

Silane Coupling劑 複合化고무 (II)

柳 徐 善*
 閱 丙 權**

1. 概 要

前報¹⁾에서 報告한 바와 같이 silane coupling劑는 分子內에 2個 이상의 有機側 및 無機側 反應性作用基를 갖으므로, 주로 無機 充填劑의 表面處理劑로 利用되었으나 1970年代의 石油波動 이후 高分子用 充填劑 分野에 있어서도 silane coupling劑의 bridge役割을 應用해서 合成고무, 合成樹脂, 塗料 및 接着劑등에 利用되는 各種 無機質材料에 넓게 使用되어 왔다.^{2, 3)}

또한 表面 處理 方法외에도 유리 纖維와 其他 白色 充填劑에 併用配合해서 polycarbonate, Nylon, ABS와 같은 熱可塑性 樹脂의 物性補強에도 效果가 확인되어 熱可塑性 樹脂의 應用範圍 擴張을 期待할 수 있게 되었으며, 最近에는 各種 樹脂 및 彈性體에 grafting시키는 것에 의해서 나타나는 coupling劑 變性效果和 高分子物의 無機質에 대한 接着性 改良 및 耐熱耐候性 改良에 관한 研究⁴⁾가 進行되고 있다. 특히 silane coupling劑의 無機側 作用基인 alkoxy-silyl基가 水存在下에서 縮合함으로써 架橋結合을 形成할 수 있는 점에 着眼한 架橋劑로서의 用途가 注目되어 本報에서는 이를 中心으로 記述하고자 한다.

2. Silane Coupling劑의 Polymer에의 導入

Polymer 自體의 改質과 物性を 向上시키는 方法으로 polymer에 monomer를 graft시켜 이 grafted polymer를 應用하는 것이 一般化되어 있다. 그러나 monomer로서 silane coupling劑를 利用하는 方法은 最初 Dow Corning社에 의해서 紹介되었으며 점차 實用價値를 增加시켜 많은 研究가 이루어지고 있다.^{2, 5, 6)}

Silane coupling劑를 polymer에 架橋劑로서 導入하는 方法은 먼저 polymer main chain에 silane을 graft시키고 이 graft된 polymer를 利用하여 架橋結合을 만들므로써 달성되어질 수 있다. 그러나 silane을 polymer에 graft시키기 위해서는 polymer 자체에 silane의 有機側 作用基와 反應할 수 있는 作用基를 갖거나, 또는 silane이 反應할 수 있는 條件 (예를 들면 peroxide radical 存在下 vinyl polymer와 不飽和基를 갖는 silane coupling劑 간의 反應 또는 vinyl monomer와 不飽和基를 갖는 silane coupling劑와의 共重合)이 成立되어야만 架橋性 polymer가 얻어지며 이와같이 얻어진 alkoxy-silyl 變性 polymer는 空氣中の 水分, 水, 溫水 또는 steam에 接觸시킴으로서 縮合反應을 거쳐 安定한 siloxane 結合을 形成하여 crosslinked polymer가 된다. Fig. 1에는 이들 反應을 圖式的으로 나타내었다.⁷⁾

* 韓國신발 研究所 研究室長

** 韓國신발 研究所 所長

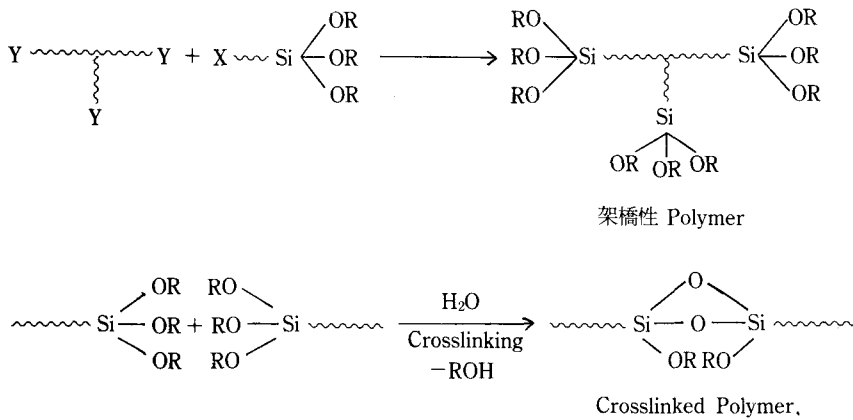


Fig. 1. Schematic chemical bonding of silane for polymer.

3. 架橋劑로서의 Silane의 應用例

Silane crosslinked polymer는 새로운 形態의 polymer 生成反應으로써 熱 press 法에 의해서, 또는 水와의 接觸에 의해서 架橋體가 얻어질 수 있으나 moisture curing에 의한 方法이 보다 더 一般的으로 檢討되고 있으며 polyethylene (PE)의 境遇가 그 한 例이다.⁸⁾ 이전 까지의 PE의 架橋 方法은 電子線 架橋와 peroxide를 利用한 化學架橋가 主流를 이루었으나 이와 같은 方法은 많은 energy를 必要로 할 뿐만 아니라 工程 또한 複雜하다. 그러나 PE에 silane架橋 system을 導入할 境遇 特殊設備가 不必要

한 점, 特殊形狀의 成形品製造가 容易한 점, 製造 工程中에서 energy를 效率的으로 利用할 수 있는 점 등의 利點 때문에 점차 實用化되어 왔다. PE에 silane coupling劑를 導入시키는 方法은 peroxide 存在下에서 silane을 直接 grafting시키는 方法과 ethylene monomer狀態에서 grafting시킨 후 重合하는 方法이 있으나 前記의 方法이 더 普遍化되어 있다.

이와 같이 生成되어진 grafted polymer는 graft된 silane의 縮合反應을 돕기 위해 使用되는 觸媒 (dibutyltin dilaurate, dibutyltin diacetate, trichloroacetic acid, tetrapropyltitanate 및 tetrabutyltitanate 등) 存在下에서 80°C-100°C 程度의 溫水 또는 steam에 의해 架橋되며 cable insulator, water heating pipe

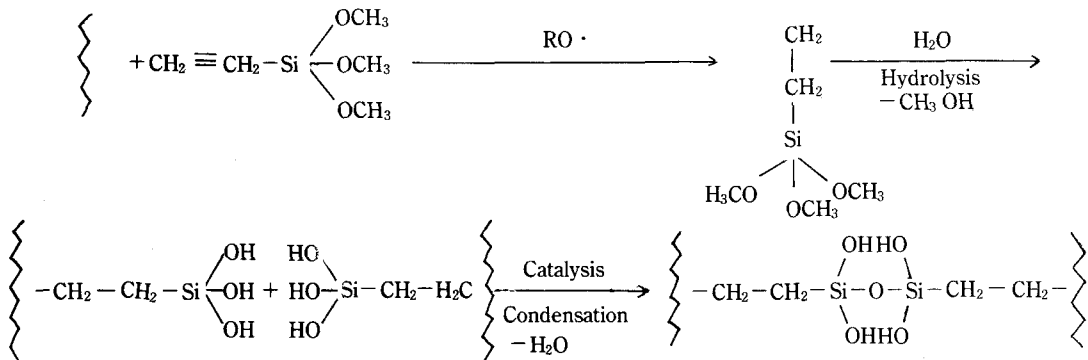


Fig. 2. Crosslinking model of polyethylene by vinyltrimethoxysilane.

등으로 사용되고 있다. Fig. 2에는 vinyltrimethoxy silane에 의한 PE의 架橋 model을 나타내었다. 이와같이 形成되어진 siloxane網目構造體는 高分子化合物로서 제반 物性에 balance를 갖추나, 사용되어진 silane과 反應條件에 따라 分子量, 界面構造는 달라질 수 있다.^{9, 10)} 그리고 이때 silane coupling劑의 silanol基가 縮合重合한 polymer의 構造는 random한 網目構造로 볼 수 있으며 網目構造가 갖을 수 있는 可能한 形態는 상자形 또는 사다리形(Fig. 3)으로 붙어 있다고 할 수 있다.¹¹⁾

또한 그 構造는 各種의 條件에 의해서 影響을 받지만 가장 重要한 것은 pH값이며 中性附近에서는 graft鎖의 分子量이 크게 되고 酸 또는 알카리에서는 分子量이 적게 되는 傾向을 나타내는데^{12, 13)} 縮合重合의 mechanism側面에서만 생각할 때 中性과 알칼리성에서는 서로 유사하게 사다리形 網目構造를 만드는 傾向을 갖추며 특히 알칼리성 中에서는 SiOH가 安定한 SiO-로써 存在하여 큰 分子가 되지 않는다고 볼 수 있다. 그러나 酸性에서는 주로 상자形의 網目構造를 形成하게 되기 때문에 網目構造의 分子設計는 pH의 調節에 의해서 可能하여 진다.

또한 二種 以上の silane을 混合하게 되면 分子設計는 더욱 더 複雜 하여진다. 그러나 一般的으로 graft된 側鎖의 分子量은 더욱 增加하게 되고 그로부터 polymer 自體의 接着性を 增加시킬 뿐 아니라 複合材料의 強度를 向上시키게 된다.¹⁴⁾

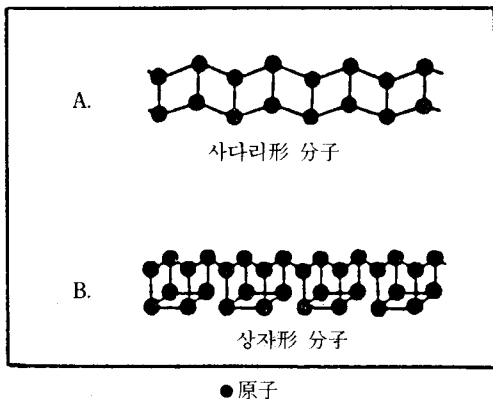


Fig. 3. Structure of grafted silane on polysiloxane.

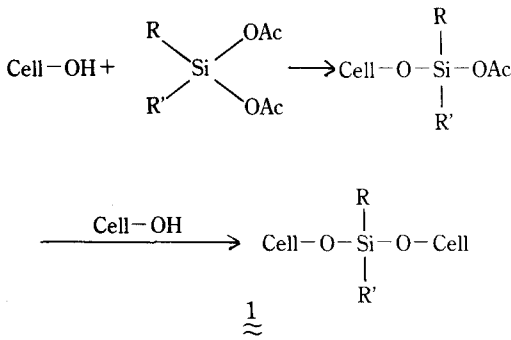
Table 1. Polyethylene crosslinking technologies.

| | Steam tube | Radiation | Silane grafting |
|---------------------------|--|--|---|
| Application | LV,MV,HV | LV(MV) | LV,MV,(HV) |
| Capital Cost, M USD | 1.5-1.8 | 2.0-3.0 | 0.5-0.8 |
| Versatility | + Plastics/Elastomers - Crosslinking Temperature | - Polymer limitation - Thickness limit - Compounding | - PE and its copolymers - Thickness limit - Compounding |
| Operation | · Need skilled personnel | · Simple | |
| | · High scrap level · High energy consumption | · Low scrap · Very high energy efficiency | · Simple · Low scrap · Energy saving |
| Production rate(m/min) | | | |
| 1.5 mm ² (1kV) | 150-300 | 1000 | 800-1000 |
| 25 mm ² (20kV) | 10-25 | - | 25-60 |
| 150 mm ² (1kV) | 35-40 | 80 | 80 |

Table 1에는 low density polyethylene(LDPE)을 利用하여 cable 用 insulator를 만들 境遇 架橋方法에 따른 여러가지 factor를 比較한 것이다. capital cost는 生産現場에서 가장 重要한 要素라 볼 수 있는데 silane grafting이 가장 낮은 값을 나타내고 있어 매우 有用한 架橋方法이라 할 수 있다. 그러나 high voltage insulator는 silane 架橋物이 견딜 수 있는데에는 限界가 있으며 이 境遇는 crosslinking time이 길어지는 短點을 갖게 되는데 이것은 insulation thickness effect에 起因한 것이다.¹⁵⁾

따라서 最近에는 silane moisture架橋物의 이런 短點을 改善하기 위한 架橋效率 增大 쪽으로 研究가 推進되고 있다.

이외에도 viscose rayon filament을 benzene중에서 dimethyl 및 methylvinyl diacetoxysilane으로 處理하여도 架橋反應이 進行되어⁶⁾ 網狀重合體가 얻어지며(1)



또한 polyacrylate ester는 γ -aminopropyltriethoxysilane(APS)에 의해서 架橋 反應이 進行되어 網狀重合體가 形成된다. 그리고 이와 같이 形成된 架橋體는 지금까지의 方法으로 만들어진 架橋體와는 전혀 다른 特殊한 物理的 性質을 갖는 것으로 報告되어 있어¹⁷⁾ 汎用 elastomer, resin외에 特殊分野에 適用 可能性도 타진되고 있다.

한편 전선 cable 및 建材用으로 주로 使用되어지는 ethylene-propylene elastomer는 내오존성, 내후성 및 내연성을 特徵으로 갖으며 지금까지는 주로 過酸化물 架橋와 黃에 의한 架橋가 이루어졌지만¹⁸⁾ main chain 自體가 organic peroxide나 free radical generator에 의해 容易하게 radical을 生成시킴으로써 silane 化合物에 의해 grafting과 crosslinking을 하게 되는데¹⁵⁾ 이 反應에서 ethylene部分 2차 수소 除去에 의해 生成된 2차 radical은 vinyl, methacryl, allyl monomer와 쉽게 grafting될 수 있으며 이때 效率은 1에 가깝다.¹⁵⁾

그리고 propylene 部分에서도 2차 free radical形態로 degradation된 propylene은 grafting, radical transfer 그리고 coupling 등에 의해 安定化 되나 이러한 일련의 反應으로 chain 自體는 安定化시킬 수 있으나 架橋效果는 전혀 나타내지 못한다. Fig. 4에는 EP elastomer의 crosslinking mechanism을 나타내었다.¹⁵⁾

이 反應은 첫번째 段階에서 polymer와 organosilane과의 grafting에 의한 combination을 나타내며 두번째 段階에서는 水分과 觸媒에 의해 grafted polymer가 縮合反應을 함으로써 Si-O-Si結合이 形成

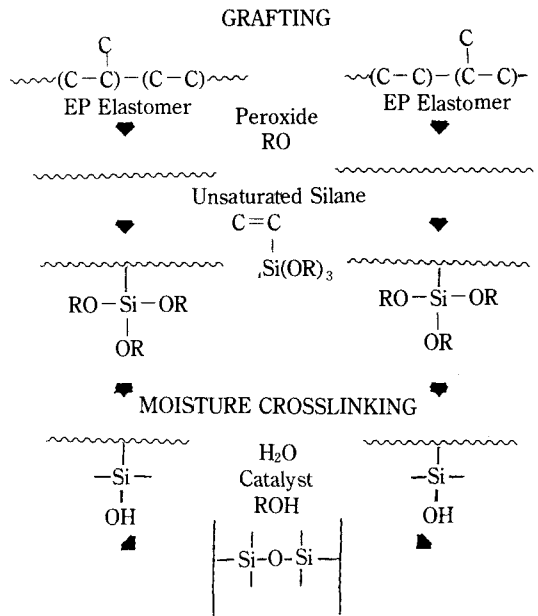


Fig. 4. EP elastomers silane-grafting/moisture-cure process chemistry.

되는 것을 보여주고 있다. 그러나 이 境遇 縮合은 silane의 無機側 作用基에서 alcohol類가 除去되어야 하기 때문에 加水分解 過程을 거치게 되는데 이 때 少量의 lewis酸 添加에 의해 加速化될 수 있다.¹⁹⁾

또한 이때 生成되어지는 Si-O-Si의 結合 energy는 EP elastomer의 一般的인 架橋方法인 peroxide에 의해 形成되는 架橋體의 網目構造 즉, C-C의 結合 에너지 628KJ/mol보다 큰 779KJ/mol의 값을 가져 理論적으로 더욱 더 安定하고 堅固한 網目構造가 形成된다. 그리고 이것은 polymer의 mechanical properties와 aging properties 및 내열수성을 向上시키는 하나의 原因이 된다. 그러나 境遇에 따라서는 分子間이 表面上으로 떨어져 있기 때문에 結合할 수 없어 反應率이 낮거나 또는 국부적인 架橋點 形成에 의한 應力 集中現象도 나타나 全般的인 物性 balance을 잃게 되는 境遇도 있다.²⁰⁾

4. Halogenated Elastomer의 水中架橋

할로겐화 고무는 polymer main chain에 붙은 ha-

halogen原子的 독특한 特性 때문에 一般汎用 彈性體와는 달리 제반 物性에 있어서 特殊性을 갖으며 여러가지 特殊 用途로 利用되어 왔다. 대표적인 할로겐화고무는 CR, CIIR, BIIR, CSM, CB-BR 등이 있으며 이들 elastomer도 할로겐 原子에 起因해서 moisture curing이 가능한 것으로 報告되어 있는데²¹⁻²³⁾ 이들의 反應에서 有機側 作用基와 反應하는 matrix側의 作用基는 주로 allyl位的 halogen 이 되며 이 때의 反應은 radical反應이 아닌 ion反應으로 60°C - 100°C의 溫度範圍에서 容易하게 進行된다고 報告되어 있다.²¹⁻²³⁾

또한 이때 halogen에 graft 가능한 silane compound는 APS가 主種을 이루었으나 mercapto, epoxy 및 vinyl group을 갖는 silane compound도 grafting-hydrolysis-condensation에 의해 架橋體가 얻어 질 수 있으며 이에 관한 研究가 進行中에 있다. 그러나 水中架橋反應에서 무엇보다도 重要한 要素는 filler의 選擇에 있고 silica를 使用할 境遇 고무 分子間의 架橋反應외에 silica와 고무分子間에 bridge 結合이 生成하여 silica粒子 주변에 固定화된 고무상 (immobilized rubber layers)가 形成되어 水中架橋體의 物性이 현저하게 上昇한다.²⁴⁾

또한 main chain에 二重結合을 갖는 境遇에는 coupling劑와 sulfur를 併用하는 것에 의해서 有效 網目鎖 濃度を 最大로 增大시킬 수 있다. 그러나 過剩의 網目鎖는 elastomer의 伸張率 및 引張強度는 떨어뜨리나 全般的으로 modulus를 上昇시켜 硬度를 增加시킨다.²⁰⁾ Fig. 5에는 halogen化 elastomer와

APS간의 架橋 反應을 圖式的으로 나타내었다.

halogen화 elastomer에 대한 grafting 效率 및 水中 架橋 反應에 대한 검토는 주로 山下²¹⁻²⁵⁾ 등에 의해서 실시되어 速度論的인 data가 報告되어 있다. grafting 效率은 toluene과 같은 溶媒 중에서 고무溶液과 silane을 特定溫度에서 反應시킨 후 GC에 의해 逆算定하는 方法으로 反應率을 計算하고 이로부터 二次速度式으로 plot한 후 各各의 反應溫度에서 反應速度常數값을 구하고 다시 Arrhenius식²⁵⁾에 基礎하여 plot함으로써 ΔE_a 가 計算된다.

Arrhenius식

$$\ln k = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A$$

Fig. 6.에는 1-chlorobutadiene-butadiene copolymer와 APS간의 反應을 Arrhenius식으로 plot한 結果를 나타내었다.

각 反應溫度에 따른 $\ln k$ 값이 양호한 直線의 關係에 있으므로 기울기로 부터 ΔE_a 값이 換算되며 이와같은 方法에 의해서 計算되어진 halogen화 elastomer와 APS간의 溶液反應에 있어서의 kinetic data를 Table 2에 나타내었다.

反應速度는 特殊彈性體인 bromobutyl rubber (BIIR)과 chlorobutyl rubber(CIIR)이 CB-BR과 chlorosulfonic polyethylene(CSM)에 비해서 느린 것을 알 수 있으며 活性化 energy는 CSM이 가장 큰 값을 나타내고 있는데 이는 CB-BR, CIIR, BIIR이 allyl位的 活性 halogen을 갖는 彈性體로서

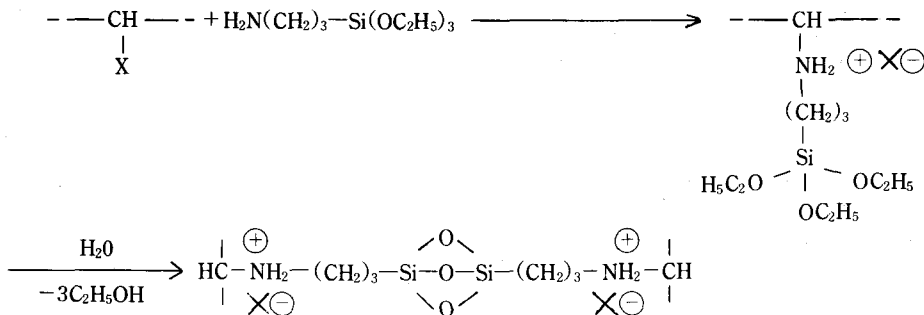


Fig. 5 Schematic chemical bonding of silane for halogenated elastomer.

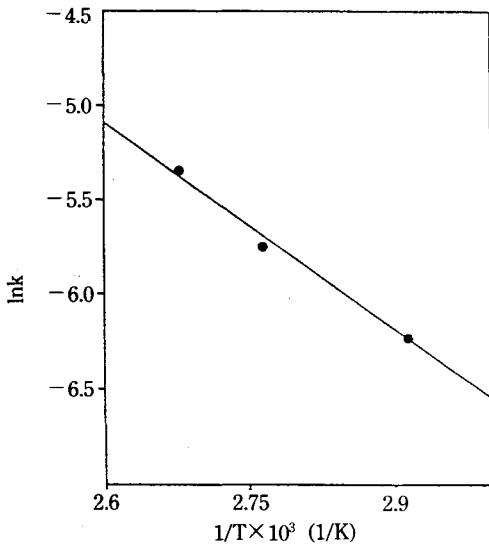


Fig. 6. Arrhenius plot for the reaction of CB-BR with APS.

Table 2. Kinetic data of the reaction of halogenated elastomer with APS^{21, 24, 26)}

| Polymer | Temp. (°C) | KX103 (1 mol ⁻¹ S ⁻¹) | ΔEA (KJ/mol) | A (1 mol ⁻¹ S ⁻¹) |
|---------|------------|--|--------------|--|
| CB-BR | 70 | 2.04 | 30 | 6.5 × 10 |
| | 90 | 3.10 | | |
| | 100 | 4.95 | | |
| BIIR | 70 | 0.57 | 41 | 8.2 × 10 ² |
| | 80 | 0.88 | | |
| | 90 | 1.3 | | |
| CIIR | 90 | 0.044 | 69 | 3.7 × 10 ⁵ |
| | 100 | 0.10 | | |
| | 110 | 0.14 | | |
| CSM | 40 | 0.34 | 89 | 2.0 × 10 ¹¹ |
| | 60 | 1.8 | | |
| | 80 | 11 | | |
| | 100 | 85 | | |

S_n2反應에 있어서 雙極子-雙極子 反應으로 進行되는데 반하여 CSM의 反應은 CSM 中の chlorosulfon group의 S 原子가 酸素의 存在에 의해서 ion的인

正電荷를 갖게되며 이온-雙極子 反應型的 S_n2反應이기 때문이다.²⁷⁾

그러나 이들 反應은 main chain에 silane이 導入되는 grafting 反應에 국한되며, 水中架橋型 elastomer는 roll mill을 利用하여 elastomer分子에 silane을 grafting시켜 만든 silane 配合物을 成形한 후 水中에 沈積함으로써 網目構造가 形成되는데 그 한 예를 Fig. 7에 나타내었다.²⁶⁾

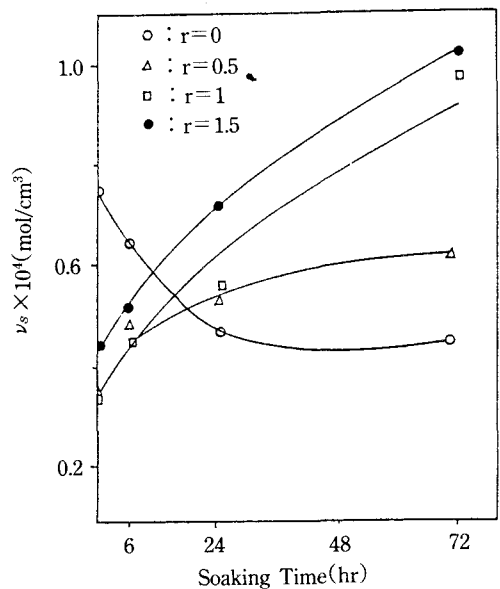


Fig. 7. Effect of soaking time at 70°C on ν_s moisture-cured CB-BR.

Silane으로서 APS를 配合하지 않고 溫水中에 沈積한 境遇는 沈積時間이 經過함에 따라 ν_s의 값이 현저히 減少하나 점차 silane의 量이 增加할수록 網目鎖 濃度가 增加하게 된다. 이는 silane 化合物이 溫水中에서 加水分解와 縮合反應에 의해 有效網目鎖 濃度가 增加한다고 볼수 있으나 반드시 ν_s값이 增加와 elastomer로서 物理的 特性的 向上이 直接 關聯되어 있다고만은 볼 수 없다.²⁰⁾

또한 이들 配合物을 大氣中에 暴露시키는 것에 의해서도 大氣中 濕氣에 의해서 架橋反應이 進行되어 網目構造가 生成되며 elastomer로서의 物性を 갖게 되는데 CB-BR에 APS를 配合한 후 大氣中에

30日 暴露했을 때의 物性變化를 Table 3에 나타내었다. (大氣溫度: 24-30°C, 濕度: 75-80%, r=1.5)²⁶⁾

Table 3. Properties of atmospheric moisture-cured of CB-BR

| Exposure time (days) | v_s (10^{-4} mol/cm ³) | T _B (Kg/cm ²) | E _B (%) | M ₁₀₀ (Kg/cm ²) | M ₅₀ (Kg/cm ²) |
|----------------------|---|--------------------------------------|--------------------|--|---------------------------------------|
| 0 | 0.31 | 18.8 | 104 | 18.4 | 106. |
| 7 | 1.22 | 46.1 | 149 | 33.0 | 19.1 |
| 14 | 2.26 | 53.2 | 149 | 37.6 | 21.6 |
| 30 | 2.30 | 62.4 | 125 | 51.9 | 30.6 |

이 反應의 境遇 大氣中の 濕氣에 의해서도 架橋가 進行되어 14日 程度에서 完了되는 것으로 나타났으나 그 以上の 時間이 經過하더라도 架橋反應은 繼續 進行되어 그에 따른 物性效果도 커진다. 그리고 APS 配合物의 溫水沈積 72hr의 v_s 값과 大氣中 1週間 暴露하는 것이 匹敵할 만한 값을 나타내나 物性面에서는 大氣 暴露의 境遇가 현저히 우수하게 되는데 이것은 溫水 沈積中에 多量의 水分에 의해 架橋反應과 더불어 加水分解 反應이 進行하기 때문이다.²⁶⁾

따라서 水架橋反應은 物性を 고려할 境遇 아직까지는 大氣中에서 自然 curing하는 쪽이 유리하다 할 수 있으며 마찬가지로 CIIR, BIIR 및 CSM의 境遇도 大氣水分에 의해서 架橋反應이 進行되는 것으로 報告되어 있다.²⁸⁾

5. 맺음말

水中架橋型 elastomer는 아직까지는 實用化 段階에 이르진 못했으나 polymer 自體에 functional group으로서 halogen을 갖는 境遇는 熱에 의해서 silane의 grafting이 可能하고 그렇지 않은 境遇는 benzoy peroxide와 같은 開始劑를 使用함으로써 silane의 grafting이 可能하다. 또한 이들 pendant化된 polymer간의 反應에 의해서 三次元 網目構造가 形

成되어 elastomer로서의 特性을 나타내는데 이와같은 架橋System이 導入되면 既存의 sulfur架橋系나 peroxide架橋系에 비해 flexibility 增加, 機械의 特性 向上 등의 物性 向上 效果를 期待할 수 있으며 또한 press 工程의 簡素化에 의한 energy節減 效果도 期待할 수 있다.

따라서 silane 架橋物에 대한 用途開發 및 研究 開發 必要性은 elastomer分野 뿐만 아니라 全般의인 polymer分野에서 繼續적으로 進行되어야 할 것이다.

參 考 文 獻

- 1) 柳宗善, 白南哲, 韓國고무學會誌, 24, 211 (1989)
- 2) PRANBK. PAL, S. N. CHAKRAVARTY and S. K. DE, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 659 (1983)
- 3) 青木 恂 次郎, "ポリマーダイジェスト" 23, 13 (1987)
- 4) 信越 シリコン編 "シランカツプリング劑" Product data, 2 (1980)
- 5) S. Yamashita, A. Yamada, *Macromol. Chem.*, 186, 1373 (1985)
- 6) 柳宗善, 白南哲, 韓國고무學會誌, 22, 3 (1987)
- 7) 松谷守康 各務謙一, "プラスチック技術", 416 (1987)
- 8) E. P. Plueddemann "Additives for Plastics" 2, 49 (1980)
- 9) H. Ishida, Molecular Characterization of Composites Interfaces, H. Lshida, G. Kumar, Eds., Plenum, New York (1985) p 25
- 10) H. Ishida, *Polym. Composites*, 5, 101 (1984)
- 11) J. F. Brown, Jr., L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4313 (1965)
- 12) J. D. Miller, H. Ishida, *Polym. Composites*, 5, 18 (1984)
- 13) H. Ishida, J. D. Miller, *Macromol.*, 17, 1659 (1984)
- 14) E. P. Plueddemann, P. Pape, Proc. 40th, Ann. Tech. Conf., Reinf. Plast./Composites Inst. 17