

할로젠화 고무의 수가교에 관한 연구(II) (할로젠화 부틸고무의 수가교)

尹 晷 植 · 柳 徐 善* · 白 南 哲 · 閔 丙 權*
慶熙大學校 工科大學 化學工學科
*韓國신발研究所
(1992年 3月 4日 接受)

A Study on the Moisture-Cure of Halogenated Rubber(II) (Moisture-Cure of CIIR and BIIR)

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 March, 4, 1992)

ABSTRACT

Reactions between chlorinated or brominated poly(isobutylene-isoprene)(CIIR and BIIR, respectively) and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(MPS) were kinetically studied by gas chromatography in solution state. CIIR and BIIR were mixed with MPS and dibutyltin dilaurate as catalyst on roll mill and then the compounds were cured in hot water or atmosphere.

From the gas chromatography, reaction order, activation energy, and frequency factor were determined. Crosslinking density and physical properties of moisture-cured CIIR and BIIR were measured.

CIIR and BIIR were effectively moisture-cured and physical properties of these rubbers were comparatively good.

I. 서 론

할로젠화 부틸고무인 염소화 부틸고무나 브롬화 부틸고무는 부틸고무를 할로젠화 탄화수소 용액중에서 염소 또는 브롬과 반응시켜서 제조되며¹⁾ 내후성, 전기절연성, 내열성, 기체불투과성 등이 우수하기 때문에 자동차 타이어의 in-

ner liner용, 내열성 콘베이어벨트, 고온용호스, 기타 공업용 부품, 전기절연재료 등에 사용되고 있다.²⁾ 그러나 이들 고무는 내림작업에 의한 가소화의 효율이 나쁜 결점이 있으며 또한 가교 system에 있어서도 황을 이용하거나 diamine, thiourea, dimercaptan을 사용하여 bisphenol화 하는 방법이나 ZnO를 이용하는 방법이 알려져

있으나 이들 가교 시스템은 연속가교가 어려워 산업분야에서 활용범위에 제한을 받아왔다.

고무의 연속가교 system은 생산성과 에너지를 절약할 수 있는 방법으로서 아직까지는 실란 커플링제를 이용한 수가교 system이 유력한 수단으로 인식되어 왔으며 Yamashita 등³⁾에 의해 실란 커플링제를 이용한 탄성체의 수가교에 대한 연구가 시작된 이래 각종 원료고무와 silane 화합물로서 3-aminopropyltriethoxysilane과의 수가교에 대한 연구^{4,5)}가 이루어져 왔으나 APS을 이용할 경우 용액상태에서의 반응은 4급 염을 형성하는 반응이어서 비교적 반응효율이 우수하나 실제 roll mixing할 경우 3-aminopropyltriethoxysilane과 할로겐과의 반응의 재현성과 또한 물에 의해서 가교가 진행되는 반면 가수분해반응을 수반하는 것으로 보고되어 있다.⁵⁾

본 연구에서는 전보^{6,7)}에 이어 CIIR 또는 BIIR의 활성염소와 실란 커플링제로서 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(MPS)과의 반응 및 MPS의 알콕시실릴기의 축합반응을 이용한 새로운 형태의 가교 메카니즘을 개발하기 위하여 CIIR 또는 BIIR과 MPS의 용액상태에서의 반응에 대한 속도론적 연구를 하였으며 또한 이들 material을 실제 고무물에서 배합하였을 때의 수가교체의 생성과 물성에 대하여 검토하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

- Chlorinated isobutylene-isoprene rubber (CIIR) : Polysar Chlorobutyl 1255
- Brominated isobutylene-isoprene rubber (BIIR) : Polysar Bromobutyl X2
- Silane coupling agents : 일본 信越化學工業(株) 製
3-Mercaptopropyltrimethoxysilane(MPS)
- Dibutyltin dilaurate : 일본 和光純藥(株) 製, 특급시약
- *n*-Undecane : Swiss Fluka제

- Methanol, Ethanol, Acetone, Toluene 등 : 시판 특급시약

2. 실험방법

2.1 용액반응

질소주입구, 환류관, magnetic stirrer 및 염화칼슘관을 갖춘 500ml 3구 플라스크에서 CIIR 또는 BIIR을 톨루엔에 용해시켜 3.5wt%의 용액을 준비하였다.

이 용액에 소정량의 MPS를 가하고 질소분위기하에서 반응을 개시하였다. 여기에서 CIIR 및 BIIR은 침전법⁸⁾에 의해 정제하여 사용하였으며 MPS의 양은 탄성체의 활성염소 또는 브롬과의 반응이 100% 일어난 경우에도 미반응 MPS를 정량할 수 있도록 $r = \frac{[MPS]}{[active\ halogen]} = 2.0$ 이 되게 가하였으며 실란 커플링제의 1/4에 해당하는 양만큼의 *n*-undecane을 표준물질로서 가하였다.

이들 용액을 각기 다른 온도에서 반응시키면서 반응시간에 따라 sampling하여 고무분을 메탄올로 침전시키고 상등액중에 포함되어 있는 미반응 MPS를 GC로 정량한 후 미리 작성한 검량선에 의해 반응율을 계산하였다.

GC는 Varian(미국)제 model 3700을 사용하였으며 측정 조건은 Table 1과 같다. 또한 측정값의 정확도를 높이기 위하여 각각의 sample에 대해 3회씩 측정하여 그 평균값을 취하였다.

Table 1. Condition of gas chromatography

Column ⁹⁻¹⁰⁾	10% OV 101 WHP 80/100 2m 1/8"
Column temp.	70~230°C(15°C/min)
Injection temp.	250°C
Detector	TCD, 150°C
Carrier gas	N ₂ , 20ml/min

2.2 CIIR 및 BIIR의 수가교

2.2.1 배합 및 수가교

수중침적용 시험편을 만들기 위한 배합은 6 inch two roll open mill을 사용하였으며 roll의

온도는 20~25°C로 유지하고 회전속도 24rpm에서 로울러 간격 1.4mm로 하여 10분간 통과시킨 후 로울러 간격을 0.04mm로 하고 탄성체를 3분간 로울러에 감아서 칼질한다.

다음에 MPS를 CIIR 또는 BIIR의 할로젠기준 mol비가 1.5 : 1이 되도록 가하고 이어서 DB-TDL을 0.5wt% 가하여 배합한 후 5분간 칼질한 다음 로울러 간격을 1.5mm로 5회 통과시킨 후 sheet로 뽑아 내었으며 상온에서 press하여 70°C의 온수에 침적하거나 또는 대기중에 방치하여 대기수분에 의한 가교반응을 검토하였다.

2.2.2 유효 망목쇄 농도의 측정

유효 망목쇄 농도는 팽윤법에 의해 gel 고무의 용적 분율과 팽윤 gel 중의 고무의 용적 분율을 측정한 후 Flory-Rehner eq.^{11,12)에 의해 구하였으며 전보⁷⁾의 방법에 준하였다.}

2.2.3 인장시험

가교고무 sheet로 부터 KS 3호 단벨형 시험편을 만들어 l₀=2cm에서 인장시험을 하였다. 측정온도는 실온이었고 인장속도는 500mm/min이었다.

측정용 시험기는 extentiometer가 부착된 서독 Zwick사의 model 1435 만능인장시험기를 사용하여 100% 신장시의 응력 M₁₀₀과 파단시의 강도 T_B 및 신장률 E_B를 산출하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 용액 반응

MPS에 의한 CIIR 및 BIIR의 수가교는 MPS와 이들 탄성체가 반응하여 silane pendanted polymer가 만들어지고 MPS말단의 메톡시실릴기의 축합에 의해 가교구조가 생성되는 것으로 판단된다.^{7,13)} 따라서 가교구조가 형성되기 위한 전 단계로서 silane화합물이 pendant화하는 반응을 CIIR 및 BIIR과 MPS에 대하여 확인하였다. (1)

각 반응물을 60°C, 80°C 및 100°C에서 반응시켜 일정시간 후에 sampling하여 반응율을 측정한다. 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

CIIR과 MPS의 반응은 CIIR의 활성염소가

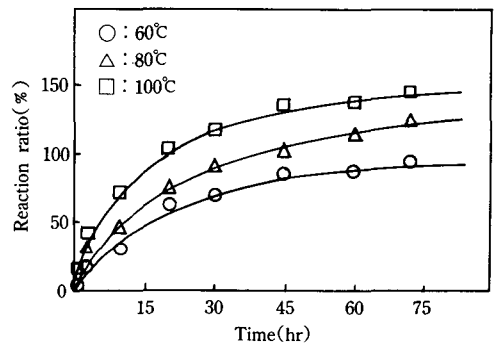
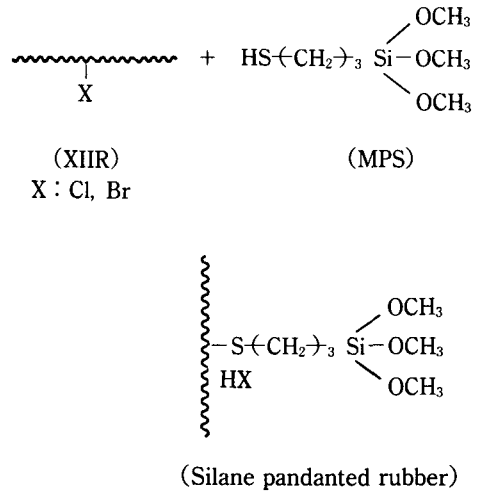


Fig. 1. The change of reaction ratio at different temperature for the reaction of CIIR and MPS.

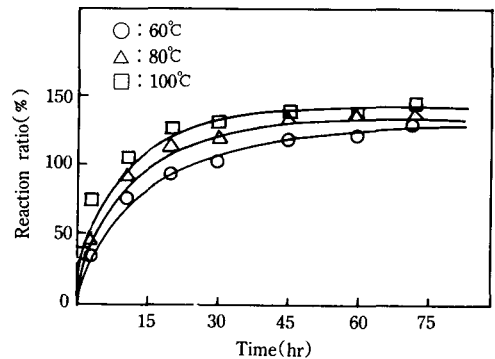


Fig. 2. The change of reaction ratio at different temperature for the reaction of BIIR and MPS.

MPS의 작용기인 메르캅탄기를 공격하여 H⁺과 S⁻으로 되고 이중 H⁺가 활성염소의 염소음이온과 결합하여 HCl을 형성하고 나머지 음이온이 CIIR의 주쇄에 결합하여 두 분자가 결합되는 반응이거나 또는 MPS의 메르캅탄기로부터 proton이 생성함으로써 sulfur 음이온을 생성하고 이 proton이 CIIR 주쇄중 가장 불안정한 활성염소를 공격하여 dehydrochlorination반응을 수반하게 되며 그 주쇄에는 carbocation이 생성함으로써 이 carbocation을 sulfur 음이온을 가지고 있는 MPS가 친핵성공격을 함으로써 pendant가 생성된다고 생각한다. 그러나 반응율이 활성염소기준 100%를 넘는 것으로 보아 MPS가 단지 CIIR의 활성염소와만 반응을 하는 것이 아니라 이중결합부분과도 반응하리라고 예상된다. 한편 BIIR도 MPS와 용액상태에서 용이하게 반응하는 것으로 나타났는데 CIIR-MPS와 유사한 메카니즘으로 반응이 진행되었으리라고 판단되며 본 연구에 사용한 Polysar Bromobutyl X2의 micro구조에 있어서 allyl 위의 활성 브롬이 전체의 약 90%를 차지하고 있는 것으로 보고⁵⁾되어 있으므로서 위의 반응메카니즘을 뒷받침하고 있다.

한편 CIIR 및 BIIR과 MPS의 반응을 2차 반응이라고 가정하여 반응시간에 따른 반응율의 변화를 2차 반응식에 적용시킨 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었으며 모든 경우에 양호한 직선관계에 있으므로 CIIR 또는 BIIR과 MPS는 2차

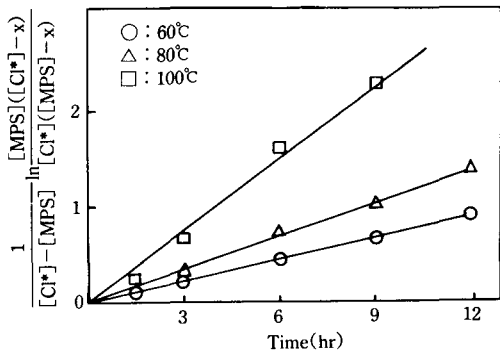


Fig. 3. Second-order plots for the reaction of CIIR and MPS.

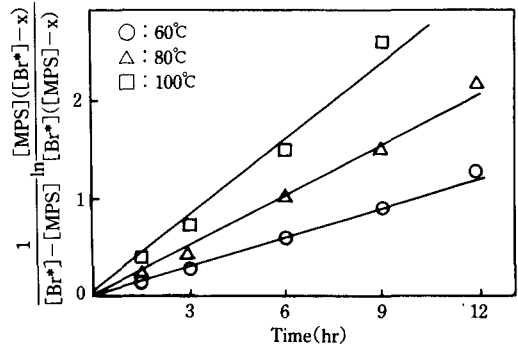


Fig. 4. Second-order plots for the reaction of BIIR and MPS.

반응으로 진행한다고 판단되었다.

또한 각 직선의 기울기로부터 2차 반응속도상수 K를 구하였으며 이를 Arrhenius식¹⁴⁾ $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ 에 적용하여 활성화 에너지 E_a 와 빈도인자 A를 구하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Kinetic data for the reaction of halogenated butyl rubber and MPS

Kinetic data Elastomer	Temp. (°C)	$K \times 10^5$ (l/mol.sec)	E_a (kJ/mol)	A (l/mol.sec)
CIIR	60	2.57	35	6.5
	80	5.09		
	100	7.13		
BIIR	60	1.85	26	0.23
	80	3.50		
	100	5.09		

Table 2에서 BIIR과 MPS의 반응의 활성화 에너지가 26kJ/mol로서 CIIR과 MPS와의 활성화 에너지(35kJ/mol)보다 낮은 것으로 나타났으며 이는 CIIR과 BIIR이 APS와 반응할 때의 활성화 에너지(CIIR-APS : 69kJ/mol, BIIR-APS : 41kJ/mol)⁵⁾와 같은 경향으로 나타났으며 활성화 에너지값 자체는 더욱 낮은 결과를 나타내고 있다.

이상의 결과로부터 일정반응 조건 이상에서 MPS와 할로겐화 부틸고무가 반응하여 용이하게 pendant가 형성된다는 사실을 알 수 있다.

2. 실제 공정에서의 반응 및 수가교

2.1 온수침적에 따른 CIIR 및 BIIR의 유효 망목쇄 농도의 변화

실제 roll mill을 이용한 작업공정에서의 반응을 확인하기 위하여 실험 2.2.1의 방법에 따라 실란 커플링제와 실란커플링제의 축합용 촉매를 배합하고 이 배합물을 온수에 침적시키거나 또는 대기중에 폭로시킨 후 시간에 따른 유효 망목쇄 농도의 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

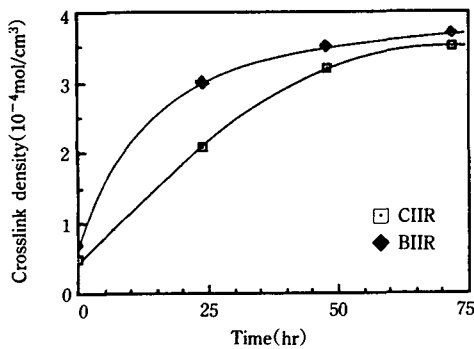


Fig. 5. The effect of soaking time on the crosslink density of CIIR and BIIR.

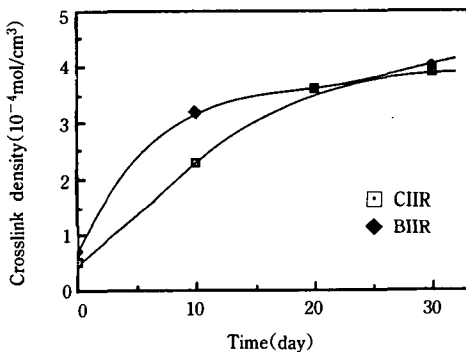


Fig. 6. The effect of exposure time on crosslink density of CIIR and BIIR.

Fig. 5와 Fig. 6에서 CIIR과 BIIR의 유효 망목쇄 농도는 온수 침적 및 대기폭로 시간에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다.

대烟⁵⁾에 의하면 APS를 사용하여 CIIR을 수가교시킬 때 70°C 온수침적 24시간에서 유효 망목쇄 농도는 $2.2 \sim 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 로 정상상태를 나타내고 있는 것으로 보고되어 있으나 본 연구에서 사용한 MPS의 경우에는 APS보다 유효 망목쇄 농도가 높고 또한 70°C 온수침적 72시간에서 유효 망목쇄 농도는 계속 증가하고 있는 것으로 나타났다.

특히 수가교에 있어서 가교형성을 첫째, 실란 커플링제와 탄성체의 반응과 둘째, 탄성체와 반응한 실란 커플링제의 축합반응으로 나누어 본다면 이것은 용액반응에 있어서도 MPS가 반응 72시간까지 반응율이 계속 증가하고 있는 사실과 관련하여 볼 때 MPS-CIIR의 반응이 상당히 잘 일어나고 MPS의 축합반응 또한 용이하게 진행되었을 것이라고 생각된다.

BIIR의 수중침적 및 대기폭로에 따른 유효 망목쇄 농도의 변화는 CIIR의 경우와 비슷한 경향을 나타내었으나 가교형성속도가 CIIR에 비해 빠르고 동일시간에서 유효 망목쇄 농도도 높은 값을 나타내고 있으며 이것은 CIIR 및 BIIR을 APS를 사용하여 수가교시킬 때 BIIR이 CIIR에 비하여 동일 조건에서 유효 망목쇄 농도가 높은 값을 나타내고 있는 결과와 일치하고 있다.

2.2 수가교된 CIIR 및 BIIR의 인장특성

Silane pendanted CIIR과 BIIR의 수중침적 및 대기폭로에 따른 100% 신장시 Modulus의 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었고 인장강도 및 신

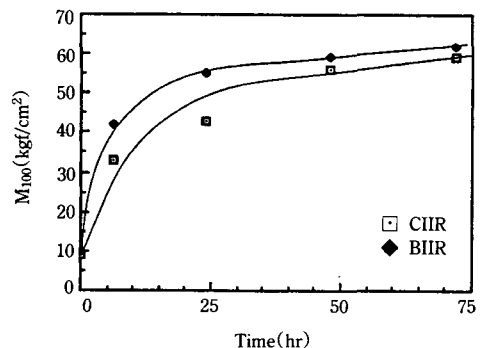


Fig. 7. The effect of soaking time on M_{100} of CIIR and BIIR.

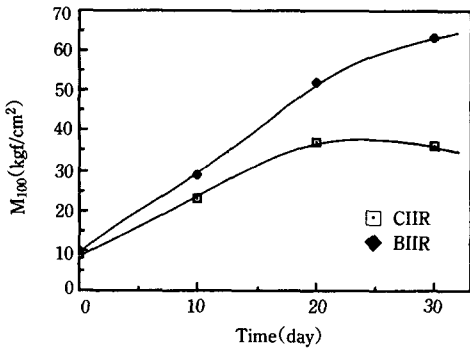


Fig. 8. The effect of exposure time on M_{100} of CIIR and BIIR.

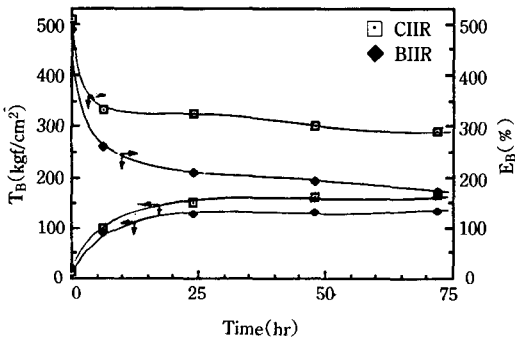


Fig. 9. The effect of soaking time on T_B and E_B of CIIR and BIIR.

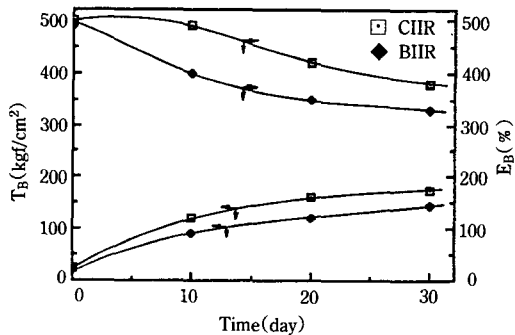


Fig. 10. The effect of exposure time on T_B and E_B of CIIR and BIIR.

장율의 변화를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 7과 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 수중침적 및 대기폭로 시간에 따라 M_{100} 은 증가하고 있으며 특히 Fig. 9와 Fig. 10의 인장강도의

결과와 비교하여 볼 때 CIIR 수가교체는 M_{100} 에 비하여 T_B 가 상대적으로 큰값을 나타내고 있으며 그 원인은 탄성체 자체의 물성차이이거나 또는 CIIR의 연신결정화에 기인한 것¹⁵⁾이라고 생각된다. 한편 Fig. 9와 Fig. 10에서 수중침적 및 대기폭로에 따른 CIIR과 BIIR의 인장강도 변화는 대기폭로에 있어서는 대기폭로 30일까지 계속 증가하고 있으나 수중침적의 경우 인장강도가 CIIR과 BIIR 공히 수중침적 24시간에서 거의 정상상태에 도달하고 있으며 72시간 이후에 인장강도는 각각 165kgf/cm²과 135kgf/cm²으로서 대기폭로 30일 이후의 인장강도에 비해서는 작으나 CIIR과 BIIR 일반 배합고무의 인장강도¹⁾에 필적 할만하다는 사실을 알 수 있었다.

Table 3. The properties of moisture-cured CIIR and BIIR

		V_s (10 ⁴ mol/ cm ³)	M_{100} (kgf/cm ²)	T_B (kgf/cm ²)	E_B (%)
CIIR	in Water	3.5	59	165	290
	in Air	3.9	36	178	380
BIIR	in Water	3.7	62	135	170
	in Air	4.0	63	146	330

Table 3에는 CIIR 및 BIIR의 수중침적 72시간 및 대기폭로 30일에서의 유효 망목쇄 농도, 100% 신장시의 Modulus, 인장강도 및 신장율을 나타내었다.

CIIR의 경우에 수중침적에 의하여 인장강도는 165kgf/cm²의 높은 값을 나타내고 E_B 가 290%로 비교적 낮은 값을 나타내었으나 대기폭로에 의해서는 인장강도 178kgf/cm² 신장율 380%의 값을 나타내어 비교적 양호한 물성을 나타내고 있다. 한편 온수침적에 있어서 BIIR은 수중침적 72시간에서 인장강도가 135kgf/cm²이고 신장율이 약 170%로 낮은 값을 나타내므로 온수 침적에 의한 가교체 생성에 좋은 결과를 주지 못하였다. 그러나 대기폭로에 있어서는 최대 인장강도가 146 kgf/cm²이고 이때의 신장율이 330%로서 BIIR의 일반 배합고무의 인장강도 및 신장율에 필적할 만한 물성¹⁾을 갖는 것으로 나타났다.

IV. 결 론

지금까지의 고무가교 방법인 황에 의한 press 가교의 문제점 즉 제한된 성형기술과 연속가교가 불가능한 점 등의 문제를 해결하기 위하여 할로젠화 탄성체로서 CIIR 및 BIIR에 대하여 실란 커플링제 MPS를 사용하여 이들의 수가교 반응의 가능성을 용액계에서 GC에 의해 추정하고 또한 실제공정에서 고무롤을 이용하여 성형한 후 수증가교 반응 및 대기수분에 의한 가교 반응을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CIIR 및 BIIR은 용액상태에서 3-mercaptopropyltrimethoxysilane과 반응하여 용이하게 pendant를 형성한다는 사실을 알았다.

2. CIIR 및 BIIR의 수가교용 실란 커플링제로서 MPS는 온수 및 대기수분에 의해서 대체로 양호한 가교체를 형성한다는 사실을 알았다.

3. MPS를 배합하여 CIIR을 대기중에 방치하여 수가교시켰을 때 인장강도 및 신장율은 각각 178 kgf/cm² 및 380%이고 BIIR의 경우 각각 146 kgf/cm²과 330%이었으며 특히 BIIR의 경우 기존 배합고무의 인장강도 및 신장율에 필적 할만하다는 사실을 알았다.

그러나 CIIR 및 BIIR 수가교체는 수중침적이나 대기폭로시에 변색이 일어나거나 또는 내부에 기포를 형성하는 경우가 있으므로서 이에 대한 연구가 계속되어야 한다고 생각된다.

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

참 고 문 헌

1. ゴム・エラストマー研究會, ゴム・エラストマー活用 ノート(1985).
2. 神原周 等 編, 合成ゴムハンドブック, 朝倉書店(1970).
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, 京都工藝纖維工學, 日本(1983).
6. 朴英秀, 尹晷植, 柳綜善, 白南哲, 고무學會誌, **25**, 112(1990).
7. 尹晷植, 柳綜善, 白南哲, 閔丙權, 고무學會誌, **26**, 115(1991).
8. 柳綜善, 博士論文, 慶熙大學校, 韓國(1987).
9. Schulte, Brendak, *Analytical Bastract.*, **44**, 404 (1982).
10. K. Kawashiro, S. Morimoto, *Analytical Abstract*, **47**, 705(1985).
11. 田中太郎, 物理化學, 化學同人, 33(1985).
12. J. Florry, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108(1950).
13. 柳綜善, 閔丙權, 고무學會誌, **25**, 40(1990).
14. D. C. Edwards, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 202(1975).
15. S. Kohjiya *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **6**, 209 (1981).