

Chlorosulfonated Polyethylene의 低溫加黃反應

朴 根 植 · 朴 城 河 · 崔 世 永

清州大學校 化學科

(1992年 11月 23日 接受)

Low Temperature Vulcanization of Chlorosulfonated Polyethylene

Keun-Sik Park, Sung-Ha Park, Sei-Young Choi

Department of Chemistry, Chongju University

(Received November, 23, 1992)

ABSTRACT

Chlorosulfonated polyethylene(CSM) was moisture-cure after treating them with silane coupling agents such as γ -mercapto propyl trimethoxy silane, γ -glycidoxy propyl triethoxy silane and methyl triethoxy silane, 3-(trimethoxy silyl) propyl methacrylate and 3-thiocyanopropyl triethoxy silane. The cure reaction is composed two steps. The first is the reaction between chlorosulfonyl groups of CSM 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 alkoxysilyl groups. CSM was mixed with MPS etc., and dibutyltin dilaurate as catalyst on two open mill and the compounds were cured in hot water at 70°C. Physical properties of moisture-cured CSM was measured. CSM was effectively moisture-cured and γ -mercapto propyl trimethoxy silane and γ -glycidoxy propyl trimethoxy silane were capable of the vulcanizing agents.

I. 緒 論

Chlorosulfonated polyethylene(CSM)은 分子內에 不飽和 結合이 없기 때문에 導入된 할로겐元素 및 chlorosulfonyl group의 影響으로 인해 뛰어난 내후성, 내오존성, 내화학약품성을 가지므로 自動車, 트럭의 내외장부품에 사용되고, 工業用品으로는 고무롤, 박킹, 라이닝, 호스, 벨트 등에 사용되며 이밖에 高壓用

케이블, 耐熱電線 피복, 소켓 등 特殊 用途로 産業 全般에 걸쳐서 廣範圍하게 活用되는 主要한 合成고 무이다.

한편 CSM은 汎用고무와는 달리 acid acceptor와 加黃促進劑 TRA, TMTD 등을 加黃系로 하여 熱加黃方式을 통해 加黃體를 製造하고 있다.

그러나 近年에 行하여진 M. W. Ranney나 R. Yamashita 등의 研究에서는 CR 등의 할로겐화 고무에

導入된 할로겐 元素에 대한 silane coupling agent(例, γ -metacryloxypropyl trimethoxysilane, γ -aminopropyltriethoxysilane 等)의 置換反應으로 silane을 pendant化시키고 그 pendant化한 silane을 水分에 의해 縮合시켜 架橋構造를 形成시킬 수 있다는 보고가 있고^{13,14,15,16)} 또한 이들 反應은 水分에 의한 加黃이므로 종래의 oscillating disk rheometer로는 架橋度 測定이 不可能하므로 未加黃고무를 toluene 等に 녹인 다음 silane coupling agent의 量을 gas chromatography에 의해 測定하여 架橋反應의 進行을 檢討하고 있으나 할로겐화 고무를 濕潤架橋方式으로 실제 工程에 適用한다면 溶液反應이 아닌 물을 이용한 고체고무의 mixing에 의한 것이므로 reaction kinetic data, cure density 等に 다소 차이가 있을 것으로 생각된다.

따라서 本 研究에서는 CR처럼 chloro기 뿐만 아니라 chlorosulfonyl기가 導入되어 있는 CSM도 유사한 형태의 架橋反應을 할 것이라는 것이 豫見되어, CSM에 silane monomer를 架橋劑로하여 低溫濕潤加黃시켜 최적 silane monomer 및 架橋反應 타당성, degree of crosslinking을 檢討하고 mechanical test도 하였다.

II. 實 驗

1. 試料 및 材料

1) Hypalon #40 : Dupont(社), ML₍₁₊₄₎ 100°C : 42

2) Zeosil-65 : 韓佛 化學(株)

3) DBTDL(di-n-butyltin dilauate) : 東京化成工業(株)

4) Silane coupling agents

Ⓐ Methyl triethoxy silane(MTS) : Aldrich Chemical co.

Ⓑ 3-(trimethoxy silyl) propyl methacrylate (TPM) : Aldrich Chemical Co.

Ⓒ r-Mercapto propyl trimethoxy silane(MPS) :

신에쯔 化學(日)

Ⓓ r-Glycidoxy propyl trimethoxy silane(GPS) : 신에쯔 化學(日)

Ⓔ 3-thiocyanopropyl triethoxy silane(TPS) : Degussa

2. 實驗 機器

a) Open mill : 8×22 inch

b) Universal tensile testing machine : Monsanto, Tensometer-10

c) Hardness tester : JIS-A

d) Resilience tester : Yasuda, Lupke 式

e) Mooney viscosity : Monsanto, MV-2000

f) Rheometer : Monsanto, M-100

3. 實驗 方法

1) 配合表

本 實驗에 사용한 고무 配合은 Table 1과 같다.

2) 混練

水中 浸漬用 試驗片을 제작하기 위한 配合表는 Table 1에 나타냈으며, 混練作業은 8×22 inch open mill에서 回轉比 1 : 1.14, 回轉速度 18 rpm, 溫度 25~30°C로 유지하였고 混練順序는 素練된 CSM에 silane coupling agent를 投入하고, DBTDL 그리고

Table 1. Recipe for CSM vulcanizates

Recipe No.	1	2	3	4	5
Hypalon #40	100	100	100	100	100
Zeosil-65	30	30	30	30	30
Silane coupling agent	Ⓐ 12.8	Ⓑ 9.18	Ⓒ 10.13	Ⓓ 12.18	Ⓔ 13.61
DBTDL	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63

Ⓐ Methyl triethoxy silane(MTS)

Ⓑ 3-(Trimethoxy silyl) propyl methacrylate(TPM)

Ⓒ γ -Mercapto propyl trimethoxy silane(MPS)

Ⓓ γ -Glycidoxy propyl trimethoxy silane(GPS)

Ⓔ 3-thiocyanopropyl triethoxy silane(TPS)

silica의 순서로 混合하였다.

混練 생지는 1日 熟成後 試驗片 몰드의 두께가 2.5 m/m이므로 생지의 두께는 約 2.8~3.0 m/m의 슈트 狀態로 했다.

3) 프레스 成形作業

水中에 浸漬시키기 위한 均일한 試驗片을 製作하기 위하여 25~30°C에서 15分간 press하였다. 常溫에서 的 作業中에 약간의 熱에 의해서도 架橋가 일어났으며, press의 溫度가 50°C以上이 되었을 경우 試驗片의 일부가 架橋하였으며 試驗片의 表面에 심한 氣孔 현상이 발생되었다.

冷 press의 경우에는 몇개의 氣孔이 있었으나 水 架橋試驗에는 거의 지장이 없었다.

4) 水架橋

Polymer에 각종 약품이 混練되어 press 形成된 試驗片을 시간에 따라 架橋 物性を 測定하기 위하여 70°C에서 6hr, 24hr, 72hr의 條件으로 浸漬하여 架橋反應을 進行시켰다.

5) 物性 試驗

5.1) 모듈러스(M_{100}), 引張強度, 伸張率 試驗

KSM-6518에 規定되어 있는 引張試驗은 加黃고무를 評價할 때 가장 基礎가 되고 未加黃고무의 最適 加黃條件의 測定 基礎로도 利用되는 試驗으로써 加黃고무 物性測定에 重要한 試驗이다. 試驗片은 아령형 1호로 試驗片을 만든 뒤, Monsanto(社)의 Tensometer-10으로부터 얻어진 stress-strain curve로 부터

M_{100} , T_B , 그리고 E_B 를 算出하였다. 測定 溫度는 常溫이었고, 引張強度는 500mm/min이었다.

5.2) 硬度 試驗

KSM-6518에 規定되어 있는 스프링식 硬度계 KS-A를 使用하여 測定하였다. 試驗片의 두께가 12mm 以上을 原則으로 하기 때문에 얇은 시편을 겹쳐서 測定하였다. 測定값은 순간적 測定の 최대값을 基準으로 구하였다.

5.3) 反撥 彈性

試驗方法으로 KS 및 JIS에서는 Lupke式이 採用되고 있다. 測定값은 자유롭게 3번 豫備打撃시키고 4번째 反撥높이의 數値를 反撥彈性(%)으로 하여 구하였다. 試驗溫度는 常溫에서 하였다.

5.4) 무으니 점도 시험

KSM 6605(未加黃고무 物理試驗方法)에 따라 로우터 L型, 豫熱時間 1分, rotor 作動時間 4分으로 하여 試驗溫度 100°C에서 Monsanto(社)의 MV-2000을 利用하여 각 compound에 대한 무으니값을 測定하였다.

5.5) Rheometer 測定

Monsanto(社)의 M-100 試驗機를 利用하여 加黃 曲線을 測定하였다. 測定溫度는 成形製品 製造시의 一般的 溫度인 150°C에서 行하였다.

III. 結果 및 考察

Silane coupling agent의 應用 技術은 FRP의 제조에서 유리纖維와 폴리머의 接着으로 시작하여 그 適用 範圍가 넓어졌다.^{1~3)}

고무分野의 應用分野에 있어서 carbon black配合物에서의 適用에는 그다지 效果가 期待될 수가 없다고 檢討되고 있지만, 白色 充填劑 配合物에서는 silane coupling agent가 重要한 役割을 하고 있다.

Silane coupling agent가 고무에 應用된 最初는 電線用 EPDM으로 그의 電氣 特性이나 引張強度 改質의 目的에서 었다.

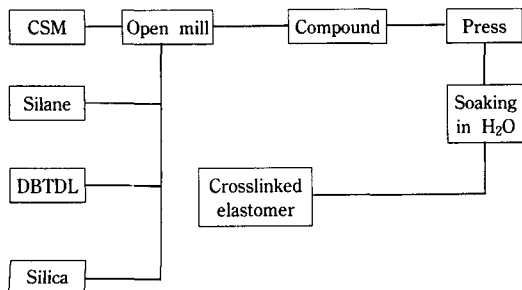


Fig. 1. Process of mastication and press.

Silane coupling agent는 高充填劑로서의 效果가 顯著하게 나타났는데 특히 실리카, 크레이, 탈크 등에 補強效果가 있다고 보고 있다.

또한 silane coupling agent는 表面 處理劑, 共架橋劑, 安定劑로도 이용되어왔고, γ -amino propyl triethoxy silane(APS)는 山下晋三⁸⁾에 의해 合成된 1-chlorobutadiene-butadiene copolymer(CB-BR)을 용이하게 熱에 의해서 架橋시킬 수 있으며 또한 縮合反應의 進行으로 水中 架橋가 이루어짐이 報告되었다.^{4,7,8)}

이러한 報告를 바탕으로하여 silane coupling agent에 의한 架橋效果를 檢討하기 위하여 고무主鎖에 活性이 큰 할로젠 元素를 가진 CSM(chlorosulfonated polyethylene)에 실리카를 투입하고 여러가지 silane coupling agent와 反應시켜 얻은 架橋體의 모듈러스, 引張強度, 伸張率을 Table 2와 Fig. 2~4에 나타냈다.

먼저 Fig. 2의 M_{100} 의 경우 silane coupling agent에 따라서 각기 다른 效果를 나타내고 있으며 전반적으로 浸漬時間에 따라 引張強度가 상승하는 것으로 나타났다. 이중에서 MPS, GPS가 架橋劑로 사용된 架橋體의 物性이 비교적 높게 나타났으나 다른 세가지 silane coupling agent의 경우는 CSM과 부분적으로만 架橋反應이 일어났다고 생각이 된다. 즉, 70°C의 恒溫槽에서 시간이 경과함에 따라 架橋密度가 增加하는 것을 알 수가 있다.

Silane coupling agent 中에서 MPS가 CSM에 對

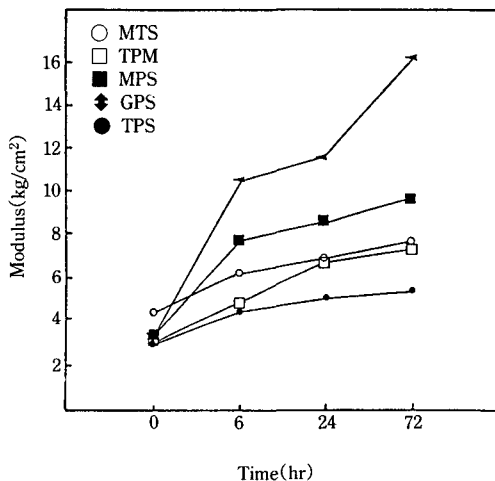


Fig. 2. The effect of soaking time on M_{100} at CSM with silane coupling agents.

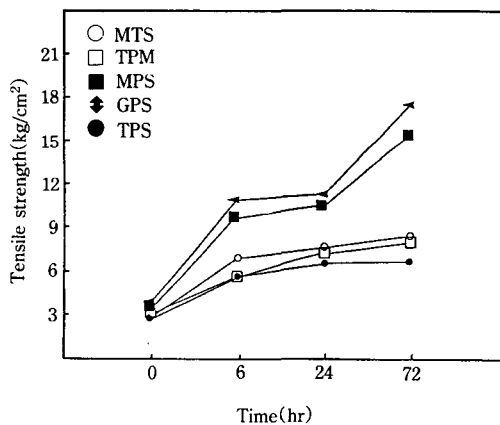


Fig. 3. The effect of soaking time on T_B of CSM with silane coupling agents.

Table 2. Physical properties of CSM vulcanizates with silane coupling agent

Test item Temperature Time(hr) Recipe No.	M_{100} (kg/cm ²) 70°C				T_B (kg/cm ²) 70°C				E_B (%) 70°C			
	0	6	24	72	0	6	24	72	0	6	24	72
	1	4.02	6.16	6.58	7.57	2.91	7.03	7.57	8.40	34	42	47
2	3.42	4.81	6.17	7.13	3.21	5.49	7.36	7.96	30	44	52	65
3	3.47	7.92	8.72	9.6	3.97	9.80	10.5	15.5	44	470	670	930
4	3.67	10.6	11.7	16.2	3.26	11.0	11.5	17.2	42	144	178	198
5	3.23	4.81	5.21	5.34	3.84	5.49	6.22	6.39	26	44	48	54

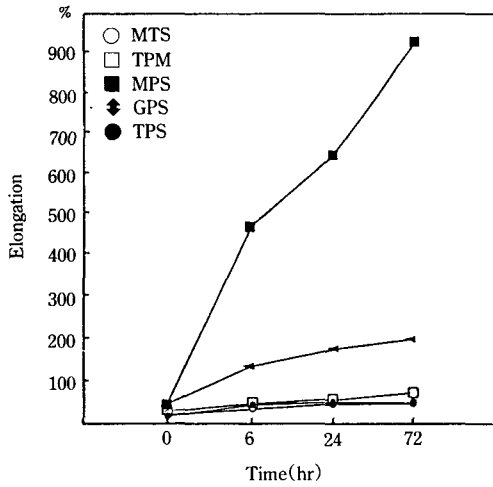


Fig. 4. The effect of soaking time on E_B of CSM with silane coupling agents.

하여 架橋가 잘 일어난다고 報告되고 있으며, 이 실험에서도 物性이 優秀하게 나타나고 있다.^{17,18)} 그러나 실용적인 강도를 갖추기에는 가교밀도가 부족하므로 실제로 生産工程의 架橋劑로 適用하기 위해서는 앞으로도 상당부분에 대해 추가적인 研究가 必要하다고 본다.

實驗에 適用한 여러가지 silane coupling agent 中에서 γ -mercapto propyl trimethoxy silane의 反應메카니즘을 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5는 silane coupling agent의 mercapto기의 加水分解에 의해 실리카 充填劑의 表面에 silanol이 反應하고, 加黃에 의해 mercapto기가 고무 分子鎖와 反應하는 것으로 나타났다.⁵⁾

Fig. 4는 T_B 가 최대값일때의 伸張率을 나타낸 것이다. 架橋가 완전하게 이루어지지 않았기 때문에 黃이나 peroxide 加黃法에 의한 完全架橋에의 彈性體와 같은 정도의 物性은 나타나지 않고 있다.

水 架橋에 있어서 架橋形成은 첫째로 silane coupling agent와 彈性體의 反應과 둘째로 彈性體와 反應한 silane coupling agent의 縮合反應으로 나누어 볼때 MPS의 경우 72시간 까지 계속 架橋密度가 增加한

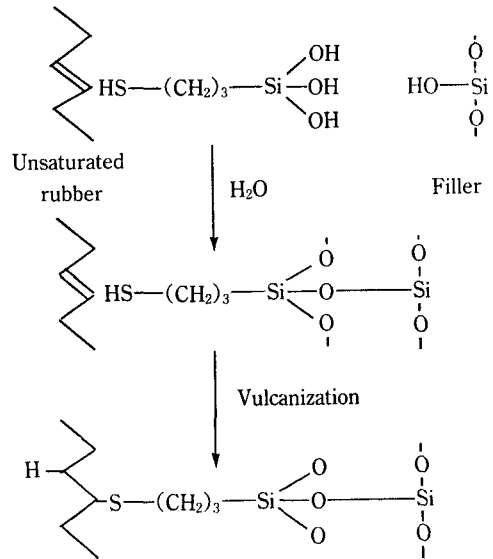


Fig. 5. The reaction mechanism of γ -mercapto propyl trimethoxy silane of rubber filled with silica.

다고 報告되고 있다.^{21,22)}

또한, MPS에 의한 CSM의 水架橋는 MPS와 이들 彈性體가 反應하여 silane pendanted polymer가 만들어지고 MPS 末端的 methoxy silyl基의 縮合에 의해 架橋構造가 生成되는 것으로 判斷된다. 膨潤法에 의해 gel 고무의 容積分率과 膨潤 gel 中의 고무의 容積分率을 測定한 후 Flory-Rehner^{11,12)}에 의하여 구하고 있는데 본 實驗에서는 완전 架橋體가 形成되지 않아 膨潤試驗을 하였으나 實驗 進行中 溶解 또는 膨潤이 일어나 data 測定은 불가능하였다. 浸漬時間에 따른 硬度變化의 反撥彈性을 Table 3~4와 Fig. 6~7에 나타냈다.

黃이나 과산화물 架橋와 같은 架橋가 일어나지 않았기 때문에 안정된 硬度를 나타내지 못했다. 모든 silane coupling agent의 compound가 浸漬時間이 오래 경과함에 따라 硬度가 上昇하는 것을 알 수가 있다.

浸漬時間이 더욱 길어짐에 따라서 硬度는 계속 上昇할 것으로 보여진다. 고무製品 製造에 있어서는

Table 3. The variation of hardness according to soaking time

Silane coupling agent Soaking condition	MTS	TPM	MPS	GPS	TPS
70°C×6hr	54	55	56	60	49
70°C×24hr	56	57	60	61	51
70°C×72hr	60	60	62	65	52

Table 4. The variation of resilience according to soaking time

Silane coupling agent Soaking condition	MTS	TPM	MPS	GPS	TPS
70°C×6hr	26	29	32	32	24
70°C×24hr	27.5	29.5	32.5	34	25.5
70°C×72hr	28	30	33	38	26

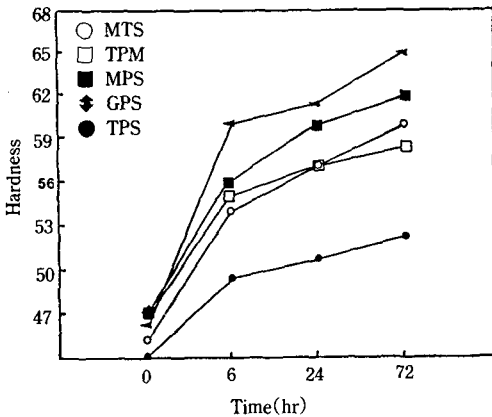


Fig. 6. The effect of hardness with soaking time.

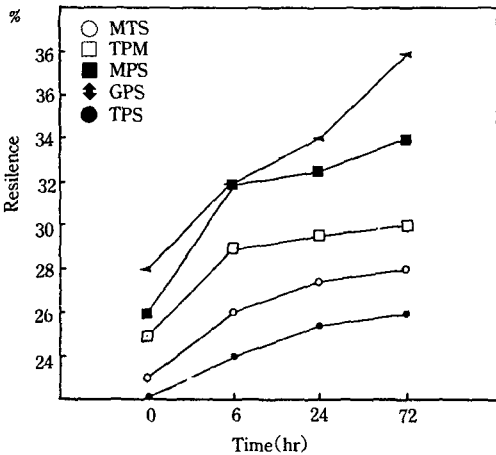


Fig. 7. The effect of resilience with soaking time.

反撥彈性 및還元力이 매우重要하므로 Table 4에서는 架橋가 進行됨에 따라 反撥彈性이 어떻게 변하는지를

조사하였다.

浸漬時間이 길어짐에 따라 架橋密度가 增加하기 때문에 反撥彈性이 上昇하는 것으로 생각된다.

IV. 結 論

現在の 産業 現場에서는 一般的인 架橋方法으로 黃, 과산화물 또는 樹脂 등을 사용하고 있으나 이 實驗에서는 有機物과 無機物의 表面 改質劑 또는 連結劑로 이용되는 여러가지 silane coupling agent中에서 많이 사용되고 있는 silane coupling agent를 架橋劑로 하여 當面하고 있는 press架橋의 問題點 즉, 연속 架橋 및 架橋 技術의 어려움을 해결하기 위한 目的으로 할로겐化 彈性體인 CSM에 silane coupling agent를 反應시켜 水架橋 反應의 可能性을 확인하고, 架橋體에 대한 여러가지 物理的 特性 試驗을 行하여 架橋反應을 調查한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Chlorosulfonated polyethylene(CSM)을 여러 가지 silane coupling agent와 反應시킨 結果 MPS, GPS와 용이하게 pendant를 形成시키는 것을 알았다.
2. Silane coupling agent를 架橋劑로 이용한 架橋體의 物理的 特性과 加黃 curve를 測定해 본 結果 黃이나 과산화물을 이용한 加黃體에 비해 物性は 많이 떨어지지만 架橋가 形成될 수 있다는 것을 알았다.
3. 現在 나타난 結果로는 生産 工程에 適用시킬 수는 없지만 配合 및 silane coupling agent의 選擇, 架橋 條件 등을 變更함에 따라서 物性を 向上시킬 수

있다는 것을 알았다.

Press成形過程에서의 氣孔發生, 水中浸漬架橋試驗片的 變色 그리고 架橋體로서의 不安定性, 混練時的 냄새 등 아직도 많은 研究 開發이 있어야 한다고 생각된다.

이 연구는 1991년도 한국과학재단 연구비지원에 의한 결과입니다(과제번호: 911-1007-025-2). 또한 저자중 박근식은 1992학년도 한국고무학회 선발 신양장학생입니다.

參 考 文 獻

1. 日本 化學會編, 化學總說 8 複合材料 東京大學出版會, 東京 (1975).
2. 竹鼻三雄, 〈FRP 生産과 技術〉 東京, pp. 72 (1971).
3. B. Parkyn, 〈Glass Reinforced Plastics〉, Butter Worth co. Ltd., pp. 3 (1975).
4. 柳綜善, 慶熙大學校 學位 論文集, 서울 (1987).
5. 岡本 弘, 日本ゴム協會誌, **62**, 819 (1989).
6. 合成ゴム加工技術 全書, 하이ハロン/鹽素化ホリエチレン, 大成社, 東京.
7. S. Yamashita, S. Atomori, S. Kohjiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3049 (1973).
8. 山下晋三, 鞠谷信三, 三道克己, 日化, **11**, 1755 (1976).
9. 日本ゴム協會編, 特殊合成ゴム10講, 日本ゴム協會 (1985).
10. D. C. Edwards, *Rubber Chem. Tech.*, **48**, 202 (1975).
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, 韓國고무學會誌, **25**, 40 (1990).
14. S. Yamashita et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1617 (1975).
15. 白南哲, 할로겐화 고무의 水架橋에 關한 研究 報告書.
16. 柳綜善, 崔世永, 産業 科學研究誌, **6** (1988).
17. 山下晋三, 日本化學協會, **26**, 804 (1974).
18. 山下晋三, 田村正之 等, 日本ゴム協會誌, **49**, 6 (1967).
19. 秋山三郎, 表面, **23**, 617 (1985).
20. 尹晷植, 柳綜善 外 2名, 韓國고무學會誌, **27**, 20 (1992).
21. 尹晷植, 柳綜善 外 2名, 韓國고무學會誌, **26**, 115 (1991).
22. 松尾唯男, 山下晋三等, 日本ゴム協會誌, **58**, 88 (1985).
23. 松尾唯男, 山下晋三等, 日本ゴム協會誌, **58**, 240 (1985).
24. 山口幸一, 日本ゴム協會誌, **47**, 331 (1986).
25. S. Yamashita et al, *Macromolecular Chemie*, **56**, 65 (1976).
26. 古川淳二 等, 日本ゴム協會誌, **49**, 596 (1976).
27. S. Kaufman, *J. Polym. Sci.*, **9**, 829 (1971).
28. S. Kolnjiya, Hideo Takeuchi, Kohshi Kawanoto and S. Yamashita, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3245 (1981).
29. Union Carbide(社), *Silane Coupling Catalogue*.