

## 合成고무 補强劑 Silica의 化學處理에 關한 研究(I)

— Silica의 MDI 處理 —

陳 帝 鏞 · 金 洪 宣\* · 崔 世 永  
清州大學校 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(I)

— Silica Treatment by MDI —

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

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju, Korea

\*Department of Ocular Optics, Yeongdong Junior College, Kangreung, Korea

#### ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the reinforcement of inorganic filler silica, treated by MDI about SBR vulcanizate.

The characteristics of vulcanization, physical properties, surface properties and dynamic properties were investigated after mixing those silica with SBR and unmodified silica with SBR. In this experiment only the quantity of silica was variable.

In the vulcanization characteristics tested by rheometer, S-series showed the fastest scorch time( $t_{10}$ ) and optimum cure time( $t_{90}$ ). And in test of tensile characteristics hardness, tensile strength, 100%, 300% modulus and elongation were all appeared in the order of M>S-series.

The characteristic bonding of urea between unmodified silica and MDI could be confirmed in IR spectrum. The shapes of silicas treated chemically were observed by SEM. And the dispersion of the filler in the SBR composite was uniform.

In the dynamic characteristics by the RDS, the order of elastic modulus  $G'$  values was as follows : M>S-series, and also the order of damping values was as follows : M>S-series.

## I. 서 론

천연고무, IR, CR 등과 같이 결정도가 비교적 높은 원료고무는 순고무 자체의 강도가 대단히 높아서 충전제나 보강제를 배합하지 않은 순고무 배합물의 가황체만으로도 사용이 가능하나 SBR, NBR, BR, EPDM 등의 원료고무는 자체의 강도가 매우 약하며 인장강도, 내마모성 등의 물성도 낮아 그대로는 실용성이 없으므로 보강제나 충전제의 배합이 불가피하다. 이러한 이유로 신장시 결정화를 동반하지 않는 고무의 충전제를 배합하는 보강공정은 고무공업에 있어서 대단히 중요하며, 이때 고무 물성에 영향을 주는 인자로 충전제의 배합량, 입자의 크기, 비표면적, 입자 표면의 물리화학적 성질, 고분자간의 친화성, 결정구조 및 혼합상태 등 여러가지가 알려져 있다.<sup>1~3)</sup> 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.<sup>4,5)</sup> 그러나, white carbon과 같은 무기질 충전제는 carbon black에 비해 보강력이 현저히 떨어져 이들의 보강성을 향상시키기 위해 여러가지 방법이 연구 개발되어 있고,<sup>6~17)</sup> 이에 따라 각종 충전제가 개발되어 시판되고 있다. 그 중에서도 silica는 백색 보강성 충전제로서 carbon black 다음으로 우수한 보강력을 나타내고 있으나 충전제 배합량에 따른 잔류응력이나 점도상승, 동적발열성 등의 문제가 있으며 충전제의 종류와 양 그리고 수분의 함유가 물리적 성질과 가속도에 큰 영향을 주는 등 가공성에도 문제가 되고 있다.<sup>18~20)</sup> 이러한 충전제에 의한 탄성체의 보강은 탄성체 network로 포위된 충전제 입자의 분산성이 탄성체 network의 물리화학적 및 morphology적 특성에 따라 점탄성적인 거동과 강도에 영향을 주고 있다. 특히 충전제 중의 작용기와 비표면적이 중요한 역할을 하고 있으며, 이러한 인자들은 보강성의 원인이 되는 표면에 대한 상호작용의 정도에도 큰 영

향을 미친다.

A. F. Blanchard<sup>21)</sup>의 연구에서는 충전제와 탄성체 사이 표면에서의 상호작용에는 광범위한 결합 에너지가 개입되어 있다고 하였고, A. Casale이나 M. W. Ranney<sup>22)</sup> 등은 표면처리에 의해 화학적인 상호작용이 주는 단순한 분산효과 외에 충전제 입자 표면이 탄성체 network에 사실상 bridging되거나 coupling되는 효과도 나타나기 때문에 network에 충전제 입자의 공간 배열이 안정화내지 고정화되어 동적성능에 있어서 필요한 특성이 발휘된다고 보고하였다. 이와같이 각종 충전제에 대한 보강성의 규명에 있어서는 화학적 측면에서의 연구와 더불어 physical interaction의 측면에서 탄성론과 관련하여 많이 연구되어 오고 있다.<sup>23~27)</sup> 즉 SBR, nitrile rubber, EPDM 등의 합성고무와 carbon black, silica, kaolin 등 충전제와의 보강성에 관한 연구에 있어서 충전제와 elastomer matrix와의 상호작용을 충전제 및 생성된 polymer gel의 체적효과를 이용한 팽윤도 측정에서 얻은 결과와 물리적인 면에 대해서는 상당히 많은 연구가 되었으나,<sup>28~33)</sup> 표면처리된 silica와 합성고무와의 상호작용 및 보강효과에 관한 연구는 극히 드물다.

본 연구에서는 diisocyanate기를 작용기로 갖는 methylene diphenyl diisocyanate(이하 MDI라 함)를 사용하여 silica 표면의 산성수산기(-OH)에 반응성이 큰 MDI의 작용기를 도입하고 공용매 tetrahydrofuran(이하 THF라 함) 중에 반응시켜 silica의 표면에 graft하여 표면처리 silica를 제조하였다. 이러한 방법으로 표면처리한 silica들을 SBR에 배합하여 그 보강효과를 비교 검토하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다.

첫째, rheometer를 이용하여 가황특성 및 적정가황시간을 측정하였다.

둘째, 변량 배합한 시료를 적정가교시켜 물리적 성질 즉 경도, 인장강도, 신장율, 인장응력, 인열시험을 비교 검토하였다.

셋째, IR을 이용하여 silica와 MDI의 화학적인 결합상태를 측정하였다.

넷째, 화학처리 silica들과 시판 silica의 형상과 SBR에서 silica의 변량에 따른 분산상태를 scanning electron spectroscopy(이하 SEM이라 함)로 관찰하였다.

다섯째, rheometrics dynamic spectrometer(이하 RDS라 함)를 사용하여 가황계에 따른 동적 특성을 측정하였다.

## 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) TBBS(N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide) : 미국의 Am Cynamid사
- 5) Stearic acid : 국내 천광유지(주), Zinc oxide : 국제화성(주)
- 6) Diethylene glycol(DEG) : 가황 지연방지제
- 7) Sulfur : 고무용 1종
- 8) 기타 시약류 : 공용매 tetrahydrofuran(THF), 촉매 di-n-buthyltin dilaurate(DBTDL), ethanol 등은

시판 특급시약을 그대로 사용

### 2. 실험방법 및 실험 장치

#### 2.1 Silica의 MDI처리<sup>34)</sup>

반응조(1000ml)에 정제된 MDI 100g과 THF 500 ml를 투입하여 1시간 동안 용해시킨 후, 건조된 silica 100g과 정제된 촉매 DBTDL 소량을 각각 투입한 다음 실온에서 2시간 동안 silica 표면에 MDI를 표면흡착시켰다. 이 혼합물의 액상성분을 감압 여과하여 ethanol로 washing하고 다시 감압여과한 후, 젖은 silica를 실온에서 24hr동안 열성시킨 다음 110°C dry oven에서 24시간 동안 건조하고 vacuum oven에서 48hr동안 건조하였다.

반응의 모식도를 1에 나타냈다.

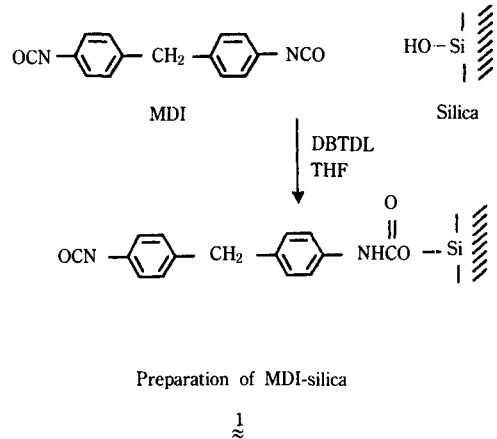


Table 1. Recipe for SBR compounds

Recipe No.	(Unit : phr)									
	U-0	S-1	S-2	S-3	S-4	M-1	M-2	M-3	M-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 <sub>2</sub>	0	15	30	60	120	—	—	—	—	
MDI-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, M : MDI-silica

## 2.2 배합표

본 실험에 적용한 고무 배합은 Table 1과 같이 배합하였다.<sup>35, 36)</sup>

## 2.3 혼련 및 가황<sup>34)</sup>

혼련은 지름 203.2mm, 길이 406.4mm, 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 sheet로 뽑아서 48시간 숙성시킨다. 숙성시킨 고무를 rheometer의 적정가황시간 측정용으로 시험편을 만들어 사용하고 rheometer에서 측정된 적정가황시간에 따라 전기가열식 프레스의 온도를 180°C로 하여 가황하였다.

## 2.4 시험 방법

### 2.4.1 가황특성 시험<sup>37)</sup>

가황특성 시험은 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( $M_{max}$ ), minimum torque( $M_{min}$ ),  $t_{10}$ ,  $t_{90}$ ,  $t_{\Delta 80}$ 를 측정하였다.

### 2.4.2 물리적 특성 시험<sup>38)</sup>

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

속도로 측정하였다.

### 2.4.3 IR을 이용한 화학 결합 측정

IR(JASCO IR Report-100, JAPAN)을 사용하여 화학결합을 확인하였다. 실험실 온도를 20 ± 2°C로 하여 시판 silica와 MDI의 관능기(-N=C=O)와의 화학결합 즉 우레아 결합(-O-C-N-)을 확인하였다.



### 2.4.4 SEM에 의한 형상 관찰

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

### 2.4.5 RDS에 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( $\tan \delta$ ) 값을 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 가황특성

탄성체의 가교결합은 둘 또는 그 이상의 사슬이 서로 접합된 결합을 말하며 사슬(chain)과 접합점(junction)사이의 상호작용은 일반적으로 공유결합이며 이온적 상호작용이나 dipole간의 작용, van der Waals 힘과 같은 가역적이고 물리적인 상호작용 등은 가교결합 효과를 더욱 명백하게 한다. 그물구조처럼 가교결합된 중합체는 적어도 사슬당 둘 이상의 가교결합을 포함하며 다른 사슬과의 이차원적 또는 삼차원적 망상구조를 형성하면서 한다.

본 연구에서는 시판 silica와 MDI로 표면처리가 된 화학처리 silica들을 Table 1에 따라 SBR에 대해 배합한 후 Monsanto사의 rheometer를 이용하여 가황특성을 관찰하였다. rheometer로 측정한 가황곡선(cure curve) 및 가황특성을 Fig. 1, 2와 Table 2에

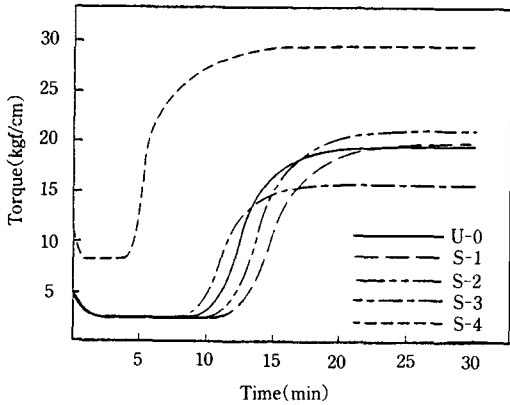


Fig. 1. Cure characteristics for unmodified silica filled SBR compound with curing system, at 160°C.

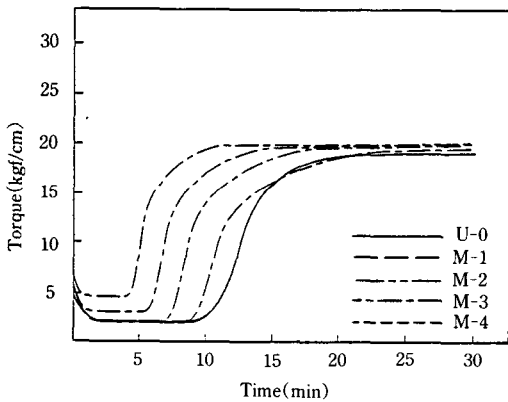


Fig. 2. Cure characteristics for MDI-silica filled SBR compound with curing system, at 160°C.

나타내었다. S계열(이하 시판 silica배합 가황계인 S-1~S-4는 S계열이라 함). M계열(이하 MDI-silica배합 가황계인 M-1~M-4는 M계열이라 함)의 최대 torque 값은 화학처리 silica인 M계열이 배합량의 증가에 따라서 S계열보다 전체적으로 높은 torque값을 나타내었다. 이것은 가황이 진행되는 동안 고무의 가교밀도가 증가하여 경도, 인장강도, 인장응력이 상승한다는 것을 의미하며 최대 torque에서 고무의 가교밀도가 최대인 상태를 나타낸다. Table 2와 Fig.

Table 2. Rheometer cure curve valve

Recipe No.	Cure value	$t_{10}$	$t_{90}$	$t_{\Delta 80}$	$M_{min}$	$M_{max}$
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
M-1		3':80"	18':20"	14':40"	2.0	20.0
M-2		4':30"	18':70"	14':40"	2.5	20.5
M-3		4':85"	19':65"	14':80"	3.0	21.5
M-4		6':95"	22':55"	15':60"	5.0	24.5

1, 2에서 보는 바와 같이 적정가황시간( $t_{90}$ )은 충전제 함량의 증가에 따라 모두 짧게 나타났으며 시판 silica배합 가황계인 S계열이 화학처리 silica배합 가황계인 M계열보다 길게 나타났다. 이것은 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 빨리지는 경향을 보이고 있는데 마찬가지로 충전제 표면의 작용기의 양에 따른 반응 효과가 나타나기 때문이라 생각된다.

Fig. 1, 2에서 S, M계열의 배합물은 모두 평탄 가황형의 가황특성을 보이고 있다.

## 2. 물리적 특성

### 2.1 경도

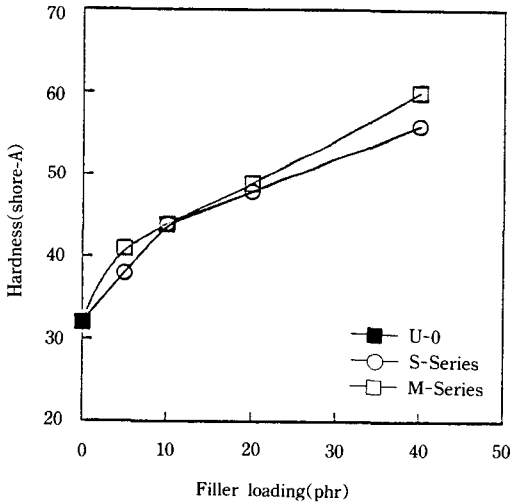
Table 3과 Fig. 3은 시판 silica 및 화학처리 silica들을 배합한 SBR 가황계의 경도를 나타낸 것이다. 화학처리 silica 배합 가황계인 M계열이 시판 silica 배합 가황계인 S계열보다 높은 값을 나타내고 있다. 이는 M계열 가황계가 S계열 가황계보다 가황이 진행되는 동안 고무의 가교밀도가 증가했기 때문이라 생각한다.

**Table 3.** Value of hardness in SBR vulcanizates

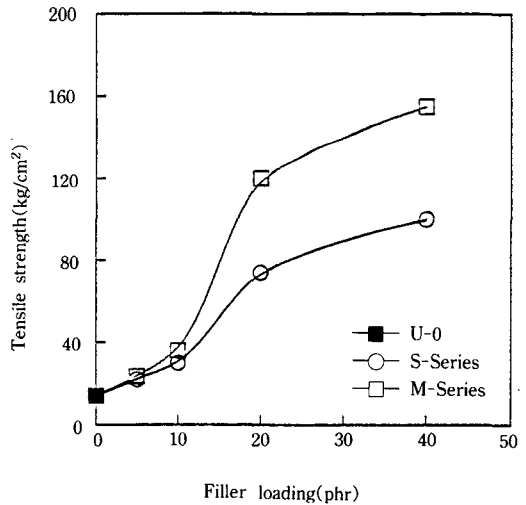
Recipe No.	Cure value	Hardness(Shore-A)
U-0		32
S-1		38
S-2		44
S-3		48
S-4		56
M-1		41
M-2		44
M-3		49
M-4		60

**Table 4.** Physical properties of vulcanizates

Recipe No.	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	100% modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	300% modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	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
M-1	23.5	8.0	14.0	475
M-2	36.0	8.3	15.0	625
M-3	120.0	12.5	22.0	800
M-4	155.0	14.5	25.0	825



**Fig. 3.** Hardness of SBR sulfur vulcanizates.



**Fig. 4.** Tensile strength of SBR sulfur vulcanizates.

## 2.2 인장특성

인장시험은 가황고무의 물성을 평가하는 기초로서 미가황 배합물의 최적 가황조건 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 silica 및 MDI-silica를 SBR에 변량배합한 가황고무의 인장강도를 시험한 결과로서 silica

함량에 따라 인장강도는 모두 증가하였다. MDI-silica배합 가황계인 M계열이 시판 silica배합 가황계인 S계열보다 20phr에서 현저하게 높은 값을 나타냈으며 그 다음이 S계열로 나타났다. 이는 silica표면의 산성 수산기와 고활성인 MDI의 isocyanate기와의 강한 우레아결합으로 인한 결과 때문이라 생각한다.

Fig. 5, 6, 7에서는 시판 silica 및 MDI-silica를 SBR에 배합한 가황고무의 100%, 300% modulus와 신장율을 나타내고 있다. Fig. 5는 화학처리 silica들과 시판 silica 배합량의 증가에 따른 SBR 가황계의 100% modulus로서 MDI-silica배합 가황계인 M계열

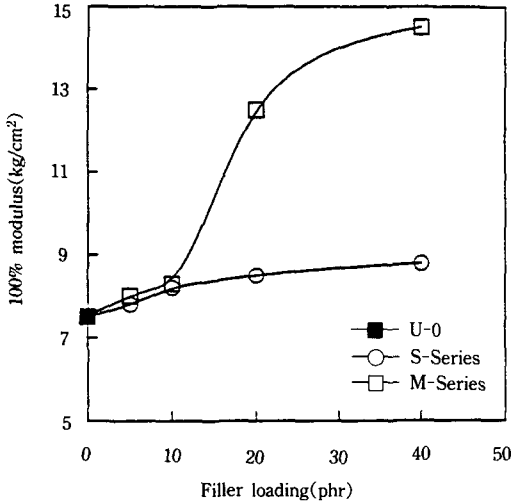


Fig. 5. 100% Modulus of SBR sulfur vulcanizates.

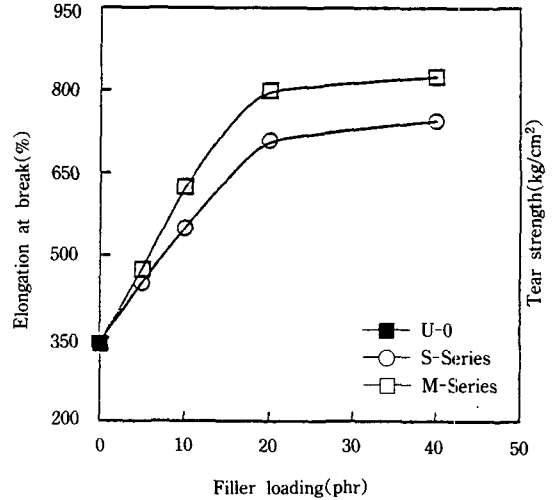


Fig. 7. Elongation at break of SBR sulfur vulcanizates.

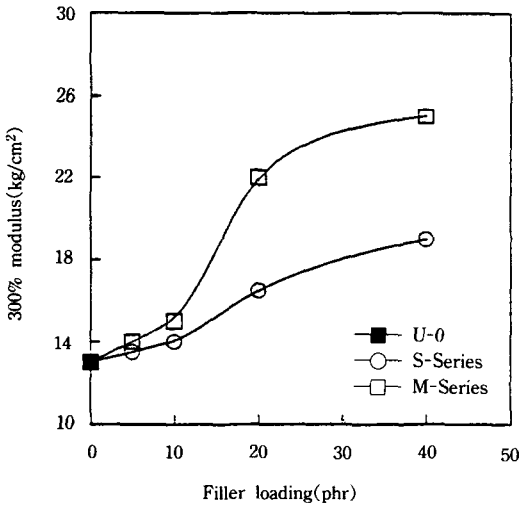


Fig. 6. 300% Modulus of SBR sulfur vulcanizates.

이 배합량의 증가에 따라 S계열보다 높은 인장응력 값을 보이고 있다. Fig. 6은 300% modulus로서 M계열이 S계열보다 약간 높은 인장응력을 나타내고 있다. Fig. 7은 신장율로서 M계열이 배합량의 증가에 따라 S계열보다 훨씬 높은 신장율을 나타내고 있다.

### 2.3 인열강도<sup>39)</sup>

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 배합한 SBR 가황계의 인열강도 결과를 Table 5와 Fig. 8에

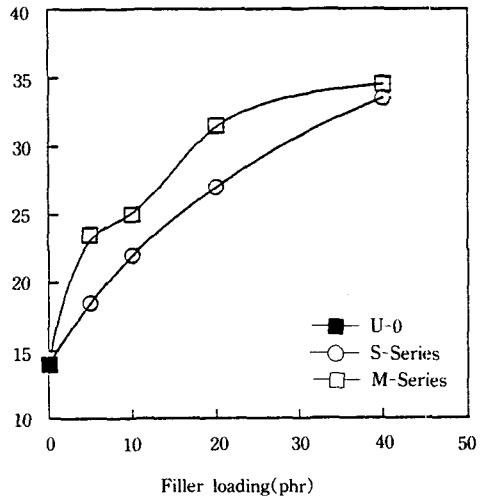


Fig. 8. Tear strength of SBR sulfur vulcanizates.

Table 5. Tear strength of SBR sulfur vulcanizates

Recipe No.	Test item	Tear strength(kg/cm <sup>2</sup> )
U-0		14.0
S-1		18.5
S-2		22.0
S-3		27.0
S-4		33.5
M-1		23.5
M-2		25.0
M-3		31.5
M-4		34.5

나타내었다.

Table 5와 Fig. 8에서 보는 바와 같이 MDI-silica 배합 가황제인 M계열이 시판 silica배합 가황제인 S계열보다 높은 값을 나타내고 있다. 또한 silica배합량의 증가에 따라서 모두 균일한 상승곡선을 보여주고 있는데, 이는 충전제의 함량에 따라 SBR 가황제의 인열강도가 증가되고 있음을 보여준다.

### 3. 합성물의 IR분석

시판 silica와 화학처리 silica들을 IR로 측정한 것을 Fig. 9, 10에 나타내었다.

Fig. 9는 시판 silica의 IR spectra로서 wavenumber 820~800cm<sup>-1</sup>에서 silica의 관능기(-Si-OH)와 1640 cm<sup>-1</sup>에서 silica 결정체의 수분 peak를 볼 수 있었고,

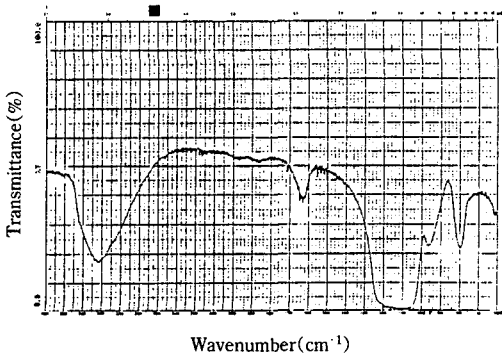


Fig. 9. FT-IR spectra of unmodified silica.

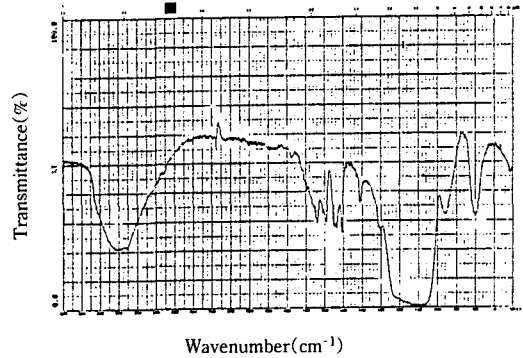


Fig. 10. FT-IR spectra of MDI-silica.

1200~1100cm<sup>-1</sup>에서 용매 THF의 peak를 볼 수 있었다.

Fig. 10은 MDI처리 silica의 IR spectra로서 2280~2260cm<sup>-1</sup>에서 MDI의 free NCO(-N=C=O)의 peak와 1560~1530cm<sup>-1</sup>에서 MDI의 isocyanate와 silica의 관능기(-Si-OH)간의 반응으로 형성되는 urea결합(-O-C-CN-)의 특성 peak를 확인할 수 있었다.



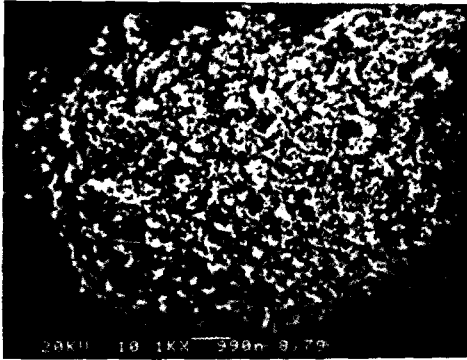
었다. 이를 통하여 silica표면과 MDI간의 화학결합이 이루어졌다고 생각할 수 있었다.

### 4. 표면 특성

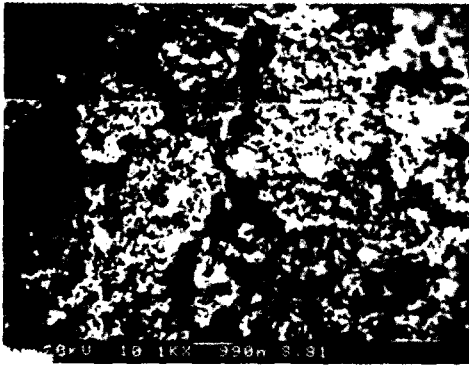
Fig. 11(a, b)에서는 시판 silica와 화학처리 silica들의 형상을 비교하기 위하여 SEM으로 관찰한 것을 나타내었으며, Fig. 12, 13에서는 가황고무 중에서 silica의 분산상태와 결합상태를 관찰하기 위하여 silica배합 SBR 가황제에 파단면을 SEM으로 관찰한 것을 나타내었다.

Fig. 11로 부터 silica 표면의 산성수산기에 표면 흡착된 MDI-silica의 형상을 SEM으로 관찰할 수가 있었다. 또한 Fig. 12, 13에서는 시판 silica와 화학처리 silica들을 변량배합한 SBR가황제의 분산상태와 결합을 나타내었으며 모두 균일한 분산상태를 나타내었다. Fig. 13에서 오목하게 들어간 부분은 silica의 산성수산기와 MDI의 isocyanate기와의 urea결합으로





(a) Unmodified silica



(b) MDI-silica

Fig. 11. SEM photographs of silica.

인한 강한 인력때문일 것으로 예측되며, 모두 균일한 분산상태를 나타내는데 이는 시판 silica의 높은 비표면적으로 인한 영향과 고효율성인 MDI를 사용하여 SBR고무와 충전제간의 상용성을 개선시켰기 때문이라 생각된다.

### 5. 동적 점탄성

진동흡수 용도 등의 산업분야에 광범위하게 응용되고 있는 재료중의 하나가 damping 재료이다. 소음과 진동은 산업이 발전함에 따라 필연적으로 발생하는 산업 공해로서 사회문제로 크게 부각되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근 많은 고분자 재료가 이들의 점탄성 특성을 이용하여 산업용 방진

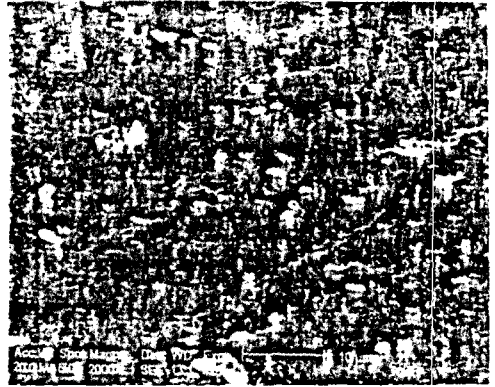


Fig. 12. SEM photographs of unmodified silica filled SBR compounds.

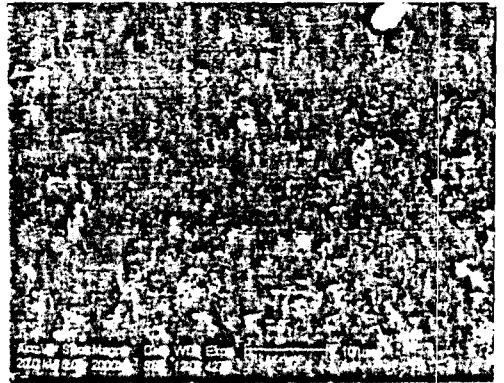


Fig. 13. SEM photographs of MDI-silica filled SBR compounds.

재료나 방음재료로 사용되고 있으며, 고무 탄성체 재료가 지니고 있는 damping 특성은 방진 재료로서 적합하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

방진재료로서 고무가황체가 사용 불가능하게 되는 여러가지 원인 중의 하나는 수없이 반복되는 기계적인 변형에 의한 피로현상이다.

고무의 탄성은 온도와 시간에 따라 변화하고 응력과 변형이 비례하지 않는 비선형적인 점탄성임을 의미하며 고무에 적용되는 동적특성이란 파괴를 수반하지 않는 주기적인 변형이 가황체에 미치는 피로특성이

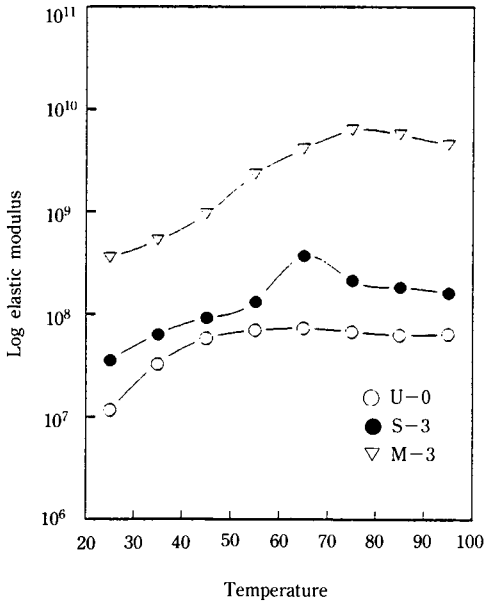


Fig. 14. Elastic modulus( $G'$ ) of SBR sulfur vulcanizates.

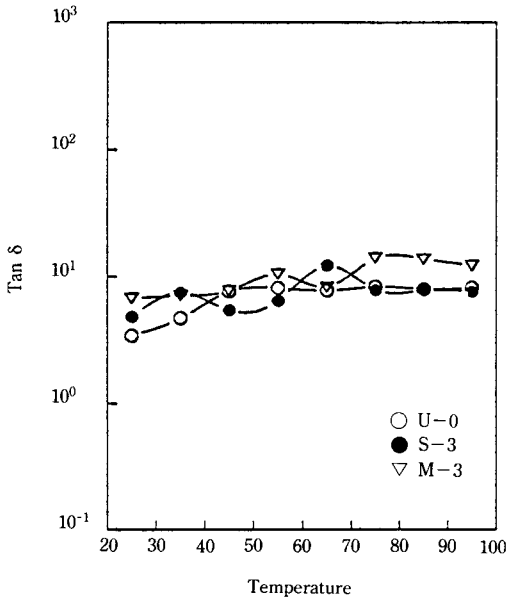


Fig. 15. Tan  $\delta$  of SBR sulfur vulcanizates.

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

Recipe No.	U-0	S-3	M-3
$G'$ max (dyne/cm <sup>3</sup> )	$7.314 \times 10^7$	$3.741 \times 10^8$	$6.291 \times 10^9$
$G'$ min (dyne/cm <sup>3</sup> )	$1.160 \times 10^7$	$3.529 \times 10^7$	$2.243 \times 10^8$
tan $\delta$ max	8.378	9.314	14.121
tan $\delta$ min	3.433	4.805	6.717

라고 할 수 있다. Modulus는 stress를 strain으로 나눈 비로서 복합 modulus  $G^*$ 는 실수부와 허수부로 실현되며 실수부에 해당하는 탄성 modulus  $G'$ 와 허수부에 해당하는 점성 modulus  $G''$ 의 합이라고 정의할 수 있다.

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

(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%, 주기를 1Hz로 하고 시험온도 범위를 0~100°C로 하여 SBR 배합 충전제의 종류를 달리함으로써 동적성질인 복합 modulus( $G^*$ ), 탄성 modulus( $G'$ ), 점성 modulus( $G''$ )의 값을 구하여 그 결과를 Table 9에 나타내었으며 curve를 Fig. 14, 15에 나타내었다.

Table 6과 Fig. 14에서 SBR고무 배합물에 대한 탄성 modulus  $G'$ 값을 비교해 보면 MDI-silica 배합 가황제인 M계열( $6.291 \times 10^9$ )이 가장 크게 나타났다. 온도가 증가함에 따라  $G'$ 값도 조금씩 증가하였고 60°C~70°C 부근에서부터는 일정하게 나타났다. SBR 가황제에서 M계열의  $G'$ 이 S계열보다 높은 값을 나타내는 이유는 충전제와 고무분자에서 생성되는

bound rubber량에 따른다고 생각되며, bound rubber의 생성량이 많은 고무가황체는 상대적으로 G'가 높게 나타났다.

Fig. 15는 SBR가황체에 따른  $\tan \delta$  즉 damping 계수로 MDI-silica 배합 가황체인 M계열이 damping 재료로서 가장 우수하게 나타났으며 시판 silica 배합 가황체인 S계열이 적당하지 않게 나타났다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 SBR 탄성체에 대한 무기질 충전제 silica의 보강성을 향상시킬 목적으로 시판 silica에 MDI를 표면처리하여 얻어진 가황체와 시판 silica를 SBR에 변량 배합하여 가황특성, 물리적특성, SEM을 이용한 형상과 분산상태, IR을 이용한 화학적 결합 여부, RDS에 의한 동적특성을 비교 검토하였으며 결론은 다음과 같다.

1. Rheometer에 나타난 가황특성 scorch time ( $t_{10}$ ), 적정 가황시간( $t_{90}$ )은 시판 silica 배합 가황체인 S계열이 가장 빠르게 나타났다. 최저, 최고 torque는 시판 silica 배합 가황체인 S계열이 MDI-silica 배합 가황체인 M계열보다 높게 나타났다.

2. 인장특성에 있어서 경도는 MDI-silica 배합 가황체인 M계열이 시판 silica 배합 가황체인 S계열보다 높은 값을 보이고 있으며 인장강도, 100%, 300% 인장응력, 신장을 모두 MDI-silica 배합 가황체인 M계열이 시판 silica 배합 가황체인 S계열 보다 높게 나타났다. 또한 인열강도도 MDI-silica 배합 가황체인 M계열이 시판 silica 배합 가황체인 S계열보다 높은 값을 나타냈다.

3. IR을 이용하여 시판 silica와 MDI와의 화학적 결합인 우레아결합을 확인하였다.

4. SEM으로 시판 silica와 화학처리 silica들의 형상과 분산상태를 관찰할 수 있으며 분산은 모두 균 일하였다.

5. 동적특성에 있어서 탄성 modulus G'값은 MDI-

silica 배합 가황체인 M계열이 시판 silica 배합 가황체인 S계열보다 높게 나타났으며,  $\tan \delta$  즉 damping계수는 MDI-silica 배합 가황체인 M계열이 시판 silica 배합 가황체인 S계열보다 높게 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. 김기주, 김종석, 안병국, 서수교, 장영재, 강경호, 한국고무학회지, **24**, 276 (1989).
2. 허동섭, 홍청석, 최재운, 한국고무학회지, **20**, 13 (1985).
3. 한국고무학회편, 기초고무기술, p110 (1983).
4. 한국고무학회편, 기초고무기술, p127 (1983).
5. Raymond E. Carraher, Polymer Chemistry 2nd. Dekker, p431 (1988).
6. K. E. Polmanter, U. S. Pat. 2,927,907, March (1960).
7. F. A. Smith, Brit. Pat. 2,975,708, Nov. 18 (1964).
8. S. Nitzche and M. Wich, Chem. Abstr., **61**, 3285 (1964).
9. Dow Corning, Fr. Pat. 1,359,396, April 24 (1964).
10. L. B. Burner, U. S. Pat. 3,007,456, Feb. (1963).
11. H. Ray and J. Yamada, Bull. of the Chem. Soc. of Japan, **45**, 1540 (1972).
12. H. Rai and J. Yamada, *ibid*, **46**, 3555 (1973).
13. H. Rai and J. Yamada, *ibid*, **48**, 1621 (1975).
14. 長谷川, 石澤, 自木, 日本ゴム協會誌, **27**, 299 (1954); **31**, 969 (1958).
15. 古川, 山下, 伊藤, *ibid*, **30**, 665 (1958).
16. 古川, 山下, 小谷, 福田, *ibid*, **34**, 928 (1961).
17. E. M. Dannenberg, Rubber Chem. Technol., **55**, 8601 (1982).
18. 日本ゴム協會誌, ゴム技術의 基礎, **34**, 441 (1962).
19. シリカ工業(株)編, "Nipsi Technical Report" No. 1, 東京 (1984).

20. G. Kraus, *Rubber Chemistry and Technology*, **38**, 1070 (1965).
21. A. F. Blanchard, *Rubber J.*, **153**(2), 44 (1971) ; **153**(3/4), 25 (1971).
22. M. W. Ranney, K. J. Sollman, and R. J. Pickwell, *Rubber Chemistry and Technology*, **45**, 1166 (1972).
23. B. Sarille and A. A. Watson, *Rubber and Technology*, **40**, 100 (1967).
24. L. R. G. Trelonr, *Rubber Chemistry and Technology*, **47**, 625 (1974).
25. L. A. Wood, *Rubber Chemistry and Technology*, **53**, 116 (1980).
26. M. a. Llorente and J. E. Mark, *Rubber Chem. and Technol.*, **53**, 988 (1980).
27. A. I. Medalia, *Rubber Chem. and Technol.*, **54**, 437 (1981).
28. 山崎仁士, 板谷克彦, 草野文人, 兒玉總治, *日本ゴム協會誌*, **45**, 960 (1980).
29. A. Voet, J. C. Morawski and J. B. Donnet, *Rubber Chemistry and Technology*, 342 (1977).
30. A. K. Bhowmick and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 960 (1980).
31. P. K. Pal, A. K. Bhowmick, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 23 (1982).
32. S. K. Chakraborty and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 990 (1982).
33. P. K. Pal and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1370 (1982).
34. 박건록, 유종선, 최세영, *한국고무학회지*, **29**, 20 (1994).
35. ASTM-D3185, Evaluation of SBR(Styrene-Butadiene Rubber) Including Mixtures With Oil.
36. ASTM-D3186, Evaluation of SBR(Styrene-Butadiene Rubber) Including Mixtures With Carbon Black or Carbon Black and Oil.
37. 박건록, 유종선, 최세영, *한국고무학회지*, **29**, 21 (1994).
38. KS M 6518, 가황고무 물리시험방법.
39. 박근식, 최세영, *한국고무학회지*, **29**, 117 (1994).