합계인 고체계에서의 반응과는 차이가 있고 또한 축합에 의한 가교점 형성속도가 다르기 때문이라고 생각된다.

MPS의 경우는 대기폭로시와 온수침적중에 신장율의 변화는 거의 비슷한 경향을 나타내었으나 침적 또는 노출시간이 길어짐에 따라 온수침적시에 약간 큰값을 갖는 것으로 나타났다.

2. 충전제 배합 CR의 수가교

2.1 온수 침적 및 대기폭로에 의한 가교밀도의 변화

Table 1에 따라 충전제를 배합한 CR의 70°C의 온수침적과 대기폭로에 따른 가교 밀도 γ_s 의 변화를 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 7과 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 충전제를 배합한 CR의 온수침적 및 대기폭로에 따른 가교밀도의 변화는 MAS와 VES의 경우 가교점 형성속도가 느린 것으로 나타났으며 MPS에 있

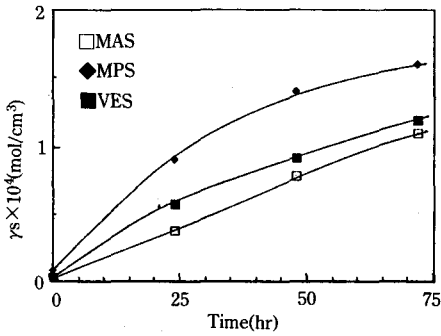


Fig. 7. The effect of soaking time on γ_s of CR filled with silica. (in water)

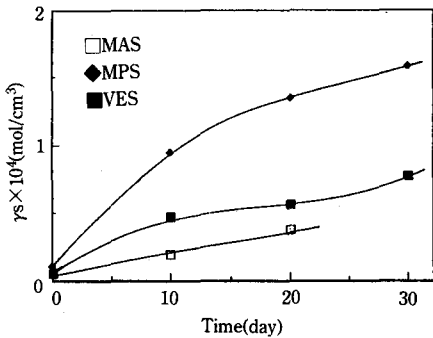


Fig. 8. The effect of soaking time on γ_s of CR filled with silica. (to atmosphere)

어서도 충전제를 배합하지 않은 CR에 비해 온수 침적에 있어서의 가교밀도는 훨씬 낮은 값을 나타냈다. 이것은 실란 커플링제의 가수분해로 생긴 실라놀기가 실란 커플링제끼리 축합하여 가교구조를 형성할 뿐만 아니라 silica표면의 Si-OH기 와도 반응하기 때문에 실제의 가교밀도를 증가시킬 수 있는 가능성이 줄어들었기 때문이라고 생각된다.

MPS의 대기폭로에 의한 가교밀도의 변화에 있어서도 충전제를 배합하지 않았을 경우에 비하여 가교밀도의 증가속도가 느리고 대기폭로 30일까지 거의 폭로시간에 비례하여 증가하고 있는 것도 이러한 이유때문일 것으로 생각된다. 따라서 충전제 배합 CR의 경우에 있어서 충전제 배합에 따라 가교밀도가 감소하거나 MAS나 VES와 같이

거의 가교구조를 형성하지 않는 것으로부터 실란 커플링제의 양을 적절히 조절할 필요가 있다고 생각된다.

2.2 충전제 배합 CR 수가교체의 인장강도 및 신장률

Fig. 9와 Fig. 10에 각각 온수침적시간과 대기폭로시간의 변화에 따른 M_{100} 의 변화를 나타내었다. Fig. 9와 Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 충전제를 배합한 CR의 경우 충전제를 배합하지 않은 CR에 비해 가교밀도가 작은 만큼 M_{100} 또한 작은 값을 나타내고 있다. 그러나 충전제를 배합하지 않은 계에 비해 물성에 있어서 전반적으로 안정성이 향상되어 있다. 따라서 실란 커플링제로서 MPS를 사용하고 충전제의 양을 조절하는

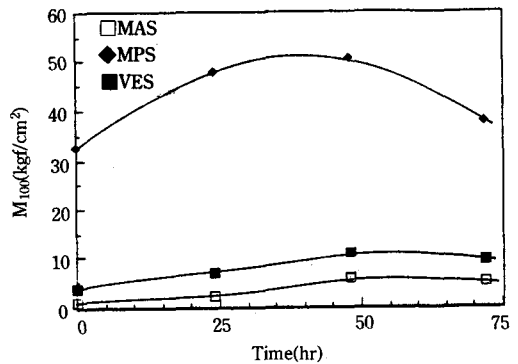


Fig. 9. The effect of soaking time on M_{100} of CR filled with silica. (in water)

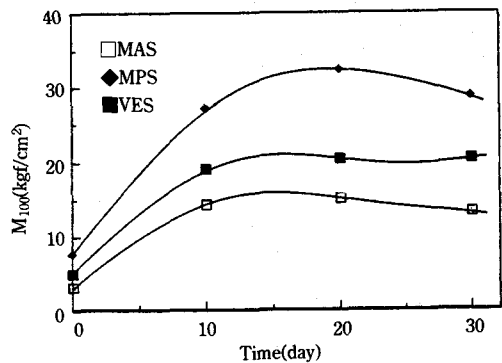


Fig. 10. The effect of soaking time on M_{100} of CR filled with silica. (to atmosphere)

것에 의해 modulus를 control할 수 있는 elastomer를 만들 수 있을 것이라고 생각된다.

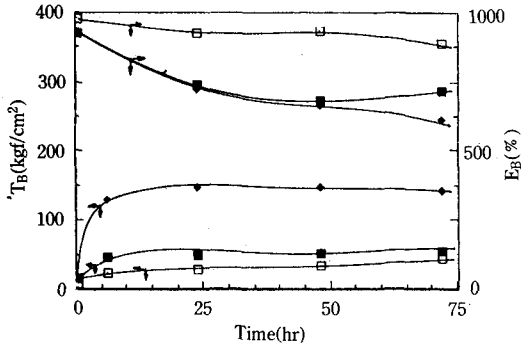


Fig. 11. The effect of soaking time on T_B and E_B of CR composite with filled silica. (in water)
 □MAS ◆MPS ■VES

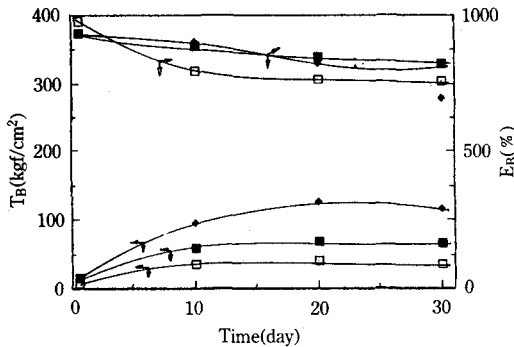


Fig. 12. The effect of soaking time on T_B and E_B of CR composite with filled silica. (to atmosphere)
 □MAS ◆MPS ■VES

특히 수중침적 6시간 및 대기폭로 10일에 있어서 M_{100} 은 거의 최대값에 이르고 있으며 그 이후 M_{100} 의 변화는 거의 정상상태에 도달한 것과 Fig. 7과 Fig. 8에서 온수침적 6시간 및 대기폭로 10일 이후에도 망목쇄농도는 계속 증가하고 있는 것으로부터 실란 커플링제의 축합반응보다도 실란 커플링제와 silica의 반응이 쉽게 일어나는 것을 알 수 있으며 이 현상은 Kohjiya¹⁴⁾의 결과와도 잘 일치한다. 즉 silica는 친수성이므로 수분을 포함하고 있으며 이 수분에 의해 배합과정에서도 가교가 진행되고 있다고 판단된다. 수가교에 있어서 가교반응은 실란커플링제의 알콕시실릴기의 가수분해 반응에 의해 생성된 실라놀기의 축합반응으로 가교점이 형성되지만 실란커플링제와 silica의 반응이 훨씬 쉽게 일어난다고 판단된다.

한편 온수침적과 대기폭로에 따른 인장강도 T_B 와 신장율 E_B 의 변화를 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. 인장강도는 M_{100} 과 비슷한 경향을 나타내었는데 특히 MPS를 배합한 경우 온수침적 24시간에서의 값이 149kg/cm²를 나타내 CR의 일반 가교체가 갖는 인장특성에 필적할만한 값을 나타내고 있다.

마찬가지로 MPS를 배합하였을 경우 대기폭로 20일에 있어서 인장강도가 130kg/cm²을 나타내고 있다. 신장율의 경우는 가교밀도가 가장 큰 MPS의 경우가 약 600~800% 범위의 값을 나타내어 가장 작은 값을 나타내고 있으나 이 또한 황가교체에 비해 우수한 것으로 판단된다.

Table 2. The properties of moisture-cured CR

Properties		Soaking in water				Exposure in air			
		v_s , max (10 ⁴ mol/cm ²)	T_B , max (kgf/cm ²)	E_B (%)	M_{100} , max (kgf/cm ²)	v_s , max (10 ⁴ mol/cm ²)	T_B , max (kgf/cm ²)	E_B (%)	M_{100} , max (kgf/cm ²)
Non-filler	MAS	0.1	—	—	—	0.04	—	—	54
	MPS	3.2	211	472	52	1.6	273	727	66
	VES	0.5	—	—	—	0.7	—	—	60
Filled with silica	MAS	0.05	44	900	16	—	44	836	15
	MPS	1.6	149	672	33	1.1	130	823	33
	VES	—	54	720	15	—	72	814	20

Table 2에는 충전제를 배합하지 않은 경우와 배합한 경우에 있어서 v_s , T_B , M_{100} 의 최대값과 인장강도 T_B 가 최대인 경우의 E_B 를 일괄적으로 나타내었다.

IV. 結 論

할로겐화 고무의 수가교 system을 개발하기 위한 연구의 일환으로서 여러가지 실란 커플링제를 사용하여 온수 및 대기수분에 의한 CR의 수가교에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실란 커플링제로서 MPS, MAS 및 VES의 CR에 대한 수가교 효과는 가교밀도와 인장 특성으로 부터 MPS가 가장 우수하다는 사실을 알았다.

2. CR에 충전제를 배합하지 않을 경우에 있어서 인장강도는 수중침적 24시간 및 대기폭로 10일에서 각각 211kgf/cm² 및 273kgf/cm²로서 가장 우수한 것으로 나타났고 특히 대기폭로 10일에서 인장강도는 CR의 일반 배합고무의 인장강도 230~250kgf/cm²보다 높은 것으로 나타났다.

3. 충전제 배합계의 인장강도는 수중침적 6시간 및 대기폭로 10일에서 각각 149kgf/cm² 및 130 kgf/cm²으로서 가장 좋은 것으로 나타났다.

그러나 충전제 배합계에 있어서는 실란 커플링제의 알콕시실릴기의 가수분해로 생긴 실라놀기가 silica의 Si-OH group과도 반응하기 때문에 가교 효율이 떨어지므로 배합량에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

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 謝意를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. 日本ゴム協會, 特殊合成ゴム10講, 日本ゴム協會, 1985.
2. D. C. Edwards, *Rubber Chem. Tech.*, **48**, 202 (1975).
3. S. Yamashita *et al*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1617 (1975).
4. S. Yamashita, M. Shigaraki, M. Orita, J. Nishimura, K. sato, *Rev. Gem, Caoutch. Plast*, **606**, 126 (1980).
5. 大畑正敏, 碩士論文, 京都工藝纖維大學, 日本 (1983).
6. 右田哲彦, *ゴム公式集*, 日本ゴム科學技術委員會, 26, 東京 (1980).
7. 田中太郎, *物理化學, 化學同人*, 33 (1985).
8. J. Florry, *J. Chem. Phys*, **18**, 108 (1950).
9. 柳徐善, 閔丙權, *고무學會誌*, **25**, 40 (1990).
10. 山下晋三, *日本化學會誌*, **26**, 804 (1974).
11. 古川淳二, *日本ゴム協會誌*, **30**, 1014 (1957).
12. S. Kaufman, *J. Polym. Sci.*, **9**, 829 (1971).
13. 朴英洙 等, *고무學會誌*, **25**, 112 (1990).
14. S. Kohjiya *et al*, *Bull Chem. Soc. Jpn*, **6**, 209 (1981).