

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

柳 徐 善 · 白 南 哲

\*慶熙大學校 化學工學科

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

Chong-Sun Yoo, Nam-Chul Paik

*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee Univ.*

### ABSTRACT

In this study, as one of the developing ways of the functional elastomer, improvement of the functionality of CB-BR was attempted through moisture curing reaction.

The curing reaction of CB-BR was determined with an use of 3-aminopropyltriethoxysilane(APS) as a crosslinking agent, also a solution reaction with an active chlorine of CB-BR was elucidated by using a reaction kinetics theory and a study of physical property was made through moisture curing on the compound of 3-aminopropyltriethoxysilane and CB-BR

The results of this study obtained are as follows:

- 1) CB-BR reacted easily with APS in the liquid state and the reaction rate coefficient and activation energy were as follows:

Temperature (°C)	k X 10 <sup>4</sup> (l. mol <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )	Ea (KJ. mol <sup>-1</sup> )
70	2.04	
90	3.10	26.67
100	4.95	

- 2) Optimum pressure condition of moisture cured elastomer(CB-BR+APS) was 20 minutes at 150°C, and the crosslinked elastomer was close to the theoretical value

$$(q=1) \text{ for Flory's equation } \left( \frac{\alpha}{\alpha-1} = \nu RT \right)$$

## 1. 緒 論

前報<sup>1)</sup>에서 報告된 1-chlorobutadiene-butadiene copolymer (CB-BR)은 50°C에서의 高温 乳化重合<sup>2)</sup> 및 redox系 開始劑를 利用한 低温 乳化重合<sup>3)</sup>에 依해서도 共重合體를 얻을 수 있으며, 이 重合體는 二重結合외에 allyl位의 活性 鹽素, 3,4-結合의 鹽素 그리고 水酸基를 作用基로 가지고 있는 새로운 butadiene系 合成고무이다. 한편 CB-BR은 黃加黃 以外에 chloroprene고무의 加黃劑로서 알려져 있는 2-mercaptoimidazole에 依한 架橋가 可能하고 架橋物의 物性도 良好한 것으로 報告되어 있으며<sup>3)</sup> 또한, tolylene diisocyanate와 isopropylidenedicyclohexyldiisocyanate에 依한 架橋도 報告되어 있다.<sup>4)</sup>

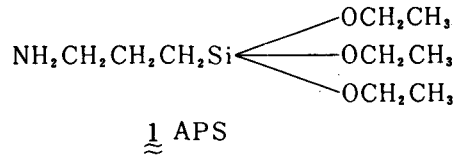
本 實驗은 彈性體의 架橋에 있어서 二重結合을 利用한 黃에 依한 種래의 架橋形態를 피하고, 프레스架橋의 단점인 連續架橋가 불가능한 점과, 극히 제한된 成形技術등의 制限 問題點을 補完하는것을 目的으로 當初 FRP등의 無機 充填劑 또는 表面處理劑로 利用했으며<sup>5~7)</sup> 또한 고무用 無機 充填劑 分野에 있어서도 表面處理劑로 利用되어온<sup>8~10)</sup> Silane coupling劑인 3-aminopropyltriethoxysilane (APS)를 架橋劑로서 使用하여 물에 依한 架橋를 함으로써 CB-BR에 새로운 機能性的의 附與를 檢討하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1 試 藥

CB-BR latex는 東洋曹達(株) 製를 既報<sup>1)</sup>와 같이 精製, 使用하였으며 元素分析法, UV法 및

文獻<sup>3)</sup>에 依해 定量한 作用基의 含量을 table 1에 나타내었다. 3-aminopropyltriethoxysilane (日本, 信越化學工業(株) 製)은 減壓蒸溜해서 利用하였으며 構造는 1과 같다.



Gas-chromatography의 標準物質로서 使用한 *n*-undecane 및 silanol基의 縮合觸媒로 使用한 Di-*n*-butyltindilaurate는 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 CB-BR과 APS와의 溶液反應

#### 2.2.1 APS와 CB-BR의 反應

三方 cock, 還流管, magnetic bar 및 鹽化칼슘管을 갖춘 200ml의 플라스크내에서 CB-BR 약 3.000g을 톨루엔 100ml에 溶解시켜 3.5wt%의 톨루엔용액 약 100ml를 준비하였다. 이 溶液에 약 63.00 $\mu$ l의 *n*-undecane을 가한 후 이 溶液을 기름중탕에서 所定溫度로 가열한 후 APS 약 252.00 $\mu$ l ( $r = [\text{APS}] / [\text{Cl}^*] = 2.0$ , *n*-undecane의 4 倍量)을 가하고 暗所, 窒素雰圍氣에서 反應을 開始시켰다. 여기에서  $r = 2.0$ 으로 한 까닭은 APS가 CB-BR中的 活性鹽素에 100% 反應한 경우에 있어서도 未反應 APS의 定量을 쉽게하기 위해서였다. 反應中 所定時間의 試料 3ml를 取하여 3ml의 에탄올에 고무를 浸殿시켰다. 이 溶液을 3分間 잘 혼든다음 上澄液에 包含되어 있는 未反應의 APS量을 GC로서 求하였다.

#### 2.3 CB-BR의 水架橋

##### 2.3.1 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 APS를 다음에 DBTDL를 配合하였다.

여기에서 素練, 配合 및 薄通에 要하는 時間은 16分으로 통일하였다. 그리고 配合고무를 所定條件에서 가열 press하여 未架橋 고무 sheet

Table 1. Properties of CB-BR latex

Total solid content(wt%)		21.8
pH		9
[OH] × 10 <sup>4</sup>	(mol/g)	1.54
[Cl] active × 10 <sup>4</sup>	(mol/g)	1.72
[Cl] total × 10 <sup>4</sup>	(mol/g)	3.89

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

	(phr)
CB-BR	100
APS	5.71
DBTDL	0.29
$r^1$	1.5
$r^2$	0.05
Press condition	100°C × 30, 40min 120°C × 10, 20, 30min 150°C × 10, 20, 30min
Soaking condition	70°C × 0, 6hr 24, 72hr

1) Molar ratio of [APS]/[C<sup>\*</sup>]

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

를 얻었다. 또한 未架橋고무 sheet를 70°C의 溫水에 所定時間 浸漬해서 架橋고무를 얻었으며 實驗에 利用한 配合表를 table 2에 나타내었다.

2.3.2 膨潤試驗

架橋體 Sheet로 부터 25 × 8 × 1 mm의 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  $V_r$  및 Gel分率  $g$ 를 계산하여 Flory-Rehmer式<sup>11,12</sup>에 의해 가교밀도  $\nu_s$ 를 구했다.

2.3.3 引張試驗

架橋體 Sheet로 부터 KS 3號 단벨형 시험편을 만들어 2 cm의 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.

3. 結果 및 考察

3.1 CB-BR과 APS와의 溶液反應

3.1.1 CB-BR에 對한 未反應 APS의 定量濃度가 다른 3種類의 APS溶液을 標準溶液으로 各各에 對하여 그 APS 含有量을 GC에 依해서 定量하여 얻은 gas-chromatogram을 fig 1에 나타내었다. 各 peak는 圖中에 나타낸 것

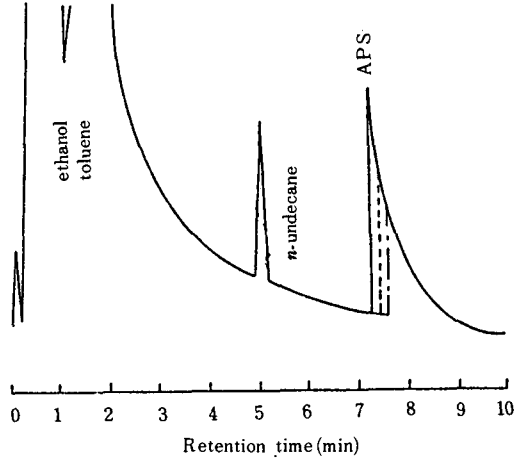


Fig. 1. Gas chromatogram.

APS content : — 16 μl    - - - 12 μl  
- · - 8 μl

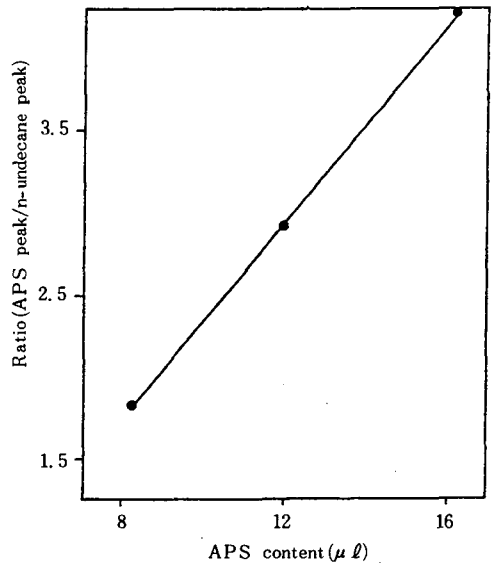


Fig. 2. Calibration curve for the determination of APS.

처럼 歸屬되었고 또 APS가 歸屬한 peak는 標準溶液中 APS含有量이 감소할수록 작게 되었다.

gas-chromatogram의 各 peak로 부터 標準物質인 n-undecane의 peak面積과 APS의 peak面積比를 구하여 檢量線을 作成하였으며 그 檢量線을 fig. 2에 나타내었다. 여기서 n-undecane의 peak面積은 半值幅法에 의해 算出하였으며 APS의 peak面積은 切取重量法으로 구했다. fig 2

에서 보는 바와 같이 APS 添加量과의 比는 良好한 直線關係를 나타내었다.

3.1.2 CB-BR에 對한 APS의 反應

톨루엔 溶液中에서 CB-BR과 APS를 70°C, 90°C 및 100°C에서 反應시켜 순서대로 sampling 한 다음 2.2의 方法으로 APS를 定量하여 反應率을 구했다. 測定한 gas-chromatogram의 一例를 fig. 3에 나타내었으며 또한 時間-反應率曲線을 fig. 4에 나타내었다. fig. 4를 보면 CB-

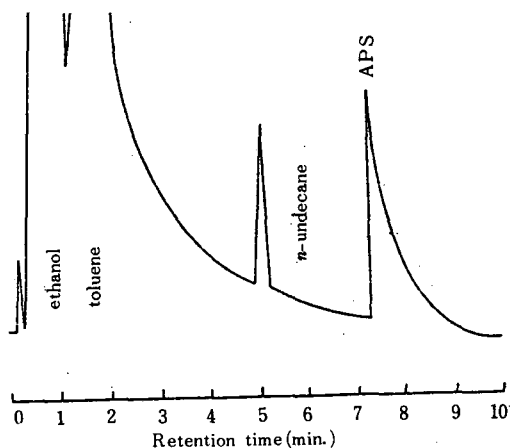


Fig. 3. A typical gas chromatogram of the supernatant solution after precipitation CB-BR with ethanol from reaction mixture of CB-BR with APS.

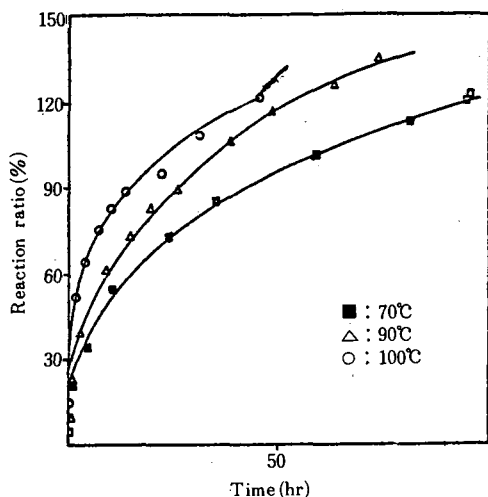
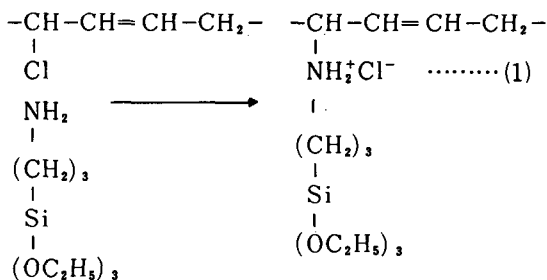


Fig. 4. Time-conversion curves for the reaction of CB-BR with APS.

BR과 APS사이의 反應率은 反應溫度 100°C인 경우는 30時間, 70°C와 90°C의 경우는 60時間 以內에 反應率 100%를 초과하였다. 이 原因으로는 다음의 두가지 理由로 생각되는데 첫째는 CB-BR은 主鎖에 活性鹽素 以外에 水酸基와 3,4結合의 鹽素를 가지고 있는 彈性體이기 때문에 CB-BR에 APS가 反應할 때 活性鹽素 以外에 水酸基나 3,4結合의 鹽素도 APS의 一部와 反應하게 되고 둘째는 이 反應率은 未反應의 APS를 定量하여 算出하기 때문에 未反應 APS가 縮合하므로서 反應率이 過剩으로 評價된 것이 아닌가 생각된다.

그러나 CB-BR과 APS사이의 反應에 있어서 反應速度常數의 算出은 各 反應溫度에서의 극히 初基의 反應時間에서 測定한 데이터를 利用하기 때문에 活性鹽素 이외의 다른 置換基와의 反應과 反應系 中에 물의 浸入에 依한 APS의 縮合은 무시할 수 있다고 생각된다.

한편 CB-BR과 APS사이의 反應은 아래의 反應式(1)과 같은 機構로 進行하는 2分子 反應이라고 豫想된다.



여기에서 CB-BR 중의 活性鹽素의 초기농도를  $[Cl^*]$ , APS의 초기농도를  $[APS]$ 라고 하면 t時間後의 活性鹽素가 APS와 x만큼 反應해 있다고 하면 2次速度式은 式(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = K([Cl^*] - x) ([APS] - x) \dots\dots\dots (2)$$

變數 分離해서 積分하면 (3)식이 얻어진다.

$$\frac{1}{[Cl^*] - [APS]} \ln \frac{[APS]([Cl^*] - x)}{[Cl^*]([APS] - x)} = Kt \dots\dots\dots (3)$$

그리고 CB-BR과 APS의 反應이 2次로 進行한다고 假定하면 (3)식의 左邊을 t에 대해서

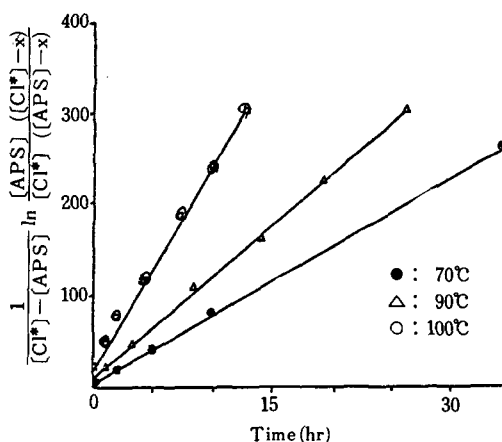


Fig. 5. Second-order plots for the reaction CB-BR with APS.

plot하면 原點을 지나는 直線이 얻어져 그 기울기가 2次反應速度常數가 된다.

各各의 反應溫度에서 얻은 結果를 (3)式에 따라서 plot한 結果를 fig.5에 나타내었다. fig. 5에서 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 있는 것이 확인되었다. 그리고 直線의 기울기로 부터 2次反應速度常數를 求했다.

또한 Arrhenius式<sup>13)</sup>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 逆數에 대해서 plot하였다. 그 結果를 fig.6에 나타내었다.

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots(4)$$

이 기울기로 부터 活性化에너지  $E_a$ 를, 切片으로 부터 頻度因子  $A$ 를 算出하였다. fig. 5에의 直線의 기울기로 부터 求한 各溫度에서의 2次反應速度常數와 또 fig.6로 부터 求한 活性化에너지와 頻度因子를 table 3에 一括表示하였다.

이들 速度常數와 活性化에너지는 反應性이 큰 特殊 彈性體인 bromobutyl rubber(BIIR)<sup>14)</sup>와 比해 큰 것으로 나타났으며 chlorosulfonic polychlorobutyl rubber(CIIR)<sup>14)</sup>에 比해 큰 것으로 나타났으며 chlorosulfonic polyethylene(CSM)<sup>15)</sup>에 比해서는 反應速度가 느린 것으로 나타났. 즉 90°C에 있어서의 CB-BR과 CIIR, BIIR

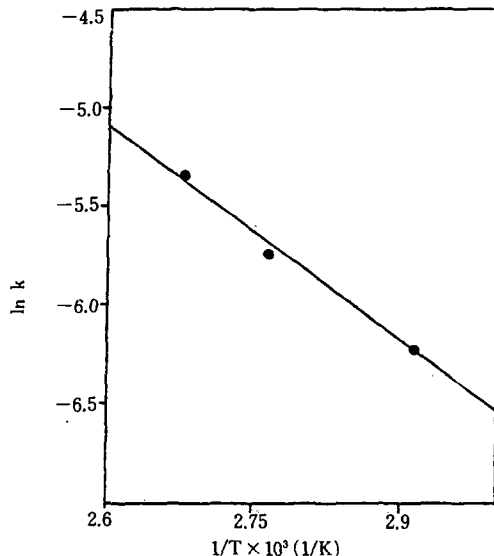


Fig. 6. Arrhenius plot for the reaction of CB-BR with APS.

Table 3. Kinetic data for the reaction of CB-BR with APS

Temp. (°C)	$K \times 10^3$ ( $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$A$ ( $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )
70	2.04		
90	3.10	29.67	$6.5 \times 10$
100	4.95		

의 2次反應速度常數를 比較하면 CB-BR의 2次反應速度常數는 CIIR( $0.44 \times 10^{-4} \ell/\text{mol sec}$ )의 70배, BIIR( $1.3 \times 10^{-3} \ell/\text{mol sec}$ )의 2.4배, CSM( $85 \times 10^{-3} \ell/\text{mol sec}$ )의 0.05배가 되었다.

또한 活性化에너지의 측면에서 反應性을 검토한 결과 CB-BR은 CIIR(69KJ/mol)의 2.3배, BIIR(41KJ/mol)의 1.4배, CSM(89KJ/mol)의 2.96배가 되었으며 이들 彈性體의 反應性의 크기는  $CB-BR > BIIR > CIIR > CSM$ 의 順으로 됨을 알았다.

여기에서 CSM의 活性化에너지는 할로젠系 彈性體에 比해 대단히 큰 값을 나타내고 있는데 그 理由는 CB-BR, CIIR, BIIR 등 ally 位의 活性化할로젠을 갖는 彈性體의 反應이  $S_N2$ 反應에 있어서 雙極子-雙極子 反應인 것에 대하여 CSM의 反應은 CSM中の 클로로술폰基의 S原子

가 酸素原자의 存在에 의해서 이온적인 正電荷를 갖게 되며 이온-雙極子 反應型的  $S_N2$  反應이기 때문이라 생각된다<sup>16)</sup>

한편 Moelwyn-Hyghes<sup>17)</sup>는 2 분자 求核置反應 즉  $S_N2$ 反應에 있어서 雙極子-雙極子 反應群과 이온-雙極子 反應群에 대한 速度論的 研究結果 雙極子-雙極子 反應에서는 活性化에너지가 46~63KJ/mol인데 비해서 이온-雙極子 反應에서는 活性化에너지가 84~88KJ/mol이라고 報告하였다.

따라서 反應速度가 적은 CB-BR이 反應速度가 큰 CSM에 比하여 活性化에너지가 적게된다고 생각된다.

### 3.3 CB-BR의 水架橋

#### 3.3.1 水架橋에 미치는 press condition의 影響

Table 3의 配合를 利用하여 100℃×30, 40分, 120℃×10, 20, 30分, 150℃×10, 20, 30分의 press condition에 따라 架橋體를 얻었다. 여기에서 溫水浸漬은 70℃였다.<sup>18)</sup>

또한 APS의 量은 APS가 全部 反應했을 때를 假定하여 過剩(r=1.5)으로 넣었다.

溫水浸漬時間에 對한 CB-BR 水架橋體의 架橋密度  $\nu_s$ 의 變化를 fig.7에, 引張強度  $T_B$ 의 變化를 fig. 8에 나타냈으며 切斷時의 伸張率  $E_B$ 의 變化를 fig. 9에, 100% 伸長時의 modulus

M100을 fig.10에 나타냈다.

fig. 7로 부터 모든 條件下에서 APS를 配合한 CB-BR은 70℃의 溫水에 浸漬하므로써  $\nu_s$ 가 증가하였으나 浸漬 6時間以後부터  $\nu_s$ 가 減少하였다. 또한 모든 試料에 있어서 溫水浸漬前에도 架橋가 存在함을 알 수 있는데 이 溫水浸漬前의 架橋는 熱 press의 溫度가 낮을수록, press時間이 짧을수록 低減되고 있다. 이러한 現象은 大氣中の 水분에 의한 것은 아니며, 熱에 의해 APS의 amine基가 CB-BR의 活性鹽素와 反應한 것으로 豫想된다.

fig. 8과 fig. 10의  $T_B$ ,  $M_{100}$ 에 있어서는 150℃ 30分의 試料를 除外하고 長時間 press한 試料가 強度가 큰 것으로 나타났는데 150℃ 30分에 있어서 強度가 떨어지는 理由는 過剩의 架橋密度에 의한 것이라 생각된다.

그리고  $T_B$ ,  $M_{100}$ 에 있어서는 強度가 浸漬 6時間까지 증가하다가 그 後부터는 떨어지는 경향을 나타내고 있는데 이러한 現象은 다음 두가지의 原因때문이라 생각된다.

첫째, CB-BR의 未反應鹽素가 水中浸漬함으로써 脫鹽酸하여 (5)(6)와 같은 反應이 진행하므로써 加水分解反應을 일으킨다.

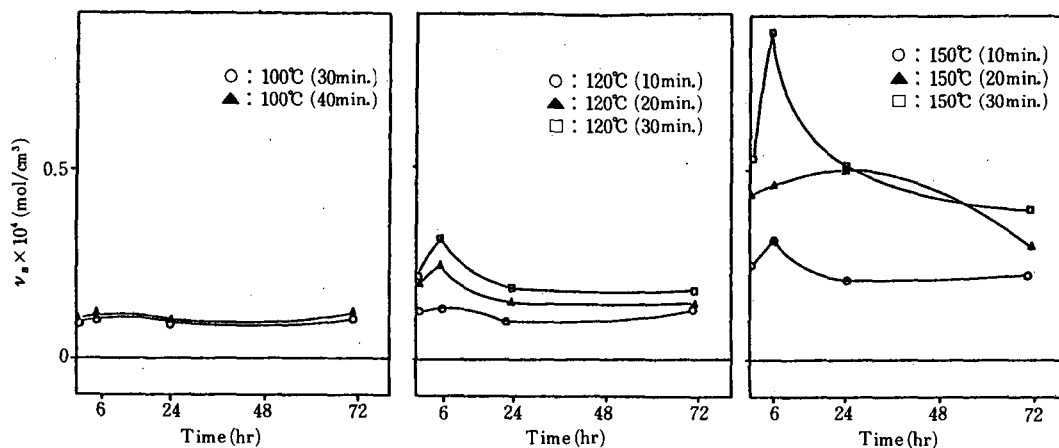
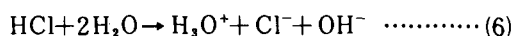
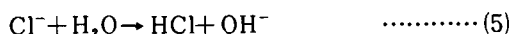


Fig. 7. Effect of soaking time at 70°C on  $\nu_s$  moisture-cured CB-BR.

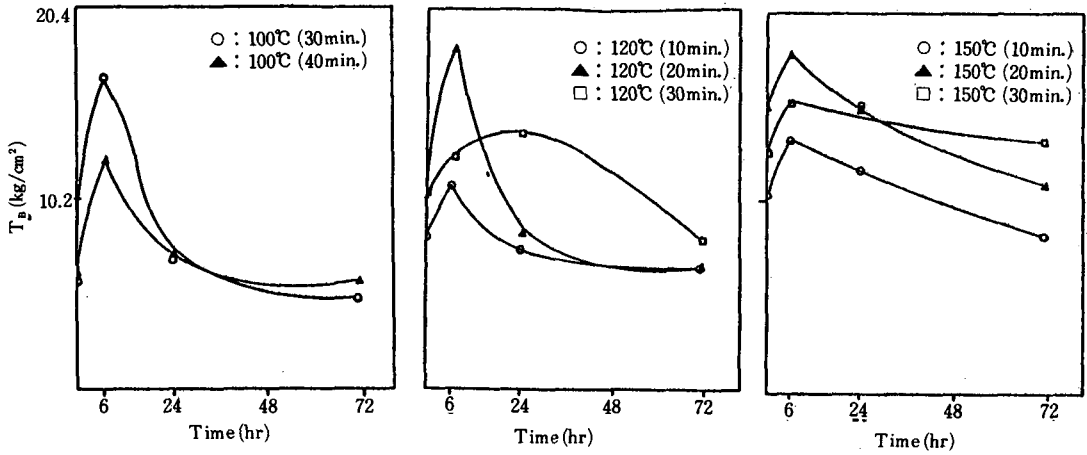


Fig. 8. Effect of soaking time at 70°C on  $T_g$  moisture-cured CB-BR.

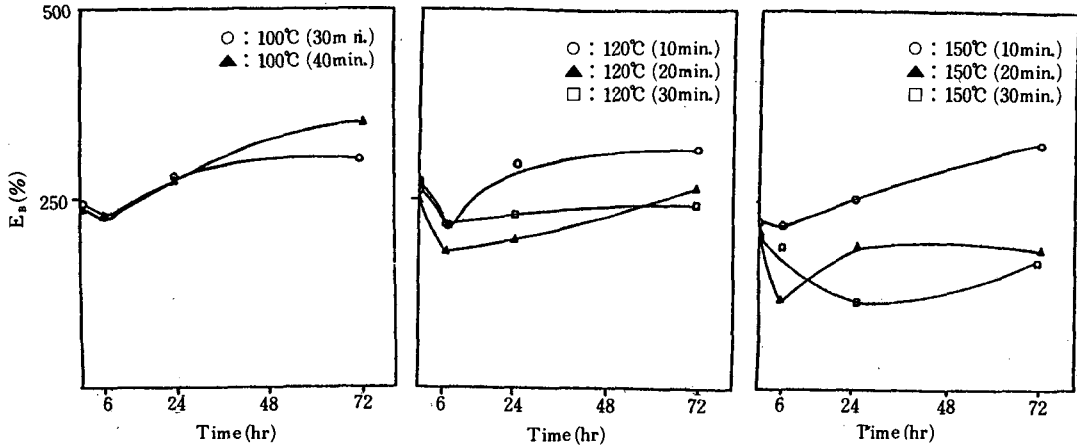


Fig. 9. Effect of soaking time at 70°C on  $E_b$  moisture-cured CB-BR.

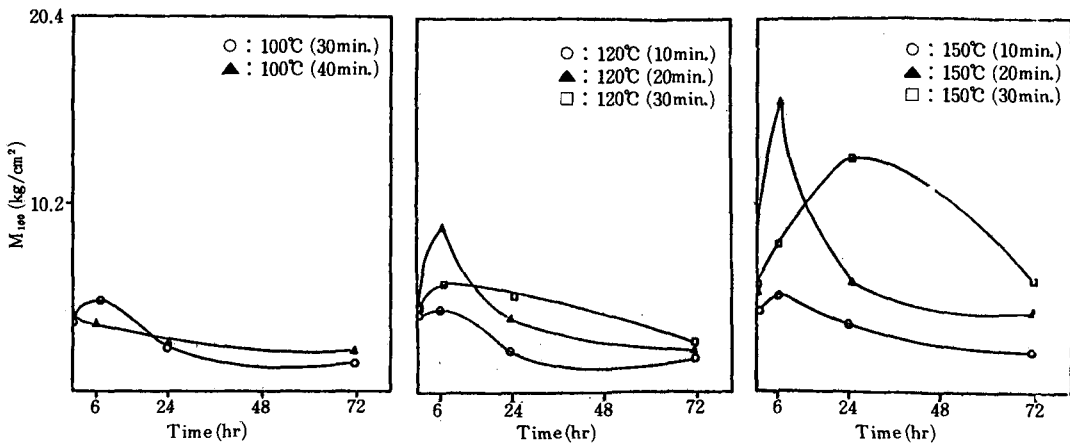
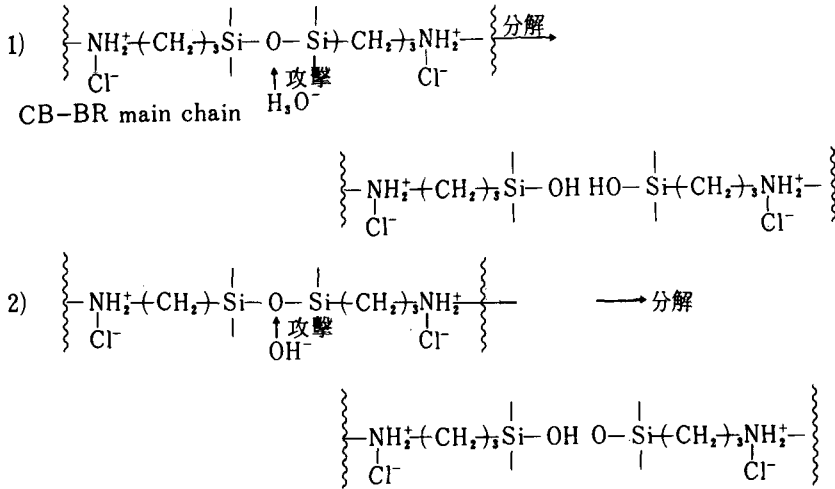


Fig. 10. Effect of soaking time at 70°C on  $M_{100}$  moisture-cured CB-BR.



둘째, APS의 일부가 CB-BR의 수산화기와 결합하여 있다면 이들 결합을 한 架橋點은 Si-O-C의 결합形態이기 때문에加水分解가 쉽다.<sup>19)</sup> 따라서 浸漬時間이 길어질수록加水分解하여 架橋點이 떨어지게 된다.

그러나 이러한 問題點은 Silica와 같은 充填劑로 補強性を 높이면 쉽게 解決될 수 있다고 생각된다.

한편 伸張率( $E_B$ )은 全般的으로  $T_B$ 와는 反對의 傾向을 나타냈으며 200~300% 程度였다. 또한 이 系에서의 水架橋反應을 Flory式<sup>20)</sup>에 依하여 架橋進行의 妥當性を 檢討하여 fig. 11에 나타내었다.

Flory's equation

$$\nu_s = \frac{\sigma}{RT(\alpha - \alpha^{-2})} \quad \dots\dots\dots (7)$$

다시쓰면

$$\sigma = \nu_s RT(\alpha - \alpha^{-2}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$\alpha$ 가 작을 경우 近似式을 쓰면

$$\alpha = \nu_s RT(\alpha - 1) \quad \dots\dots\dots (9)$$

따라서  $\frac{\sigma}{\alpha - 1} = q \nu_s RT \quad \dots\dots\dots (10)$

바꿔쓰면

$$\frac{T_B}{E_B/100} = q \nu_s RT \quad \dots\dots\dots (11)$$

Fig. 11을 보면 4 가지 架橋條件 모두 直線은 되지 않았지만 이 座標로 부터 기울기  $q$ 를 算出하였다.  $q$ 의 값(理論值  $q=1$ )은 浸漬時間 0에

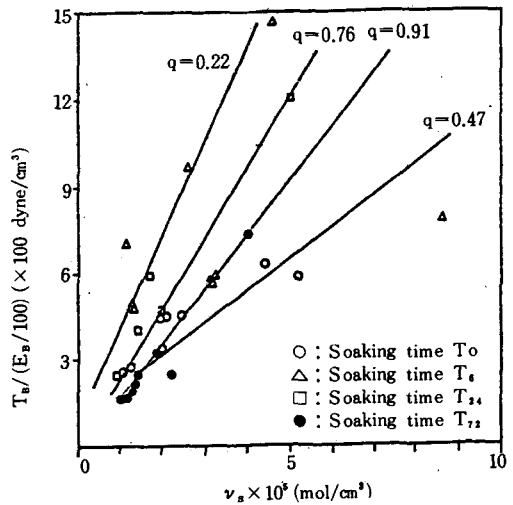


Fig. 11. The relation of  $\nu_s$  and  $T_B/E_B$  on Flory's equation.

있어서는 架橋에 依한 結合이 아닌 物理的 結合에<sup>21)</sup> 依해서 조금 上昇하였으나  $T_0$ 부터  $T_{12}$ 까지 점차적으로 理論值인 1에 가까워 架橋가 進行됨을 알 수 있었다.

以上的 結果로 부터 最適 press 條件을 살펴 보면 100°C의 경우는 架橋點의 形成率이 적으며 試料의 成型이 不充分했고, 또한 120°C의 경우는 press時間 20分의 試料은  $T_B$ 는 컷으나  $M_{100}$ 이 적었다. 따라서 150°C×20分의 條件이 가장 適合한 것으로 判明되었다.



## 4. 要 約

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 依한 機能性의 向上에 그 目的을 두었으며 架橋劑로서 3-aminopropyl-triethoxysilane을 利用하여 CB-BR의 活性鹽素와의 溶液反應을 速度論的으로 解析하였다.

그리고 APS와 CB-BR을 實際工程에서 配合하여 水中架橋反應을 進行시켜 이에 따른 物性 檢討를 하므로써 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. CB-BR은 溶液系에서 APS와 容易하게 反應하며 이때의 反應 速度常數 및 活性化에 너지는 다음과 같다.

Temperature (°C)	$k \times 10^3$ ( $l. mol^{-1} sec^{-1}$ )	$E_a$ (KJ. $mol^{-1}$ )
70	2.04	
90	3.10	29.67
100	4.95	

2. CB-BR+APS 水架橋體의 最適 press 條件은 150°C · 20分이고 이들 架橋體의 物性を 고무彈性體 理論에 의하여 架橋進行의 妥當性を 檢討한 결과 理論值  $q=1$ 에 近接함을 알았다.

## 參 考 文 獻

- 柳徐善, 山下晋三, 白南哲: 韓國고무學會誌, 22(2), 109(1987)
- S. Yamashita, S. Atomori, S. Kohjiya: *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 3049(1973)
- S. Yamashita et al.: *Macromolekular Chemie*, 56, 65(1976)
- 山下晋三, 糴谷信三, 三道克己, 日化: 11, 1755(1976)
- 日本化學編: 化學總說8〔復合材料〕東京大學出版會, 東京(1975)
- 竹鼻三雄: 「FRP-生産과 技術」東京, p72(1971)
- B. Parkyn: *Glass Reinforced Plastics*, Butter Worth Co. Ltd., p3(1970)
- M. P. Wagner: *Rubber Chem. Technol.*, 47, 697(1974)
- D. C. Edwards: *Rubber Chem. Technol.*, 48, 202(1975)
- R. K. Pal, S. N. Chakrvarthy and S. K. DE: *J. Appl. Poly. Sci.*, 28, 659(1983)
- 山下晋三: 「ゴム技術 基礎」, 日本ゴム協會, 東京, p.39(1983)
- J. Flory: *J. Chem. Phys.*, 18, 108(1950)
- 田中太即: 物理化學, 化學同人, 日本, 331(1985)
- S. Yamashita, et al., *Macromole. Chem.* 186, 1373(1985)
- S. Yamashita et al., Unpublished Paper, 京都, (1984)
- 岡本邦男: 有機反應機構 3, 求核置換反應, p.23, 東京化學同人(1969)
- E. A. Moelwyn-Hughes, *The Kinetics of Reaction in solution*, 2nd ed, Oxford Univ., Press London, p.70, 73(1947)
- 山下晋三, 中脇勇一: 日本ゴム協會, 53(1986)
- M. Matzner, A. Noshay, L. M. Robeson, C. N. Merriam, P. Barilay, J. R., and J. E. McGrath: *Appli. Poly. Symp.* 22, 143(1973)
- 右田哲彦: ゴム公式集, 日本ゴム科學技術委員會, 26, 東京(1980)
- 高橋浩, 山下晋三, 提和男: *Carbon Black*, 講談社, p. 183(1978)