

과산화물과 경화보조제에 의한 천연고무의 경화반응 거동 및 물성

김진봉[†] · 정승기^{*} · 오세철^{*} · 김동호

전남대학교 고분자공학과, ^{*}(주)금호타이어연구소

(1996년 10월 26일 접수)

Properties and Curing Behaviors of Natural Rubber with Peroxide and Curing Coagents

Jin-Bong Kim[†], Seung Ki Jeong^{*}, Sei Chul Oh^{*}, and Dong Ho Kim

Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

^{*}R & D Center, KumHo, Kwangju 506-040, Korea

(Received October 26, 1996)

요약: 여러 가지의 다관능기를 가진 경화보조제를 사용하여 과산화물에 의한 천연고무의 경화반응 시 경화거동, 경화속도, 역학적 물성 등의 변화를 고찰하였다. 경화보조제로는 triallyl cyanurate (TAC), ethylene glycol dimethacrylate (EDMA), methylene 1,4-diphenylene bismaleimide (MDPBMI) 등을 사용하였다. 경화보조제의 종류에 따른 고무혼합물의 경화속도, 가교도, 탄성율, 신장율, end cure time, scorch time 등을 측정 분석한 결과 경화보조제의 비닐관능기의 전자적 특성에 따라 매우 다른 반응성을 보였으며, 특히 MDPBMI와 같은 전자 끌기 관능기는 가교반응성을 현저하게 증가시켰다. 이러한 가교반응효과를 라디칼 공중합 거동을 예측하는 Alfrey and Price ($Q-e$) 이론에 접목시켜 설명하는 것이 가능하였으며 이에 따른 가능한 반응기구를 제시하였다. 1 phr 과산화물 사용기준에서 경화보조제의 가교반응성의 차이로 인한 최대인장 물성을 나타내는 농도는 TAC 4 phr > EDMA 2 phr > MDPBMI 0.6 phr 순으로 감소하였으며 이때의 경화정도는 비슷한 수준을 보이고 있다.

ABSTRACT: Curing behaviors and mechanical properties of natural rubber by peroxide in the presence of multifunctional vinyl coagents were investigated. Triallyl cyanurate (TAC), ethylene glycol dimethacrylate (EDMA) and methylene 1,4-diphenylene bismaleimide (MDPBMI) were applied as curing coagents. From the results of curing rate, degree of cross-linking, elongation, cure time, and scorch time, the reactivities of coagents were found to be significantly changed with the electronic characteristics of coagents. The electron withdrawing feature of MDPBMI has especially enhanced the cross-linking reactivity of rubber compounds. These curing phenomena could be explained qualitatively by the adoption of Alfrey and Price ($Q-e$) concept referring to radical copolymerization, and the feasible curing mechanisms were suggested. The concentrations of coagents giving a highest tensile property were reduced by the reactivity increment in the order of TAC 4 phr > EDMA 2 phr > MDPBMI 0.6 phr in the presence of 1 phr peroxide, where the cross-linking degrees of cured samples were almost matched.

Keywords: peroxide curing, NR compounding, cross-linking coagent, monomer reactivity ratio.

서론

Benzoyl peroxide를 이용한 천연고무의 경화가 1915년 Ostrosmislenskii에 의해 발견되었으나,^{1,2} 가황 가교에 비하여 인장강도, 열 안정성 등이 좋지 못하였다. 그후 1950년대 중반에 이러한 단점들을 보완하여 dicumyl peroxide를 이용한 상업적인 열가소성 플라스틱이 생산되기 시작하였다. 현재는 열가소성 플라스틱과 일부 고무산업에 사용되고 있다.^{3,4} 과산화물을 이용한 고분자 경화의 가장 두드러진 특징은 열적 안정성의 증가이다. 이는 일반적인 가황 가교에서 형성되는 결합인 C-S (285 KJ), S-S (155~270 KJ) 보다 더 큰 결합에너지를 갖는 C-C (350 KJ) 결합이 과산화물을 이용한 고분자의 경화시 형성되기 때문이다.⁵⁻⁷ 이밖에 과산화물을 이용한 경화의 장점으로는 포화 및 불포화 고분자 모두를 가교시킬 수 있고, 영구압축률이 낮으며, 내약품성, 내유성이 좋고, 전기 절연성이 우수하다. 단점으로는 인장강도와 인열강도가 낮고, 내마모성이 좋지 않다. 일반적으로 과산화물을 이용한 고분자의 경화시 경화보조제를 첨가하면 경화속도가 증가하며, 최종 경화시간이 단축되고 가교도를 증가시킨다. 본 연구에서는 라디칼 가교반응성과 가교효율에 대한 화학반응을 이해하기 위하여 일반적으로 사용되는 경화보조제들을 사용하여 천연고무의 라디칼 경화시 경화보조제에 따른 경화반응 거동을 분석하였으며, 고무의 역학적 물성 및 특성 변화에 영향을 주는 경화보조제의 반응특성을 비교 평가하였다.

실험

재 료. 본 실험에 사용한 재료는 NR (natural rubber SMR-20, *cis*-1,4-polyisoprene 95% 이상)과 DCP (dicumyl peroxide, $M_w=270.37$, 순도 98%, Aldrich Co.) 그리고 경화보조제로 TAC (triallyl cyanurate, $M_w=249.27$, 순도 97%, TCI), EDMA (ethylene glycol dimethacrylate, $M_w=198.22$, 순도 97%, TCI), MDPBMI (methylene 1,4-diphenylene bismaleimide, $M_w=358.36$, 순도 95%, Aldrich Co.)를 사용하였으며 model reaction을 위한 *N*-phenylmaleimide (*N*-PMI)를 합성여 사용하였

Table 1. Compounding Ratios of NR Curing System

ingredient	recipe 1	recipe 2	recipe 3	recipe 4	recipe 5	recipe 6
NR	100	100	100	100	100	100
peroxide	1	1	1	1	1	1
coagent*	0	0.5	1	2	4	8

(variable)

* TAC (triallyl cyanurate).

EDMA (ethylene glycol dimethacrylate).

MDPBMI (methylene 1,4-diphenylene bismaleimide).

하다. 용매 톨루엔 (순도 97%, Yakuri Co.)은 molecular seive로 수분을 제거한 후 사용하였다.

Table 1과 같은 배합조건으로 internal mixer를 이용하여 side drum temperature 40 °C, rpm 40으로 5분간 소련한 후에 경화보조제를 투입하고 7분간 혼합 후 과산화물을 투입한 다음 5분 혼합하여, hot press (Carver laboratory press Model C.FRED S. Carver Inc. U.S.A)를 이용하여 160 °C에서 300 psi 압력 하에서 10분 경화시킨 후 압력을 천천히 증가시켜 1500 psi 압력 하에서 20분간 경화시켰다.

분석 및 측정. 경화특성은 rheometer (Monsanto, 100s)를 이용하여 160 °C에서 측정하고, 125 °C에서 Mooney viscometer (Monsanto 1500)로 공정 안정성을 관찰하였다.

인장강도는 ASTM D3184에 규격에 따라 덤벨형 시편을 준비하고 Shimadzu Autograph AG-D type 인장시험기를 이용하여 crosshead speed 100 mm/min 조건으로 측정하였다.

고무의 가교정도는 톨루엔 용매를 사용하여 24 hr 이상 충분히 팽윤시킨 후 팽윤도를 측정하였다. 동적물성은 Rheovibron (Toyo baldwin DDV-3-EA type)으로 -80 °C ~ +80 °C 범위에서 승온속도 3 °C/min, 진동수 11 Hz 조건으로 측정하였다.

결과 및 고찰

경화보조제의 가교반응성. 천연고무의 가교반응기가 과산화물의 분해에 의해서 생성된 라디칼의 공격에 의해 천연고무 사슬에 새로운 라디칼을 생성한 후 이 고분자 라디칼이 경화보조제와의 반응으로 이해되며 이러한 반응거동은 isoprene 단량체와 경화보

Table 2. $Q-e$ Values of Monomers

monomer	Q	e
isoprene (NR)	1.99	-0.55
TAC	0.14	2.41
EDMA	0.76	0.17
MDPBMI	2.81	3.24

Q : Resonance stability.

e : Polarity.

조제간의 공중합 거동과 유사하다고 판단할 수 있다. 이러한 가정 하에 고분자 라디칼과 경화보조제와의 반응성을 Alfrey and Price ($Q-e$) scheme으로 설명할 수 있다.^{8,9} Alfrey and Price ($Q-e$) scheme 관계식에 의해서 각 단량체의 반응성 비를 구하여 비교하면 공중합체의 형태와 상대적인 반응성을 판단할 수 있다. 각 단량체에 대한 $Q-e$ 값은 Table 2와 같다.

각 monomer의 반응성 비 r_1 , r_2 값을 다음 식 (1)으로부터 구한 결과는 Table 3과 같다.

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp(-e_1(e_1 - e_2))$$

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad (1)$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \exp(-e_2(e_2 - e_1))$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Table 3에서 각 monomer 혼합계의 반응성 비를 비교하면 NR/TAC 혼합조성에서는 r_1 은 충분히 큰 값을 갖는데 반하여 r_2 가 0에 접근하므로 NR상에 생성된 라디칼이 TAC의 비닐기를 공격하기가 매우 어려워 TAC는 경화보조제로서의 반응성이 거의 없다고 판단된다. 반면에 NR/MDPBMI 혼합조성에서는 r_1 , r_2 가 모두 0에 접근하고 있으므로 이중 단량체에 대한 강한 선호가 예상되며 이러한 조건에서는 NR 주쇄에 생성된 라디칼이 MDPBMI를 쉽게 공격하여 부가될 수 있다고 판단된다. NR/EDMA 혼합조성의 경우는 r_1 이 우세한 랜덤 공중합성을 보이므로 가교반응성은 앞의 두 경우의 중간정도로 예상된다. 즉, 반응성에서 입체장애 효과가 무시될 수 있다면 혼합계의 교대공중합성 성격이 강할수록 비닐관능형 경화보조제의 가교반응성은 보다 효과적이라고 예

Table 3. Monomer Reactivity Ratios of Comonomer Pairs

	NR (r_1)	coagent (r_2)	$r_1 \times r_2$
NR/TAC	2.79	5.61×10^{-4}	1.54×10^{-4}
NR/EDMA	1.76	0.33	0.595
NR/MDPBMI	0.08	6.55×10^{-6}	5.24×10^{-7}

r_1 , r_2 was calculated from Alfrey and Price ($Q-e$) scheme.

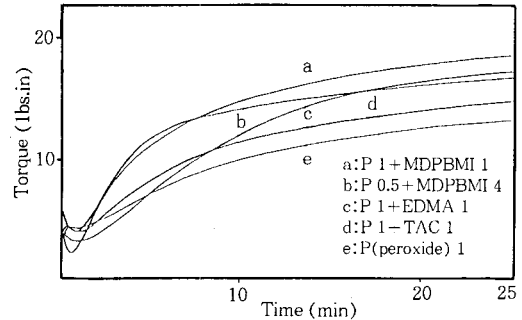
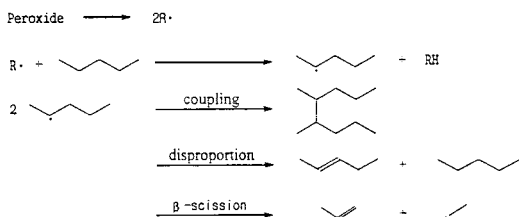


Figure 1. Rheometer curing curves of NR with peroxide and various coagents.

상할 수 있다. 이러한 결과는 rheometer에 의한 가교반응속도 거동 (Fig. 1)과 팽윤실험에 의한 가교정도 (Fig. 3)의 비교 결과와 잘 일치하고 있다. Fig. 1에서 peroxide 1 phr, MDPBMI 1 phr (curve a)을 함유한 고무혼합물의 최종 torque가 같은 비율의 다른 경화보조제를 함유한 고무혼합물의 torque보다 높고 빠른 가교속도를 보여주며, 또한 peroxide 0.5 phr, MDPBMI 4 phr의 curve b에서 보면 경화보조제의 양이 증가하면 가소화효과로 인하여 초기 torque가 낮아지나 적은 과산화물의 첨가에도 불구하고 가교속도는 오히려 증가되었고, 산화물 1 phr 단독과 비교해도 더 높은 가교도를 보이고 있다. 최종 가교도는 과산화물의 초기농도와 관련이 있으나 경화보조제의 반응성에 따라서 가교효율의 큰 차이를 보이고 있다.

경화반응기구. 과산화물에 의한 천연고무의 경화반응과정은 과산화물의 분해로 생성된 라디칼에 의해 고분자 주쇄에 대한 hydrogen abstraction과 고분자 라디칼간의 재결합에 따른 가교반응으로 진행되므로 재결합 외에도 재분배, β -scission 등 비가교성 반응이 동시 수반된다 (Fig. 2). 그러나 반응성 경화보조제의 존재시 부반응에 우선하여 고분자 라디칼의 경화보조제에 대한 부가반응이 빠르게 진행되어 라디칼

Peroxide only



Peroxide with effective Coagent

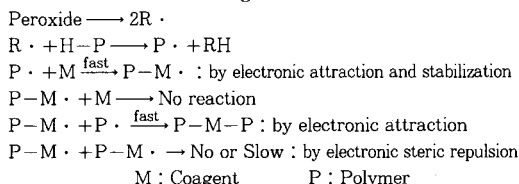


Figure 2. Radical curing mechanism of NR with or without coagent.

의 안정화를 이루고 안정화된 라디칼간에 또는 고무 주쇄 상의 라디칼과의 재결합으로 비가교성 부반응이 상당히 억제되어 같은 라디칼 농도에서도 가교효율은 상당히 높아지며 가교속도 또한 빨라지게 된다.

이러한 가정은 Fig. 1의 경화특성에서 반응성이 높은 MDPBMI가 빠른 가교속도와 높은 가교효율을 보이는 이유와 일치한다. 특히 가교반응속도의 측면에서 보면 과산화물의 농도보다는 경화보조제의 종류 및 농도에 더욱 민감함을 알 수 있으며 이러한 경화 거동은 고무 주쇄상의 라디칼이 경화보조제와 빠르게 반응할수록 라디칼 부반응과정이 억제됨으로써 가교효율이 높아지는 반응과정으로 해석된다.

또한 1개의 관능기를 갖는 N-phenylmaleimide (N-PMI)와 2개의 관능기를 갖는 MDPBMI의 반응성을 비교하기 위해, 동일 반응조건에서 같은 관능기 농도가 되도록 2배의 몰수를 첨가한 N-PMI의 경화 반응성을 분석한 결과 다소의 반응성 증가는 보이지만 MDPBI에 비해 현저히 낮은 가교반응성을 보이고 있다. 이때의 swelling ratio를 비교하면 무첨가 시 5.4, N-PMI 4.8, MDPBI 3.7의 수준으로서 이는 가교의 주요 반응경로는 C-경화보조제-C 형태로 이루어짐을 예상할 수 있다.

기계적 물성. 인장강도, 신장율, 가교밀도는 경화보조제의 반응성 차이로 인해 가교정도에 따라서 각각의 최적물성을 나타낸다. 가교밀도는 식 (2)의

Table 4. Relationship between Swelling Ratio and Cross-Linking Density in NR-Toluene System

Q	v_r	$1/M_c$
5.5	0.154	0.000087
5	0.167	0.000104
4.5	0.182	0.000126
4	0.2	0.000156

Swelling ratio: Q , volum fraction of rubber; v_r , and $1/M_c$ were calculated by eq. (2) and eq. (3) using ρ_r :0.92, χ :0.393,¹¹ V_1 : 106.39 cc/mole (toluene).

Flory swelling equation에 따른 식 (3) 팽윤도로 나타내었다.¹⁰⁻¹² 이때의 팽윤도-가교밀도 관계는 Table 4와 같다.

$$\nu = \frac{1}{M_c} = - \frac{\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r^2}{\rho_r V_1 (v_r^{1/3} - v_r)} \quad (2)$$

$$v_r = \frac{1}{1+Q}$$

ν : 시료 1 g당 유효가교 몰수

M_c : 가교간 평균분자량

ρ_r : 시료 밀도

χ : Flory-Huggins 고분자-용매 상호작용 변수

V_1 : 용매 몰부피

v_r : 팽윤시료 내 고분자 부피분율

$$Q = \frac{(W_1 - W_0) \rho_r}{W_0 \rho_s} \quad (3)$$

W_0 : 초기 시료 무게

W_1 : 팽윤 후 시료 무게

ρ_s : 용매 밀도

경화보조제 첨가효과를 살펴보면 반응성이 낮은 TAC는 반응기가 3개임에도 불구하고 가교에 대한 기여도가 낮기 때문에 첨가되는 양이 증가하여도 다른 경화보조제에 비하여 역학적 물성변화에 미치는 영향이 적지만 EDMA와 특히 MDPBMI는 반응성이 높아 가교반응에 크게 기여하므로 역학적 물성에 미치는 영향이 크다. Fig. 3의 경화보조제 함량에 따른 팽윤성 결과에서 유추되는 가교도의 변화는 경화보조제의 반응성과 밀접한 관계가 있으며, 과산화물

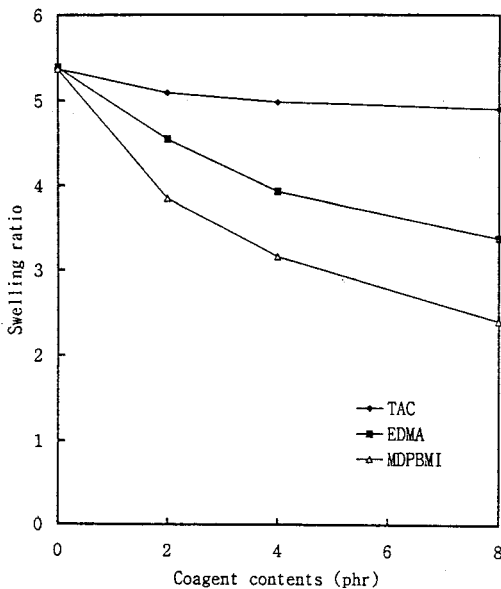


Figure 3. Swelling ratios as on various coagents and contents with peroxide 1 phr.

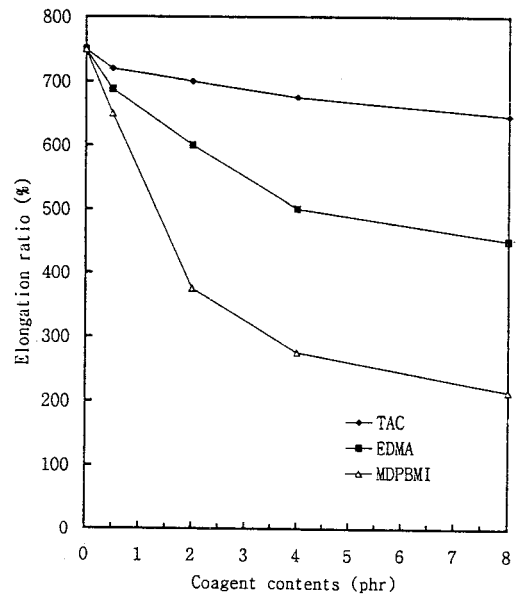


Figure 5. Elongation ratios as on various coagents and contents with peroxide 1 phr.

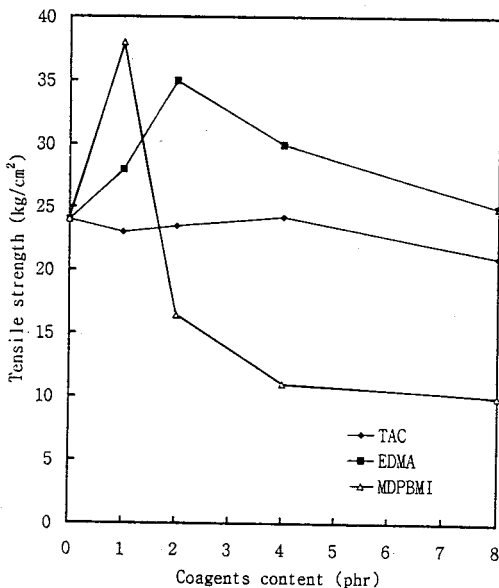


Figure 4. Tensile strength as on various coagents and contents with peroxide 1 phr.

의 첨가농도가 일정하더라도 경화보조제 첨가량 변화시 광범위한 가교도의 선택이 가능함을 보이고 있다. 강도의 변화 (Fig. 4)도 가교도의 증가함에 따라 적

정 가교도에서 최대 물성치를 보이며 이때의 가교도 인장은 대체로 팽윤도 5 ($1/\bar{M}_c=0.0001$) 부근의 값을 갖고 있으나 최대 강도발현의 측면에서는 고반응성 경화보조제가 다소 유리해 보인다. 이는 교대 공중합특성과 동시 빠른 가교반응성을 갖기 때문에 가교간 결합형태가 C-C결합에서 C-경화보조제-C 결합형태로 달라지는 효과와 관련되어 보이며, 가교형태가 C-C, C-S-C, C-Sx-C로 달라짐에 따라 최대 인장강도의 증가를 보이는 예와¹³ 유사하다고 생각된다. 신장율의 변화 (Fig. 5)는 팽윤현상과 유사하게 가교정도가 높을수록 낮아지는 특성을 보이고 있다.

결론

1. 천연고무의 라디칼 경화시 혼용된 비닐 관능형 경화보조제에 따른 경화속도 및 가교효율의 큰 차이는 경화보조제 비닐 관능기의 전자 공여-흡인 특성에 따른 라디칼 반응성에 의존하며, 라디칼 공중합시 단량체간의 공중합 거동을 설명해 주는 Alfrey-Price ($Q-e$) 개념에 적용함으로써 가교반응성의 상대적인 정량화가 가능하였다.

2. Rheometer를 이용한 경화거동 분석, 팽윤현상,

탄성율, 신장율 변화 등으로부터 NR (isoprene)과 경화보조제간의 라디칼 교대공중합성이 우세할수록 가교속도와 가교도의 증가를 확인하였다.

3. 1개의 관능기를 갖는 *N*-PMI의 가교 반응성이 2개의 관능기를 갖는 MDPBMI에 비해 현저히 낮은 것은 가교반응의 주요 반응경로가 C-경화보조제-C형태로 이루어짐을 가정할 수 있다.

4. Peroxide 1 phr 기준에서 최적의 역학적 물성을 나타내는 경화보조제들의 농도는 경화보조제 TAC: 4 phr, EDM: 2 phr, MDPBMI: 0.5~1 phr 수준으로서 이때 대체로 일정한 가교도 ($1/\overline{M}_c = 0.0001$ 부근)를 나타내었으며, 과산화물의 첨가 농도가 일정하더라도 경화보조제 첨가량 변화시 광범위한 가교도의 선택이 가능함을 보이고 있다.

감사의 글: 본 연구는 (주)금호타이어 연구비 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Brydson, "Rubbery Materials and Their Compounds", p. 367, Elsevier Applied Science, 1988.
2. A. D. Roberts, "Natural Rubber Science and Technology", p. 458, Oxford University Press, 1988.
3. Hercules, "Technical Information", ORC-101E, ORC-101F, 1989.
4. Hercules, "Technical Information", ORC-201G, ORC-201H, Di-CUP and VUL-CUP Peroxides Fundamentals of Cross-linking, 1989.
5. J. E. Mark, "Science and Technology of Rubber", p. 372, Academic Press, 1993.
6. F. W. Barlow, "Rubber Compounding", Marcel Dekker, 1988.
7. G. L. Brodsky, *Rubber World*, **8**, 77 (1994).
8. T. Alfrey, Jr. and C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947).
9. J. Brandrup, "Polymer Handbook", p. 155, John Wiley & Sons, 1989.
10. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
11. C. J. Sheehan and A. L. Bisio, *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 149 (1966).
12. Jan F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", p. 54, John Wiley & Sons, 1980.
13. J. A. Brydson, "Rubber Materials and Their Compounds", p. 366, Elsevier Applied Science, 1988.