

合成고무 補強劑 Silica의 化學處理에 關한 研究 (II)

—MDI 處理 Silica의 LBR處理—

陳 帝 鏞 · 金 洪 宣* · 崔 世 永

淸州大學校 理工大學 化學科, *嶺東專門大學 眼鏡光學科

Studies on the Chemical Treatment of Silica for Synthetic Rubber Reinforcement (II)

—Silica Treatment by LBR-MDI—

Je-Yong Jin, Hong-Seon Kim*, Sei-Young Choi

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju, Korea

*Department of Ocular Optics, Yeongdong Junior College, Kanareung, Korea

ABSTRACT

The reinforcement of inorganic filler silica treated with LBR-MDI in SBR vulcanizates were investigated.

The inorganic filler silica treated with MDI on unmodified surface and that of silica treated by MDI was retreated with LBR.

The characteristics of vulcanization, physical properties, surface properties and dynamic properties were investigated after mixing those silica with SBR and unmodified silica with SBR.

Rheometric studies of the vulcanization showed that S-series has fast scorch time(t_{10}) and an optimum cure time(t_{90}) in the SBR compounds. And it was turned out that SBR vulcanizates compounded with LBR treated silica was better than any other compounds in hardness, tensile strength, 100·300% modula and elongation. We could confirm that urea bonding is formed from IR spectrum. We concluded that L-series shows the best reinforcement effect in SBR vulcanizates.

I. 서 론

Carbon black 이나 white carbon과 같은 보강성 충전제는 고무에 배합되어 고무의 용적을 증대시켜

주거나 가황고무의 물리적 성질 즉 내마모성, 내인장강도, 전기 절연성, 도전성, 치수 안정성 등을 향상시켜 준다. Carbon black은 천연 및 합성고무의 백색이나 착색고무에는 사용이 될 수 없기 때문에

carbon black과 유사한 보강성을 지닌 백색 보강성 충전제의 개발이 요망되어 1949년에 미국에서 처음으로 Hisil(합수규산)이 개발되어 광범위하게 이용되어 왔다.^{1,2)} 그러나 white carbon과 같은 무기질 충전제는 carbon black에 비해 보강력이 현저히 떨어져 이들의 보강성을 향상시키기 위해 여러가지 방법이 연구 개발되고 있다.^{3~16)}

A. F. Blanchard¹⁷⁾의 연구에서는 충전제와 탄성체 사이 표면에서의 상호작용에는 광범위한 결합 에너지가 개입되어 있다고 하였고, A. Casale이나 M. W. Ranney^{18,19)} 등은 표면처리에 의해 화학적인 상호작용이 주는 단순한 분산효과 외에 충전제 입자 표면이 탄성체 network에 사실상 bridging되거나 coupling되는 효과도 나타나기 때문에 network에 충전제 입자의 공간배열이 안정화내지 고정화되어 동적성능에 있어서 필요한 특성이 발휘된다고 보고하였다. 그리고 E. M. dannenberg²⁰⁾는 carbon black 같이 표면활성이 큰 보강성이 충전제의 화학적인 상호작용을 변화시켜도 보강정도에 미치는 영향은 2차적인 것일 뿐이고 보강에 화학적인 결합이 필요한 조건은 아니라고 하였다.

일반적으로 무기질 충전제에 대한 탄성체의 보강은 이들 충전제의 특성에 따라 영향을 받고 있으며, 특히 충전제 중의 작용기와 비표면적이 중요한 역할을 하고 있다.^{21~23)} 1970년대의 석유파동 이후 석유를 원료로 한 carbon black을 대신하여 silica와 CaCO₃등의 무기충전제가 일부 사용되고 있으나, 이들의 보강효과가 현저히 떨어지므로 반응성이 큰 silane coupling제의 작용기와 액상고무의 작용기를 도입시켜 고무의 보강성을 향상시키는 연구가 발표되고 있다.^{24, 25)}

본 연구에서는 MDI처리 개질 silica에 촉매 di-n-butyltin dilaurate(이하 DBTDL이라 함)를 사용하여 분자 양말단에 관능기를 갖는 liquid butadiene rubber(이하 LBR이라 함)를 graft하여 silica 표면에 고정화된 LBR 3차원 사슬을 형성시켰다. 이러한 방법으로 표면처리한 silica들을 SBR에 배합하여 그 보강효과를 비교 검토하였다.

II. 실험

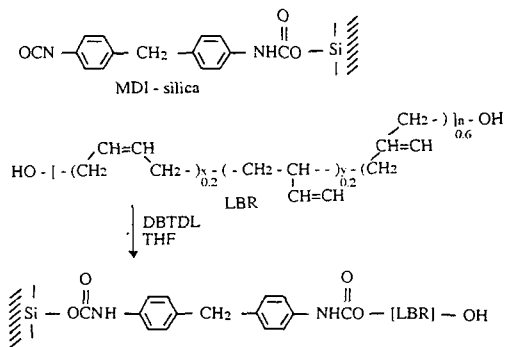
1. 실험재료 및 시약

- 1) Styrene butadiene rubber(SBR) : 한국합성고무(주), KOSYN 1502, 결합 styrene 23.5wt%
- 2) 시판 silica(unmodified silica) : 한불화학(주), Zeosil-155
- 3) Methylene diphenyl diisocyanate(MDI) : 일본 Kantochemical(주)
- 4) Liquid butadiene rubber(LBR) : 일본출광석유(주), polybutadiene R-45HT
- 5) TBBS(N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide) : 미국의 Am Cynamid사
- 6) Stearic acid : 천광유지(주), Zinc oxide : 국제화성(주)
- 7) Diethylene glycol(DEG) : 가황 지연방지제
- 8) Sulfur : 고무용 1종
- 9) 기타 시약류 : 공용매 tetrahydrofuran(THF), 촉매 di-n-butyltin dilaurate (DBTDL), ethanol 등은 시판 특급시약을 그대로 사용

2. 실험방법 및 실험 장치

2.1 MDI처리 silica의 LBR처리²⁶⁾

반응조(1000ml)에 THF 500ml를 넣은 뒤 LBR 100g을 소량씩 교반하면서 투입한 후 MDI처리 silica



Preparation of LBR-silica treatment MDI

1

ca 100g과 정제된 촉매 DBTDL 소량을 넣고 실온에서 2시간 동안 MDI처리 silica의 표면에 LBR을 표면흡착 시켰다. 혼합물의 액상성분을 감압여과한 후 에탄올로 세척하여 다시 감압여과 하였다. 젖은 silica를 실온에서 24시간 동안 열성시킨 다음 110°C dry oven에서 24시간 동안 건조하고 진공건조기에서 48시간 건조하였다.

반응의 모식도를 \sim 에 나타냈다.

2.2 배 합 표

본 실험에 적용한 고무 배합은 Table 1과 같다.^{44,45)}

2.3 혼련 및 가황²⁶⁾

혼련은 지름 203.2mm, 길이406.4mm, 회전비 1:1.35의 open mill을 사용하였으며 순서는 다음과 같다.

- 1) Roller의 간격을 2mm로 하고 온도를 50°C로 유지시킨다.
- 2) 고무를 roll에 통과시킨 후, roll에 감아 양끝에서 칼질을 한다.
- 3) Roller의 간격을 2.2mm로 하고 zinc oxide, stearic acid를 가하고 칼질을 한다.
- 4) Roller의 간격을 2mm로 하고 충전제, 촉진제, 황 순으로 배합을 한다.

이 배합물을 시트로 뽑아서 48시간 숙성시킨다. 숙성시킨 고무를 rheometer의 적정가황시간 측정용으로

로 시험편을 만들어 사용하고 rheometer에서 측정된 적정가황시간에 따라 전기가열식 프레스의 온도를 180°C로 하여 가황하였다.

2.4 시험방법

2.4.1 가황특성시험²⁹⁾

가황특성시험은 Monsanto사제의 rheometer를 사용하였으며 다음과 같이 행하였다. 먼저 디스크를 시험온도까지 올리고 기록계의 펜을 차아트의 zero torque선에 맞춘 후 상부 다이스를 열고 시료 고무를 디스크위에 올려놓은 다음 5초 이내에 상부다이스를 닫고 디스크의 진동이 시작되도록 하였다. 시험온도는 180°C로 하여 maximum torque(Mmax), minimum torque (Mmin), t_{10} , t_{90} , t_{d90} 을 측정하였다.

2.4.2 물리적 특성 시험³⁰⁾

경도시험은 스프링식 경도계(Shore-A)로 측정하였으며 인장시험은 KS 6518(가황고무의 물리시험 방법)의 4항에 따라 3호형 시험편으로 인장속도를 500 ± 25 mm/min로 하여 표선거리 20mm인 인장시험기로 인장강도, 100, 300% 및 신장율을 측정하였다. 그리고 인열시험은 시험편 B형(직각형)으로 50mm/min속도로 측정하였다.

2.4.3 IR을 이용한 화학 결합 측정

IR(JASCO IR Report-100, JAPAN)을 사용하여 화학결합을 확인하였다. 실험실 온도를 20 ± 2 °C로 하

Table 1. Recipe for SBR compounds

recipe No. ingredient	U-0	S-1	S-2	S-3	S-4	L-1	L-2	L-3	L-4
SBR	300	300	300	300	300	300	300	300	300
ZnO	9	9	9	9	9	9	9	9	9
stearic acid	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DEG	0	1.5	3	6	12	1.5	3	6	12
unmodified SiO ₂	0	1.5	30	60	120	—	—	—	—
LBR-silica	—	—	—	—	—	15	30	60	120
sulfur	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
TBBS	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75

*U : blank, S : unmodified silica, L : modified silica with LBR-MDI

여 시판 silica 및 LBR의 관능기(-OH)와 MDI의 관능기(-N=C=O)와의 화학결합 즉 우레아결합(-O-C-N-)을 확인하였다.

2.4.4 Scanning electron microscope (SEM)에 의한 형상 관찰

화학처리 silica들의 형상을 SEM으로 관찰하고 가황고무를 액체 질소(-196°C)에 동결하여 파단한 후 그 파단면에서 충전제의 분산상태 및 충전제와 고무와의 결합상태를 관찰하였다.

2.4.5 Rheometrics dynamic microscope (RDS)에 의한 동적 점탄성 시험

Rheometrics사의 RDS-7700(USA)을 사용하였으며 동적성질 시험은 가황고무의 시험편을 시료대에 장착시킨 후 strain 1%, frequency를 1Hz로 하고 시험온도 범위를 20°C에서 100°C로 하여 동적성질인 탄성 modulus(G') 및 damping($\tan\delta$)의 값을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 가황특성

탄성체의 가교결합은 둘 또는 그 이상의 사슬이 서로 접합된 결합을 말하며 그물구조처럼 가교결합된 중합체는 적어도 사슬당 둘 이상의 가교결합을 포함하며 다른 사슬과의 이차원적 또는 삼차원적 망상구조를 형성한다. 가교결합된 중합체는 분자량의 측정이 거의 불가능하다고 생각되며 또 가교결합된 가황체는 불용성으로 된다.

본 연구에서는 시판 silica와 MDI 및 LBR로 표면 처리가 된 화학처리 silica들을 Table 1에 따라 SBR에 대해 배합한 후 rheometer를 이용하여 가황특성을 관찰하였다. rheometer로 측정된 가황곡선(cure curve) 및 가황특성을 Fig. 1, 2와 Table 2에 나타내었다. S계열 (이하 시판 silica배합 가황계인 S-1~S-4는 S계열이라 함) 및 L계열(이하 LBR-MDI처리 silica배합 가황계인 L-1~L-4는 L계열이라 함)의

최대 torque값은 화학처리 silica인 L계열이 배합량의 증가에 따라서 S계열보다 전체적으로 높은 torque값을 나타내고 있다. Table 2와 Fig. 1, 2에서 보는 바와같이 적정가황시간(t_{90})은 충전제 함량의 증가에 따라 모두 짧게 나타났으며 시판 silica배합 가황계인 S계열이 화학처리 silica배합 가황계인 L계열보다 길게 나타났다. 이는 가황지연 방지제인 DEG의 반응효과와 촉진제, 가교제 및 충전제의 종류나 양과 같은 물리적 특성의 영향 때문이라 생각된다.

한편 scorch time에서는 충전제 함량의 증가에 따라서 scorch time이 빨라지는 경향을 보이고 있는데 마찬가지로 충전제 표면의 작용기의 양에 따른 반응효과가 나타나기 때문이라 생각된다.

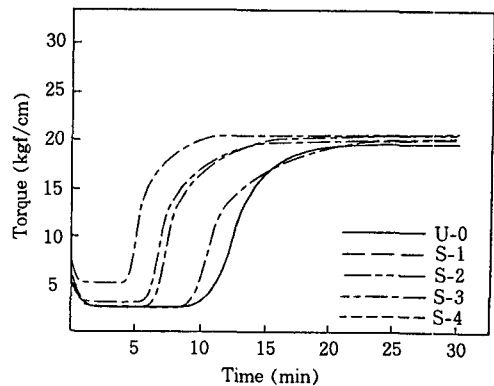


Fig. 1. Cure characteristics for SBR compounds filled with unmodified silica, at 160°C.

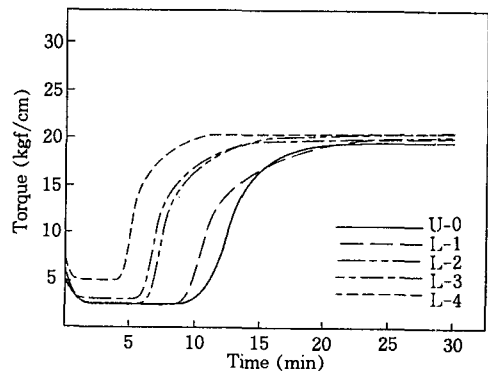


Fig. 2. Cure characteristics for SBR compounds filled with silica treatment by LBR-MDI, at 160°C.

Table 2. Rheometer cure curve valve.

cure value recipe No.	t ₁₀	t ₉₀	t ₂₈₀	M _{min}	M _{max}
U-0	3':80"	18':20"	14':40"	2.0	20.0
S-1	4':25"	18':25"	14':00"	2.5	20.0
S-2	4':45"	20':05"	15':60"	2.5	22.0
S-3	3':90"	15':10"	11':20"	2.5	16.5
S-4	8':65"	25':85"	19':35"	6.5	28.0
L-1	3':80"	18':20"	14':40"	2.0	20.0
L-2	3':85"	18':65"	14':80"	2.0	20.5
L-3	4':30"	18':70"	14':40"	2.5	20.5
L-4	5':70"	19':30"	13':60"	4.0	21.0

Fig. 1,2에서 S, L 계열의 배합물은 모두 평탄 가황형의 가황특성을 보이고있다.

2. 물리적 특성

2.1 경도

Table 3과 Fig.3은 시판 silica 및 화학처리 silica들을 배합한 SBR 가황계의 경도를 나타낸 것이다. 화학처리 silica배합 가황계인 L계열이 시판 silica배합 가황계인 S계열보다 높은 값을 나타내고 있다. 이는 L계열 가황계가 S계열 가황계보다 가황이 진행되는 동안 고무의 가교밀도가 증가했기 때문이라 생각한다.

Table 3. Value of hardness in SBR vulcanizates

cure value recipe No.	hardness(Shore-A)
U-0	32
S-1	38
S-2	44
S-3	48
S-4	56
L-1	42
L-2	44
L-3	49
L-4	58

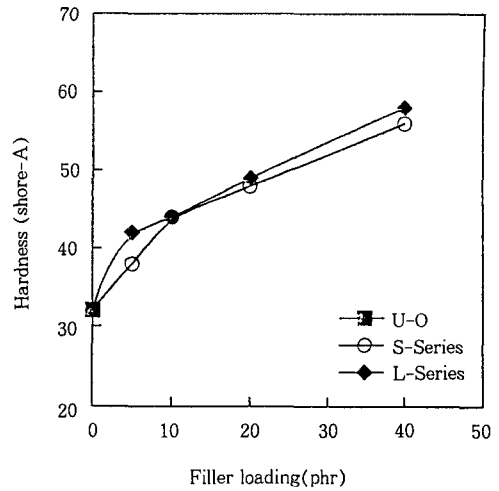


Fig. 3. Hardness of SBR sulfur vulcanizates.

2.2 인장특성

인장시험은 가황고무의 물성을 평가하는 기초로서 미가황 배합물의 최적 가황조건의 결정에 이용되기도 하며 내약품성이나 내유성시험에 있어서도 기초가 되는 시험으로서 중요한 의미를 가진다.

Table 4와 Fig. 4,5,6,7에서는 시판 silica배합 및 화학처리 silica들을 배합한 SBR 가황계의 기계적 특성을 인장시험기로 상온에서 측정한 인장강도, 100%, 300% 인장응력, 신장율의 결과를 나타내었다. Fig. 4는 시판 silica와 LBR-MDI처리 silica를 SBR에 변량배합한 가황고무의 인장강도를 시험한 결과로서 silica함량에 따라 인장강도는 모두 증가하였다. LBR-MDI처리 silica배합 가황계인 L계열이 시판 silica배합 가황계인 S계열보다 20 phr에서 약간 높은 값을 나타냈다.

Fig. 5, 6, 7에서는 시판 silica와 LBR-MDI처리 silica를 SBR에 배합한 가황고무의 100%, 300% modulus와 신장율을 나타내고 있다. Fig. 5는 화학처리 silica들과 시판 silica배합량의 증가에 따른 SBR 가황계의 100% modulus로서 배합량의 증가에 따라 L계열이 S계열보다 높은 인장응력 값을 보이고 있다. Fig. 6은 300% modulus로서 L계열이 S계열보다 약

Table 4. Physical properties of vulcanizates

test item recipe No.	tensile strength (Kg/cm ²)	100% modulus (Kg/cm ²)	300% modulus (Kg/cm ²)	ultimate elongation (%)
U-0	14.0	7.5	13.0	340
S-1	22.0	7.8	13.5	450
S-2	30.0	8.2	14.0	550
S-3	74.0	8.5	16.5	710
S-4	100.0	8.8	19.0	745
L-1	22.0	7.8	13.7	465
L-2	27.5	8.4	15.2	515
L-3	78.5	8.5	21.5	710
L-4	145.0	13.0	25.5	750

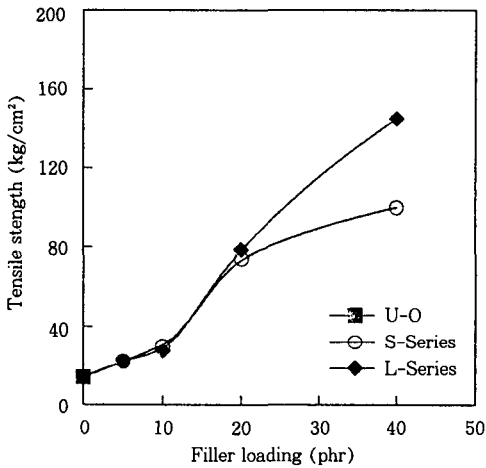


Fig. 4. Tensile strength of SBR sulfur vulcanizates.

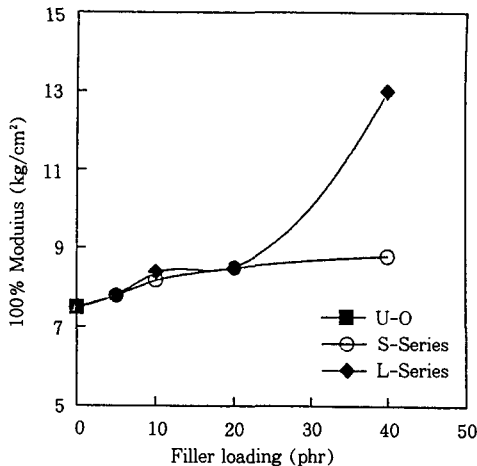


Fig. 5. 100% Modulus of SBR sulfur vulcanizates.

간 높은 인장응력을 나타내고 있고, Fig. 7은 신장율로서 L계열이 배합량의 증가에 따라 S계열보다 훨씬 높은 신장율을 나타내고 있다.

2.3 인열강도³¹⁾

합성고무의 압출 또는 쉬이트제품은 인열되기 쉬운 특징이 있으므로 이들의 인열강도 시험은 대단히 중요하다. 인열시험에서는 국부적인 응력의 집중, 결정화에 의한 근방간의 인열 등이 많다.

시판 silica배합 SBR 및 화학처리 silica들을 배합

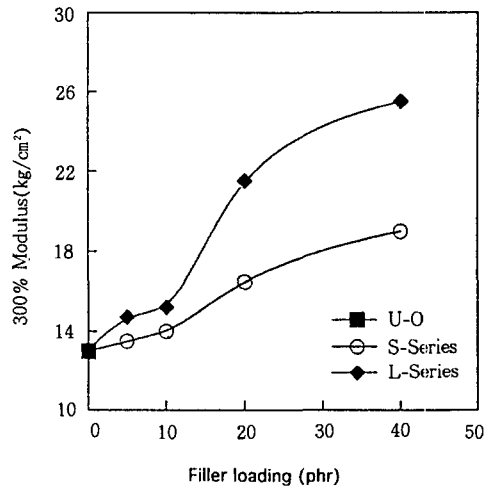


Fig. 6. 300% Modulus of SBR sulfur vulcanizates.

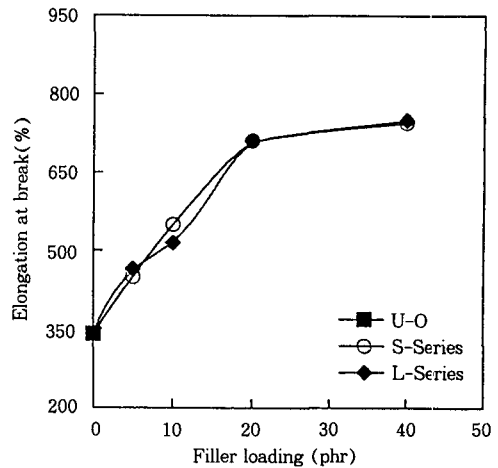


Fig. 7. Elongation at break of SBR sulfur vulcanizates.

한 SBR가황계의 인열강도 결과를 Table 5와 Fig. 8에 나타내었다.

Table 5. Tear strength of SBR sulfur vulcanizates

recipe No.	test item	tear strength(Kg/cm ²)
	U-0	14.0
	S-1	18.5
	S-2	22.0
	S-3	27.0
	S-4	33.5
	L-1	23.5
	L-2	26.0
	L-3	30.5
	L-4	34.5

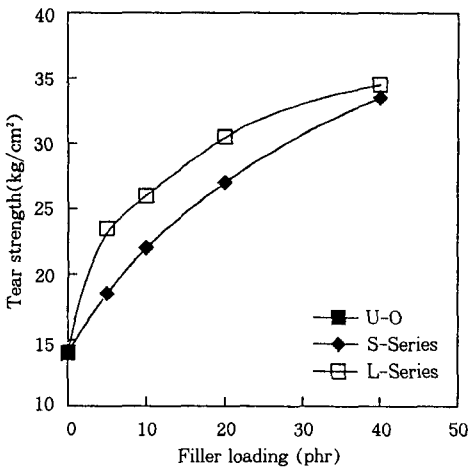


Fig. 8. Tear strength of SBR sulfur vulcanizates.

Table 5와 Fig. 8에서 보는 바와같이 LBR-MDI처리 silica배합 가황제인 L계열이 시판 silica배합 가황제인 S계열보다 높은 값을 나타내고 있다. 또한 silica배합량의 증가에 따라서 모두 균일한 상승곡선을 보여주고 있는데 이는 충전제의 함량에 따라 SBR가황체의 인열강도가 증가되고 있음을 보여준다.

3. 합성물의 IR분석

시판 silica와 화학처리 silica들을 IR로 측정된것을

Fig. 9, 10에 나타내었다.

Fig. 16은 시판 silica의 IR spectra로서 wavenumber 820~800cm⁻¹에서 silica의 관능기(-Si-OH)와 1640cm⁻¹에서 silica 결정체의 수분 peak를 볼 수 있었고, 1200~1100cm⁻¹에서 용매 THF의 peak를 볼 수 있었다.

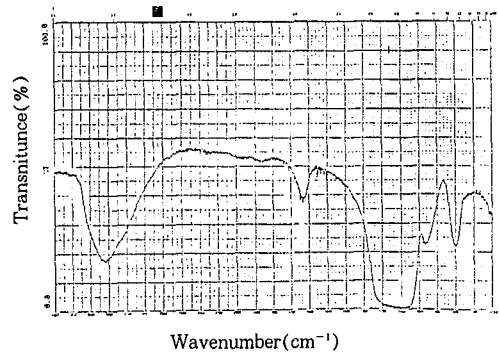


Fig. 9. FT-IR spectra of unmodified silica

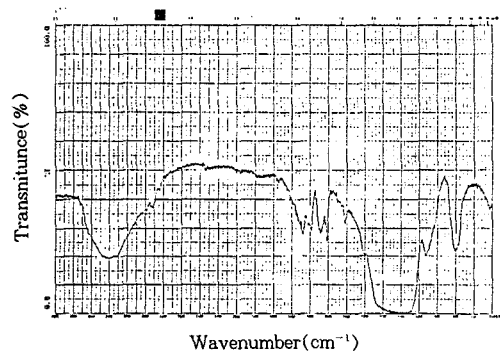
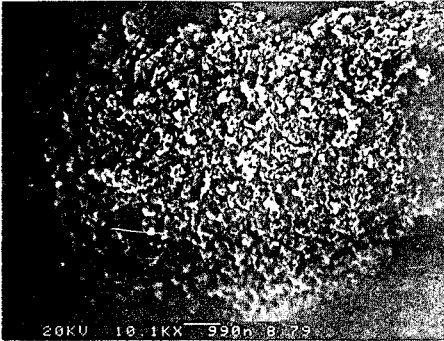


Fig. 10. FT-IR spectra of MDI-silica

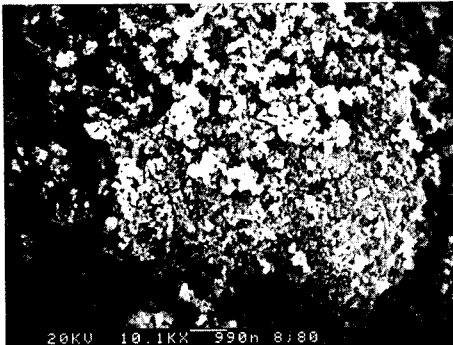
Fig.10은 MDI처리 silica의 LBR처리 IR spectra로서 2280~2260cm⁻¹에서 MDI의 free NCO(-N=C=O)의 peak와 1560~1530cm⁻¹에서 MDI의 iso-cyanate와 silica의 관능기(-Si-OH)간의 반응으로 형성되는 urea 결합(-O-C-N-)의 특성peak를 확인할 수 있었다. 이를 통하여 silica표면과 MDI간의 화학 결합이 이루어 졌다고 생각할 수 있었다.

4. 표면 특성

Fig. 11(a,b)에서는 시판 silica와 화학처리 silica들의 형상을 비교하기 위하여 SEM으로 관찰한 것을 나타내었으며 Fig. 12, 13에서는 가황고무 중에서 silica의 분산상태와 결합상태를 관찰하기 위하여 silica



(a) Unmodified silica



(b) modified silica with LBR-MDI

Fig. 11. SEM photographs of silica.

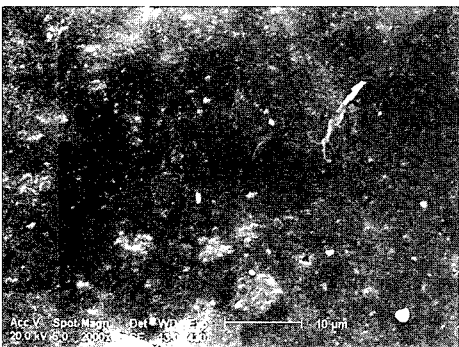


Fig. 12. SEM photographs of SBR compounds filled with unmodified silica.

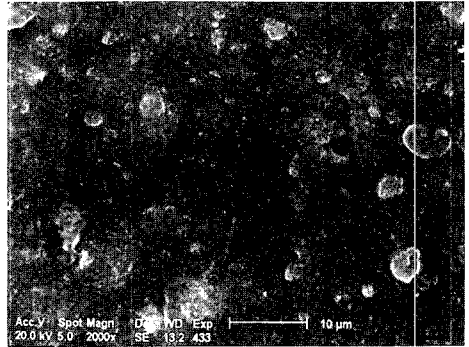


Fig. 13. SEM photographs of SBR compounds filled with modified silica with LBR-MDI.

배합 SBR 가황계의 파단면을 SEM으로 관찰한 것을 나타내었다.

Fig. 11로 부터 MDI처리 silica표면의 isocyanate기와 LBR의 수산기에 의한 LBR-MDI처리 silica의 형상을 SEM으로 관찰할 수가 있었다. 또한 Fig. 12, 13에서는 시판 silica와 화학처리 silica들을 변량배합한 SBR가황계의 분산상태와 결합을 나타내었으며 모두 균일한 분산상태를 나타내었다. Fig. 13에서 오목하게 들어간 부분은 silica 및 LBR의 산성수산기와 MDI의 isocyanate기와의 urea결합으로 인한 강한 인력때문 일 것으로 예측되며 모두 균일한 분산상태를 나타내고 있다.

5. 동적 점탄성

고분자 재료에 있어서 방진 재료로 많이 사용되는 고무가황체는 점성과 탄성의 두가지 특성이 동시에 나타나는 점탄성 물질이며 이 점탄성 물질이 변형되었을 때 에너지의 일부는 축적되지만 나머지 에너지는 열로서 방출된다. 이러한 현상은 hysteresis에 의한 것으로 알려져 있다. 고무의 동적 성질은 전단 변형되는 sign파를 이용하여 쉽게 측정할 수 있으며 sign파의 전단변형으로 부터 탄성 성분은 변형의 내상(in phase)에 존재하고 점성 성분은 변형의 외상(out of phase)에 존재한다. Modulus는 stress를 strain으로

나는 비로서 복합 modulus G^* 는 실수부와 허수부로 실현되며 실수부에 해당하는 탄성 modulus G' 와 허수부에 해당하는 점성 modulus G'' 의 합이라고 정의할 수 있다.

$$G^* = G' + iG'' \dots\dots\dots(1)$$

(1)식에서 i 는 90° 상 밖의 성분을 나타내며 복합 modulus G^* 는 탄성 modulus G' 와 점성 modulus G'' 로 구성되므로 $\tan\delta = G''/G'$ 로 유도될 수 있으며 고무의 피로특성에 영향을 주는 hysteresis는 공학적인 의미에서 damping계수 즉 $\tan\delta$ 와 같다고 할 수 있다.

본 실험에서는 RDS-7700을 사용하여 strain 1%

Table 6. Comparison of elastic modulus(G') and $\tan \delta$ values for silica 20phr filled SBR compounds.

recipe No.	U-0	S-3	L-3
$G' \text{ max (dyne/cm}^2\text{)}$	7.314×10^7	3.741×10^8	9.034×10^8
$G' \text{ min (dyne/cm}^2\text{)}$	1.160×10^7	3.529×10^7	6.537×10^7
$\tan\delta \text{ max}$	8.378	9.314	11.349
$\tan\delta \text{ min}$	3.433	4.805	5.689

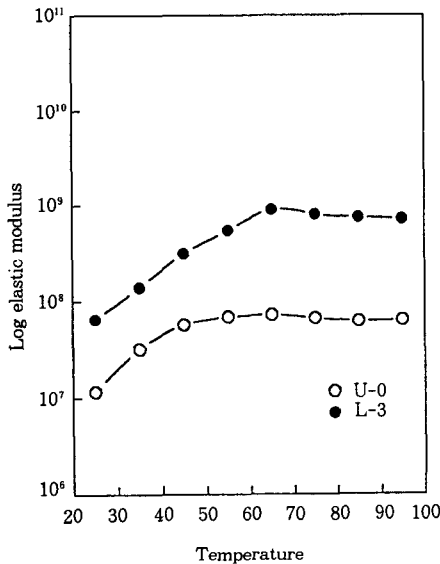


Fig. 14. Elastic modulus(G') of SBR sulfur vulcanizates.

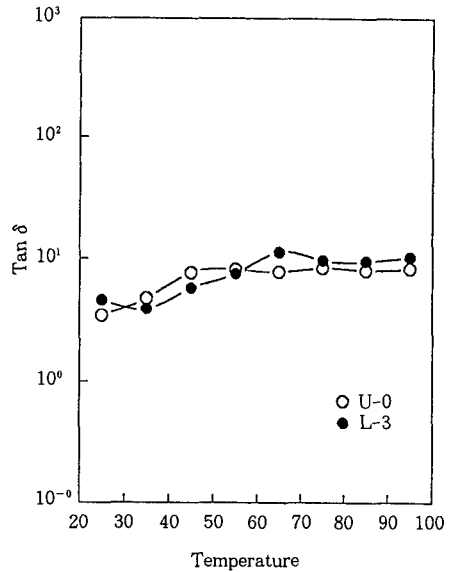


Fig. 15. $\tan\delta$ of SBR sulfur vulcanizates.

주기를 1Hz로 하고 시험온도 범위를 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 로 하여 SBR 배합 충전제의 종류를 달리함으로써 동적성질인 복합 modulus(G^*), 탄성 modulus(G'), 점성 modulus(G'')의 값을 구하여 그 결과를 Table 6에 나타내었으며 curve를 Fig. 14, 15에 나타내었다. Table 6과 Fig. 14에서 SBR고무 배합물에 대한 탄성 modulus G' 값을 비교해 보면 LBR-MDI처리 silica배합 가황제인 L계열(9.034×10^8)이 S계열(6.291×10^8)보다 높은 값을 나타냈다. 온도가 증가함에 따라서 G' 값도 조금씩 증가를 했고 $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 부근에서 부터는 일정하게 나타났다.

IV. 결 론

본 연구에서는 SBR 탄성체에 대한 무기질 충전제 silica의 보강성을 향상시킬 목적으로 MDI로 처리된 silica에 LBR을 다시 표면 처리하여 얻어진 가황제인 화학처리 silica와 시판 silica를 SBR에 변량 배합하여 가황특성, 물리적특성, SEM을 이용한 형상과 분산상태, IR을 이용한 화학적 결합여부, RDS에 의한 동적특성을 비교 검토하였으며, 결론은 다음과 같다.

1. Rheometer에 나타난 가황특성 scorch time (t_{10}), 적정 가황시간(t_{90})은 시판 silica 배합 가황계인 S계열이 가장 빠르게 나타났으며 LBR-MDI처리 silica 배합 가황계인 L계열이 가장 느리게 나타났다. 최저, 최고 torque는 시판 silica 배합 가황계인 S계열이 LBR-MDI처리 silica 배합 가황계인 L계열보다 높게 나타났다.

2. 인장특성에 있어서 경도는 LBR-MDI처리 silica 배합 가황계인 L계열이 시판 silica 배합 가황계인 S계열 보다 높은 값을 보이고 있으며 인장강도, 100%, 300% 인장응력, 신장율 모두 LBR-MDI 처리 silica 배합 가황계인 L계열이 시판 silica 배합 가황계인 S계열 보다 높게 나타났다. 또한 인열강도도 LBR-MDI처리 silica 배합 가황계인 L계열이 시판 silica 배합 가황계인 S계열 보다 높은 값을 나타냈다.

3. IR을 이용하여 시판 silica와 MDI 및 LBR과의 화학적 결합인 우레아결합을 확인하였다.

4. SEM으로 시판 silica와 화학처리 silica들의 형상과 분산상태를 관찰 할 수 있었으며 분산은 모두 균일하였다.

5. 동적특성에 있어서 탄성 modulus G' 값은 LBR-MDI처리 silica 배합 가황계인 L계열이 시판 silica 배합 가황계인 S보다 높게 나타났으며, $\tan\delta$ 즉 damping계수는 LBR-MDI처리 silica 배합 가황계인 L계열이 시판 silica 배합 가황계인 S계열 보다 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. 韓國고무學會編, 基礎고무技術, p127(1983)
2. Raymond E. Carraher, Polymer Chemistry 2nd. Dekker, p431(1988)
3. K. E. Polmanter, U. S. Pat. 2, 927, 907, March (1960)
4. F. A. Smith, Brit. Pat. 2, 975, 708, Nov.18 (1964)
5. S. Nitzche and M. Wich, Chem. Abstr., 61, 3285(1964)
6. Dow Corning, Fr. Pat. 1, 359, 396. April 24 (1964)
7. L. B. Burner, U. S. Pat. 3, 007, 456, Feb. (1963)
8. H. Ray and J. Yamada, *Bull. of the Chem. Soc. of Japan*, 45, 1540(1972)
9. H. Rai and J. Yamada, *ibid*, 46, 3555(1973)
10. H. Rai and J. Yamada, *ibid*, 48, 1621(1975)
11. 長谷川, 石澤, 自木, 日本ゴム協會誌, 27, 299 (1954); 31, 969(1958)
12. 古川, 山下, 伊藤, *ibid*, 30, 665(1958)
13. 古川, 山下, 小谷, 福田, *ibid*, 34, 928(1961)
14. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 8601(1982)
15. 水度英二, 荒川正文, 工業化學雜誌, 66, 11, 1614 (1963)
16. 水度英二, 日本ゴム協會誌, 34, 441(1962)
17. A. F. Blanchard, *Rubber J.*, 153(2), 44 (1971); 153(3/4), 25(1971)
18. A. Casale, R. S. Porter and J. F. Johnson, *Rubber Chemistry and Technology*, 44, 534 (1971)
19. M. W. Ranney, K. J. Sollman and R. J. Pickwell, *Rubber Chemistry and Technology*, 45, 1166(1972)
20. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, 48, 410(1945)
21. 水度, 日本ゴム協會誌, 34, 441(1962)
22. G. Kraus, *Rubber Chem. Technol.*, 38, 1070 (1965)
23. S. Yamashita, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 73, 50 (1970)
24. P. K. Pal, S. N. Chakraverty and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 659(1983)

25. 正本一夫, 上田稔, 村上伸慈, 箕浦有二, 山口英昌, 山下普三, 岡本弘: 日本ゴム協會, **50**, 349 (1977)
26. 朴健錄, 柳綜善, 崔世永, 韓國고무學會誌, **29**, 20 (1994)
27. ASTM-D3185, Evaluation of SBR(Styrene-Butadiene Rubber) Including Mixtures With Oil
28. ASTM-D3186, Evaluation of SBR(Styrene-Butadiene Rubber) Including Mixtures With Carbon Black or Carbon Black and Oil
29. 朴健錄, 柳綜善, 崔世永, 韓國고무學會紙, **29**, 21 (1994)
30. KS M 6518, 加黃고무物理試驗方法
31. 朴根植, 崔世永, 韓國고무學會紙, **29**, 117(1994)