

Silica 와 Glass Fiber 에 의한 Polychloroprene 의 補强

柳徐善·白南哲
慶熙大學校 化學工學科
(1988年 8月 16日 接受)

Reinforcement of Polychloroprene by means of Silica and Glass Fiber

Chong-Sun Yoo·Nam-Chul Paik

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee Univ.
(Received August, 16, 1988)

ABSTRACT

The effect of triazine thiol derivative on the physical properties of silica-polychloroprene(CR) composites and glass fiber(MGF)-CR composites was investigated.

Optimum cure time of the MGF composites filled with 2-dibutylamino-4, 6-dithiol-s-triazine(DBT) was the fastest one, while maximum torque was the best in case of the silica composites filled with s-triazine-2,4,6-trithiol(TAT) on the Oscillating Disk Rheometer(ODR) test.

Stress-strain curves of the composites showed that the physical properties such as 100% modulus, 300% modulus, tensile strength of the silica composites filled with DBT was very satisfactory and the silica composites filled with TAT was higher density of crosslinking than other crosslinked elastomer.

In aging properties, elastomer filled DBT and TAT were progress post-curing reaction with increasing of aging time and it have been improved the tensile strength and crosslinking density.

1. 緒 論

高分子 彈性體의 物理的 性質을 向上시키기 위해
서 現在 使用되고 있는 대표적인 無機質 充填劑는
silica 와 유리纖維를 들 수 있다. 그러나 이들 無機

質 充填劑는 carbon black 에 비해 補强力이 顯著
히 떨어지기 때문에 이들의 補强力을 向上시키기 위
하여 充填劑 表面에 物理化學的 處理를 하여 補强性
을 向上시켜 왔다^{1,2)}. Silica 는 白色補强性 充填劑
로써 carbon black 다음으로 우수한 補强力을 나타

내고 있으나 配合量の 增加에 따라 硬度, 粘度, 發熱 등의 問題가 생기며 또한 促進劑의 種類와 量에 따라서도 顯著的한 物性차이를 나타낸다³⁾. 그리고 水分의 含有가 架橋速度에 큰 影響을 주는 등 加工性에도 問題가 되어 왔다⁴⁾. 또한 유리纖維에 의한 補強은 接着性, 彈性, 疲勞抵抗, modulus, 強度, 化學安定性에 效果가 있으며^{5,6)} 특히 低粘度 elastomer의 形狀維持에 必要한 接着性 強化에 適合하다고 報告되어 있으나⁷⁾ 유리纖維는 化學적으로 不活性이기 때문에 elastomer 分子와의 充分한 化學結合을 바랄 수 없다. 따라서 前報⁸⁾에서 silane coupling 劑를 使用하여 polychloroprene을 유리纖維에 의해 複合化시킨 후 物性變化가 檢討 되었으며 또한 silica 와의 併用配合에 의해서도 物性變化가 追跡되었다.

本 實驗에서는 架橋劑, 共架橋劑, 安定劑, 反應促進劑 등 여러가지 用途에 利用될 수 있으며^{9,10)}, 또한 架橋反應성이 크기 때문에 無機系 充填劑의 補強性을 向上시킬 수 있는 것으로 생각 되어지는 triazine thiol 誘導體인 s-triazine-2, 4, 6-trithiol 과 2-dibuthylamino-4, 6-dithiol-s-triazine을 配合하여 無機系 充填劑인 silica 와 유리纖維의 polychloroprene에 대한 補強效果에 對해 檢討하였다.

II. 實 驗

1. 試 料

Polychloroprene은 DENKA M-40(W type)을 使用하였고, 유리纖維는 韓國유리工業(株)製 HANISO-HM의 fine fiber를 加熱 粉碎하여 使用하였다.

Silica는 韓佛化學(株)製 Zeolex-23을, s-triazine-2, 4, 6-trithiol은 日本國 半井化學工業(株)製를 使用하였으며, 2-dibuthylamino-4, 6-dithiol-s-triazine 合成에 使用된 cyanuric chloride, di-n-buthylamine, NaSH, methanol, acetone, NaOH는 市販特級試藥을 그대로 使用하였으며, zinc oxide, magnesium oxide, 2-mer-

capto imidazoline, stearic acid 등은 一般고무 藥品을 그대로 使用하였다.

2. 2-Dibuthylamino-4, 6-dithiol-s-triazine(DBT)의 合成¹¹⁾

cyanuric chloride 36.9g(0.2M)을 acetone에 溶解하고 0~5°C를 유지하면서 여기에 0.2M의 n-dibuthylamine-acetone 溶液 100ml 攪拌하면서 適下한 다음 0.2M의 水酸化 나트륨 水溶液 100ml를 適下하여 0~5°C에서 4時間 攪拌하여 反應시킨 후 反應物을 1000ml의 ice water에 攪拌하면서 注入하고, 析出物을 濾過分離한 후 여러번 水洗한 다음 乾燥시켜 2-dibuthylamino-4, 6-dichloro-s-triazine을 얻는다. 그것을 sodium mercaptan의 methanol 溶液 400ml에 加하고 50°C에서 4時間동안 加溫한 후 냉각하여 不溶解分을 濾過한다. 濾液에 2N의 鹽酸을 加하여 酸性으로 한다음 析出物을 濾過分離하고 水洗한 후 60°C에서 乾燥하여 DBT를 얻었다.

3. Milled Glass Fiber (MGF)의 製造

유리短纖維를 約 5mm角으로 잘라서 ball mill (Spex Industries 製)로 約 4時間 粉碎한 후 微細한 破片을 除去하기 위해 MGF와 同重量의 이온交換水에 數時間 浸漬시킨 後에 濾過하여 12時間 乾燥하고 난 후 이 乾燥物을 vacuum oven內에서 減壓下에 70°C, 24時間 乾燥하여 MGF를 얻었다.

4. 配合表

實驗에 使用할 基本配合은 Table 1과 같다.

5. 架橋體의 分析 및 試驗

架橋度 試驗은 ASTM D 2084-77T의 方法에 따라서 Monsanto(社)製 Rheometer 100을 使用하였으며, 引張強度, 伸張率 등의 引張特性은 3號形 dumbbell 試驗片으로 引張速度는 500mm/min로

Table 1. Compound recipe

Sample name	(phr)					
	NS	NM	SA	MA	SB	MB
Polychloroprene	100	100	100	100	100	100
MgO	4	4	4	4	4	4
ZnO	5	5	5	5	5	5
2-mercaptoimidazole	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Stearic Acid	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DBT	-	-	1	1	-	-
TAT	-	-	-	-	1	1
Silica	30	-	30	-	30	-
MGF	-	30	-	30	-	30

하여 KS M6518의 方法에 따라서 Toyo Baldwin (社)製 UTM-III-500을 使用하여 測定하였다. 膨潤에 의한 有效 網目鎖濃度의 測定은 25mm×8mm×1mm의 試驗片을 benzene 100ml 中에 浸漬하여 30°C의 恒溫水槽 內에서 72時間 浸漬시켜 膨潤試料 中의 gel 고무의 부피 分率 Vr 및 gel 粉率 g를 계산하여 Flory-Rehner 式¹²⁾에 依해 架橋密度 ν_s 를 구하였다.

硬度試驗은 KS M6518의 方法에 따라서 스프링 식 (Shore A) 硬度計 (type J)를 使用하여 測定하였다. 또한 熱老化試驗은 信一企業 (株)製 空氣加熱老化 試驗機를 利用하여 70°C에서 試驗方法¹³⁾에 따라 測定하였다.

III. 結果 및 考察

1. Polychloroprene 複合體의 架橋特性 및 物性分析

CR 基本配合에 silica 및 MGF를 充塡한 control 試料와 移行性 架橋劑로서 또는 共架橋劑로서 DBT와 TAT가 併用配合된 試料에 對한 150°C에서의 ODR peak를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 silica 配合 架橋系의 最大 torque는 MGF 配合 架橋系보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있으며 全般的으로 silica가 MGF보다 補強效果가

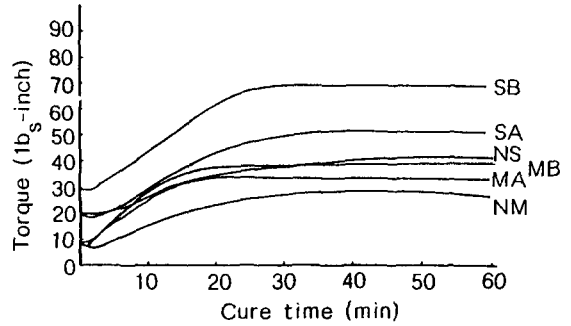


Fig. 1. Comparison of cure curve for thiol derivative with silica and MGF filled curing system.

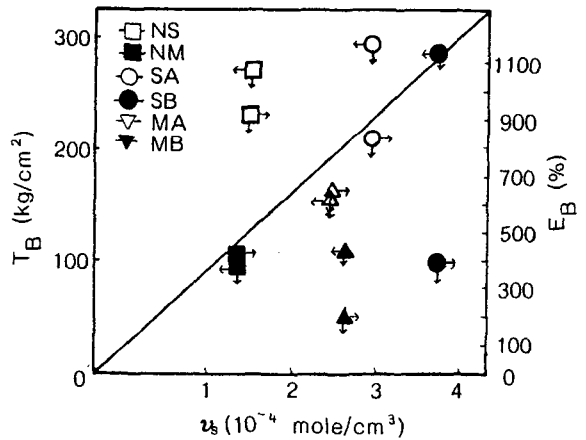


Fig. 2. Crosslinking density correlation with E_B and T_B for triazine thiol derivative with silica and MGF vulcanizates.

우수한 것으로 나타났는데 이는 前報⁸⁾에서 報告한 바와 같이 silica는 反應性 作用基를 갖는 반면 MGF는 어떠한 有機作用基도 갖지 않기 때문에 表面處理를 하지 않을 경우 補強效果가 떨어지게 된다. 그러나 silica, MGF 配合 모두 DBT와 TAT를 併用配合함에 따라 最大 torque 값이 增加함을 나타내는데 이는 triazine thiol 誘導體가 共架橋劑로 作用하여 未反應 架橋點에서 架橋反應을 進行시키거나 또는 高溫에서의 熱에 依해 充塡劑와 分子鎖間을 triazine thiol 誘導體가 어떠한 形態로든 促發

反應을 야기시키기 때문이라 추측된다. 특히 DBT
配合系보다 TAT 配合系가 最大 torque 값이 큰 것
으로 나타났는데 이는 thiol 기의 radical 에 對한 反
應性에 依해 架橋反應速度 vs. 解離度의 관계에서 一
定溫度下 -SH > -N(C₄H₉)₂ 이기 때문에 TAT 架
橋系에서 더 많은 架橋點이 形成되기 때문이라 생각
된다.

Table 2와 Fig. 2에는 이들 複合體의 引張試驗
및 benzene 膨潤試驗 結果를 나타내었다. 먼저 有
效綱目鎖 濃度의 경우 control 試料인 NS, NM의
경우에 비해 DBT와 TAT를 添加함으로써 濃度
가 增加됨을 알 수 있으며 또한 引張強度의 경우도
비슷한 傾向을 나타내는데, MGF 配合의 경우는 引
張強度가 DBT를 配合했을 때 增加하나 TAT를
配合했을 때에는 減少하고 있다. 그러나 TAT 配合의
modulus가 control 試料에 비해 훨씬 큰 것과 또한
架橋密度가 큰 값을 갖는 것으로부터 TAT가
DBT 보다 反應성이 크기 때문에 더 많은 架橋點을
形成시킬 것으로 생각된다.

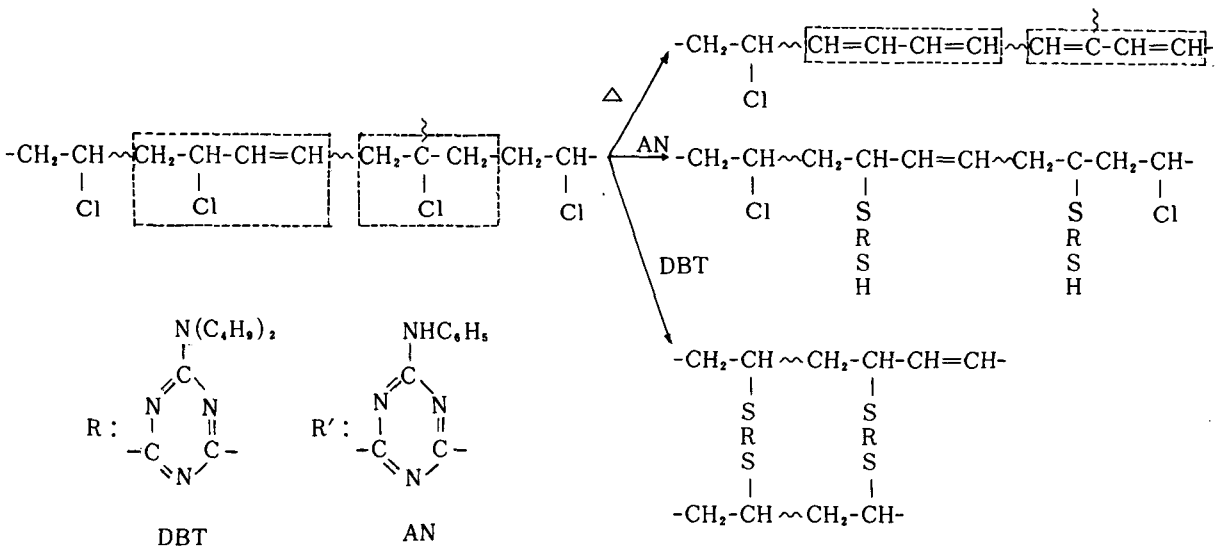
그러나 彈性體를 架橋結合시키는 경우 特定한 架
橋密度에서 最高強度를 나타내는데 그 理由는 過剩
의 架橋點이 分子의 配列 結晶化에 장애가 되기 때
문이며 또 한편으로는 架橋反應의 進行과 더불어 架

橋密度는 커지지만 架橋點의 增加에 따라 局部應力
集中의 集中度가 增加하여 引張強度를 減少시킨다
고 說明될 수 있다¹⁴⁻¹⁶). 따라서 이를 架橋體의 경우
도 cis-1, 2- 結合에 起因한 allyl 形 等三級 鹽素의
高反應性에 依한 scorch 性的 過架橋現象이 나타나
는데 架橋도를 制御하는 역할을 하는 解離도가
DBT와 TAT의 各 경우에 다르게 된다¹⁷). 즉
DBT의 -N(C₄H₉)₂ 基는 比較的 高反應性的 等三
級 아민이 共存하게 됨으로써 彈性體 內에서의 架橋
反應성이 TAT의 -SH 基보다 작다¹⁸).

따라서 TAT에 依한 架橋體가 彈性體 內에서 生
成되는 架橋密度는 DBT 架橋體 보다 크지만 실제
로 彈性體의 力學的 性質에 關係하는 架橋點은 작고
同一 分子上에서 反應이 進行되기 때문이라 생각된
다.

Thiol 化合物과 含鹽素系 彈性體 또는 diene 系
彈性體와의 反應을 圖式的으로 나타내면 다음과 같
다^{17,18}).

Table 2의 E_B의 경우는 全般的으로 T_B와 반대의
傾向을 나타냈으나 MGF 配合系 보다 是 silica 配合
系가 큰 값을 나타냈다. 그리고 triazine thiol 誘導
體를 配合했을 때는 DBT 보다 TAT의 경우가 架
橋體의 硬化現象이 增加하였으며 또한 TAT를 配



합했을 경우가 permanent set elongation도 큰 값을 갖음으로써 架橋體의 力學的 性質에 영향을 주는 것으로 판단되었다.

Table 2. Physical properties of CR vulcanizates

Sample name	NS	NM	SA	MA	SB	MB
Test item						
Hardness (H_s)	62	57	65	55	68	58
Tensile strength T_B (kg/cm^2)	284	99	295	155	290	103
100% modulus M_{100} (kg/cm^2)	15	23	35	22	33	25
300% modulus M_{300} (kg/cm^2)	67	84	131	56	104	
Elongation percentage E_B (%)	812	410	825	625	393	200
Crosslinking density ν_s (10^{-4} mole/ cm^3)	1.52	1.31	2.97	2.49	3.86	2.56
Permanent set elongation E_p (%)	9.2	5.4	8.0	7.3	8.4	10.5

3. 架橋體의 熱老化 特性

CR 基本配合에 carbon black 과 MGF 및 silica 를 補強한 試料과 이들 補強性 充填劑를 DBT 와 TAT 에 依해 併用 補強한 複合體의 70°C에서 加熱 老化試驗 後 時間變化에 따른 引張特性의 變化 및 有效網目鎖 濃度의 變化를 Fig. 3~Fig. 5에 나타 내었다. 引張強度는 Fig. 3 나타난 바와 같이 control 試料인 carbon black, silica 및 MGF 配合物 共히 老化時間이 增加함에 따라 점차 減少하는데 이는 이미 形成되어진 架橋點 또는 充填劑와의 反應點 이 熱에 依해 손상되어지기 때문이라 생각된다. 그러나 이들 複合體에 DBT 와 TAT 를 配合했을 경우 老化時間에 따라 引張強度가 점차 增加하다가 72 時間을 전후해서 減少하는 경향을 나타내고 있으며 특히 silica 에 DBT 配合物의 경우는 72時間 이후

에도 引張強度가 떨어지지 않는 것으로 나타났다.

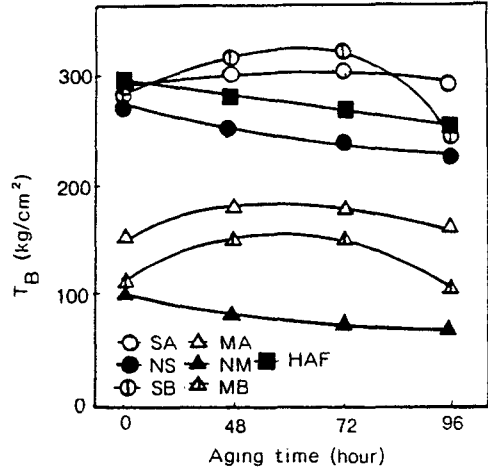


Fig. 3. Variation of T_B for polychloroprene filled fillers with triazine thiol derivative after aging at 70°C.

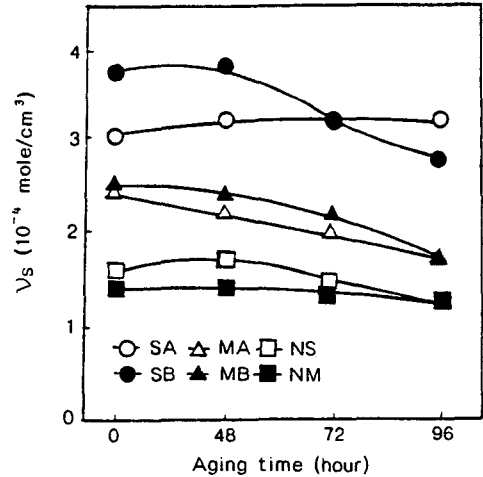


Fig. 4. Variation of ν_s for polychloroprene filled fillers with triazine thiol derivative after aging at 70°C.

한편 Fig. 4의 有效網目鎖 濃度의 경우는 최초부터 모두 control 試料에 비해 triazine thiol 誘導體에 依한 複合體가 큰 값을 갖는 것으로 나타났으며 특히 silica 에 補強된 複合體가 보다 큰 값을 갖는데

silica 와 TAT 를 配合한 경우는 48시간을 임계점으로 網目鎖 濃도가 급격하게 減少하고 있으며 引張強度의 경우는 72시간이후에 급격한 減少를 나타내고 있다.

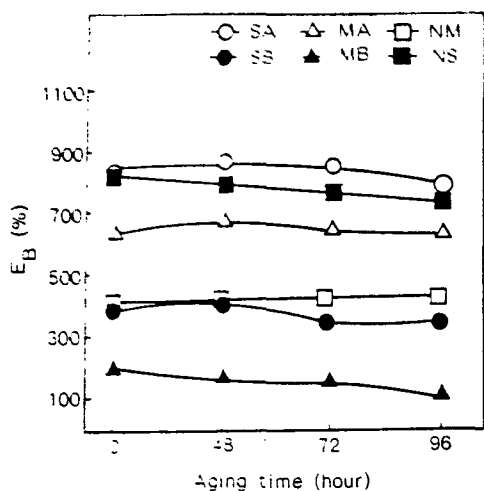


Fig. 5. Variation of E_B for polychloroprene filled fillers with triazine thiol derivative after aging at 70°C.

한편 DBT 配合의 경우는 老化時間의 경과에 따라 網目鎖 濃度も 增加하게 되고 引張強度도 서서히 增加한다. 그러나 MGF 에 配合된 경우에는 최초로 비교적 높은 網目鎖 濃도의 값을 갖으나 老化時間의 增加에 따라 점차 減少하는 경향을 나타내며 引張強度의 경우는 72시간까지는 增加하다가 그 이후에 減少한다. 이는 MGF 表面과 DBT 및 TAT 와의 物理的인 흡착에 의해 表面處理 效果를 나타내고 이것이 다시 彈性體分子와 結合을 形成하므로써 최초의 網目鎖 濃도가 큰 값으로 나타나며 또한 DBT 및 TAT 가 架橋促進劑로서 作用하여 彈性體分子와 充填劑와의 親和性을 增加시켜 分子內部에 分散성이 向上되기 때문에 引張強度가 增加한다고 생각된다. 또한 silica 에 配合된 경우에는 未架橋狀態로 남아 있던 反應點이 老化時間의 경과에 따라 活性化되어 점차 架橋反應이 進行됨으로써 有效網目鎖 濃도가 增加하고 引張強度도 增加하게 된다¹⁹⁾. 즉 thiol 基의 radical 反應에 關係하는 -SH 와 -N(C₄H₉)₂ 基가

時間이 경과함에 따라 置換反應이 進行됨으로써 架橋反應物이 增加하나¹⁷⁾ 또 한편으로는 老化時間의 增加와 더불어 역으로 70°C의 높은 熱에 의해 이미 形成된 架橋點이 점차 손상되어 網目鎖 濃도가 減少하게 되고 또한 引張強度도 減少하는 現象을 나타내게 됨으로써 各 試料마다 각각 다른 임계점을 준다 고 생각된다.

Fig. 5의 伸張率의 경우는 silica 에 DBT 를 配合한 경우 825%의 양호한 값을 나타내는 반면 그외에는 老化時間에 따라 큰 變化를 나타내지 않으나 48시간을 임계점으로 서서히 떨어지는 경향을 나타내고 있다. 이는 高溫의 熱 press에 의해 生成된 物理的인 結合^{20,21)}의 損傷速度와 老化過程中 分子活性化에 의해 생기는 架橋點의 形成速度가 큰 차이를 나타내지 않기 때문이라 생각된다. 특히 MGF 에 의해 補強된 경우에는 物理結合의 損傷速度가 대단히 큰 값으로 추측되는데 이는 架橋體 자체의 物理結合의 비율이 큰 것에 起因되며 또한 silica 複合體에 비해 MGF 複合體가 伸張率이 더욱 작은 것은 MGF 가 silica 보다 粘度를 더욱 上昇시키고 또한 tension set %를 더욱 增加시키기 때문이다^{4,22)}.

IV. 結 論

Polychloroprene 에 대한 無機系 充填劑의 補強性을 向上시키기 위해 充填劑 配合物에 triazine thiol 誘導體인 TAT 와 DBT 를 添加하여 얻은 複合體의 物理的 性質을 檢討하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. ODR peak 에 나타난 各 試料의 適正架橋時間은 MGF 充填, DBT 配合系가 가장 빠르게 나타났으나 最大 torque 값은 silica 充填, TAT 配合系가 가장 큰 값을 나타내었다.
2. 複合體의 物理的 性質 中 引張強度와 modulus 및 伸張率은 silica 充填, DBT 配合系가 가장 優秀하였으나 架橋密度의 값은 silica 充填, TAT 配合系가 가장 큰 것으로 나타났다.
3. 熱老化 後의 物理的 性質은 silica 와 MGF 配

合系 共히 DBT 와 TAT 를 配合함으로써 後架橋 反應의 進行에 의해 引張強度가 向上되고 또한 架橋 密度가 增加한다. 그러나 MGF 配合系에서는 老化 時間의 經過에 따라 겉보기 架橋密度의 減少에 의해 全體的으로 減少하는 結果로 나타났다.

參 考 文 獻

1. 水度英二, 荒川正文, 工業化學雜誌, **66**, 11, 1614(1963).
2. 水度英二, 日本ゴム協會誌, **34**, 441(1962).
3. 日本ゴム協會編, ゴム技術の基礎, p.126(1983).
4. シリカ工業(株)編, 「Nipsil Technical Report」 No. 1, 東京(1984).
5. A.Y. Coran, K. Boustany and P. Hamde, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 396(1975).
6. A.Y. Coren, K. Boustany and P. Hamed, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2471(1971).
7. 中尾一宗, 河田, 近藤, 林剛, 山口, 化學總說, No. **8**, p.149(1975).
8. 李相鉉, 柳徐善, 白南哲, 韓國고무學會誌, **22**, 204 (1987).
9. 中村儀郎, 日ゴム協會誌, **54**, 201(1981).
10. 柳徐善, 博士論文, 慶熙大學校, 韓國(1987).
11. 中村儀郎, 森 邦夫, 中村 格, 日本ゴム協會誌, **49**, 712(1976).
12. 古川考志, 化學總說, No. **8**, p.67(1975).
13. KS M 6518: 加黃고무 物理試驗方法.
14. 古川淳二, 日本ゴム協會誌, **29**, 475(1956).
15. 古川淳二, 日本ゴム協會誌, **30**, 1014(1957).
16. 山下晋三, 日本化學會誌, **26**, 804(1974).
17. 中村儀郎, 齊藤 實, 森 邦附, 日本ゴム協會誌, **53**, 244(1980).
18. J.T. Thurston, J.R. Dudey, D.W. Kaiser, F.C. Schaefer, F.C. Schaefer, D.H. Hansen., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2981(1951)
19. 日本ゴム協會編: ゴム試驗法, p.220(1978)
20. 山下晋三, 高橋浩, 提和男, 「Carbon Black」, 講談社, p.183(1978).
21. S. Kaufman, *J. Polym. Sci.*, **9**, 829(1971).
22. 古川淳二, 岡本弘, 稻垣慎二, 日本ゴム協會誌, **49**, 596(1976).