



## 아크릴로니트릴이 극성기로 도입된 유화중합 SBR/실리카 컴파운드의 기계적 물성

김동원 · 서병호 · 김희정\* · 백현종\* · 강종원\*\* · 김원호†

부산대학교 화학공학과, \*부산대학교 고분자공학과, \*\*금호석유화학 울산공장  
접수일 (2011년 12월 29일), 수정일 (2012년 1월 26일), 게재확정일 (2012년 1월 26일)

### Mechanical Properties of Acrylonitrile Functionalized Emulsion SBR/silica Compounds

Dongwon Kim, Byeong-ho Seo, Heejeong Kim\*,  
Hyun-jong Paik\*, Jongwon Kang\*\*, Wonho Kim†

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, San 30 Jangjeon-Dong,  
Gumjung-Gu, Busan 609-735, Korea

\*Department of Polymer Engineering and Science, Pusan National University,  
San 30 Jangjeon-Dong, Gumjung-Gu, Busan 609-735, Korea

\*\*Ulsan Plant, Kumho Petrochemical, Nam-Gu, Ulsan 680-180, Korea

(Received December 29, 2011, Revised January 26, 2012, Accepted January 26, 2012)

**요약** : 본 연구에서는 polar 한 silica 와 non-polar 한 고무사이의 친화력을 증대시키기 위하여 SBR 분자 주쇄에 acrylonitrile 을 도입시킨 acrylonitrile functionalized emulsion SBR 의 물성에 관하여 연구하였다. Acrylonitrile 의 nitrile group 은 silica 표면의 silanol group 과 H-bond 를 형성할 수 있으므로 polar 한 silica 표면에 흡착되는 가교촉진제를 줄이고 가황반응을 촉진시키는 것으로 판단된다. SBR 및 AN-SBR 에 PEG 를 적용한 컴파운드의 경우 PEG 와 silica 표면의 silanol group 과의 상용성이 높아 가교촉진제가 polar 한 silica 표면에 흡착됨을 줄여 가교시간이 단축된 것으로 판단된다. 기계적 물성에서 AN-SBR 컴파운드는 SBR 1721 컴파운드 대비 100%, 300% 에서 높은 모듈러스 값을 나타내었다. 이러한 결과는 AN-SBR 의 높은 분자량 및 nitrile group 의 도입에 따른 가교도의 상승에 의한 결과로 판단된다. 동적점탄특성 결과에서 AN-SBR 컴파운드는 SBR 1721 컴파운드 대비 60 °C 에서 낮은  $\tan \delta$  값을 나타내었으며, 이는 nitrile group 과 silica 사이의 친화력에 따른 filler-rubber interaction 의 향상에 의해 반복변형에 의한 energy dissipation 이 낮은 것으로 판단된다.

**ABSTRACT** : Acrylonitrile was introduced in the emulsion SBR to increase compatibility between silica and rubber. AN-SBR/silica compounds showed faster vulcanization time and higher delta torque values than SBR 1721/silica compounds because interaction between nitrile group of AN-SBR and silanol group on the silica surface could make hydrogen bond that prevented adsorption of the accelerator on the silica surface, which improved the vulcanization reaction efficiency and enhanced the degree of crosslinking. AN-SBR/silica compound showed higher values in minimum torque than SBR 1721/silica compound during the vulcanization because AN-SBR has higher molecular weight than SBR 1721 in the raw material. When PEG was added to the SBR 1721 and AN-SBR compounds, vulcanization time was faster than SBR 1721 and AN-SBR compounds without PEG because PEG has a large number of ether linkages which show high compatibility with silanol group on the silica surface that prevented the adsorption of the accelerator and the ingredients on the silica surface, which improved the vulcanization reaction efficiency.

In the mechanical properties, AN-SBR compounds showed higher modulus values at 100%, 300% than SBR 1721 compounds because interaction between nitrile group of AN-SBR and silanol group on the silica surface enhanced the degree of crosslinking. In the dynamic properties, AN-SBR compounds showed lower  $\tan \delta$  values at 0 °C than SBR 1721 compounds in accordance with the  $T_g$  values. AN-SBR compounds showed lower  $\tan \delta$  values at 60 °C than SBR 1721 compounds because interaction between acrylonitrile and silica caused strong filler-rubber interaction that induced low energy dissipation by the filler-filler interaction.

**Keywords** : acrylonitrile, emulsion SBR, polyethylene glycol, bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide,  $\tan \delta$

† 대표저자 E-mail: whkim@pnu.edu

## I. 서 론

최근 고유가와 지구 온난화의 영향으로 전세계적으로 환경 규제 정책이 강화되고 있다. 유럽의 타이어시장의 경우 2012년부터 CO<sub>2</sub> 배출 제한 및 회전 저항에 대한 규제와 관련하여 성능에 따른 labeling 을 의무화하는 법안이 최근에 통과되어 환경보호 차원뿐만 아니라 기술 차별화에 의한 보이지 않는 무역시장 보호정책과 맞물려 있으며, 각국에서는 그 규제를 더욱 강화시키고 있다. 따라서, 차량의 연비효율성을 향상시키기 위해서는 자동차 연료소비의 15% 이상을 차지하는 타이어의 rolling resistance 저감이 요구되며, 이와 함께 rolling resistance 와 trade off 관계에 있는 wet traction 에 대한 규제를 추가하여 연비개선에 따른 타이어의 타 기능의 저하를 막으려는 요구가 이루어지고 있다.<sup>1</sup> 이에 구름 저항 (rolling resistance), 제동성 (wet traction), 내 마모성능 (abrasion resistance) 을 동시에 향상시킬 수 있는 타이어 트레드 고무에 대한 연구가 필요하다.<sup>2</sup>

타이어 트레드에 사용되는 고무 원료로는 natural rubber (NR), styrene-butadiene rubber (SBR), butadiene rubber (BR) 가 주로 사용되고 있으며, 특히 SBR 은 천연고무의 대체용으로 개발되어 현재 가장 많이 생산 및 소비되는 합성고무이다. 일반적으로 생산되는 SBR 합성고무는 스타이렌-부타디엔의 랜덤공중합체로, 유화중합에 의해 합성된 유화중합 스타이렌-부타디엔 고무 (ESBR) 및 음이온 리빙중합에 의해 합성된 용액중합 스타이렌-부타디엔 고무 (SSBR) 로 크게 분류된다. ESBR 의 경우 연간 500만 톤 이상이 타이어 소재로 소비되고 있고, 50 °C 이상의 온도에서 유화중합으로 합성된 hot ESBR 과 10 °C 이하에서 유화중합으로 합성된 cold ESBR 두 종류가 쓰이고 있다. Cold ESBR 의 경우 합성과정에서 겔 형성이 없으며, 충전제와 친화성이 우수하다.

친환경 저 연비 타이어를 만들기 위해서 실리카를 카본블랙의 대체 보강제로 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔으며,<sup>3</sup> 실제 실리카로 충전제의 일부를 대체한 경우 내 cutting/chipping 특성 및 인열저항 등이 현저히 좋아지며 발열, wet traction, rolling resistance 및 내마모성 역시 개선되는 것으로 보고되고 있다.<sup>4,6</sup> 따라서, 향후 개발될 타이어의 경우 카본블랙을 보강제로 사용할 때 보다 연비 및 노면 접착력이 좋은 실리카 타이어로 대체함으로써 연료효율성 증대와 이산화탄소 배출억제를 도모할 수 있는 실리카 타이어가 타이어 시장을 주도하게 될 것이다. 그러나 실리카의 표면에는 상당량의 수산기가 노출되어 있어, 표면의 silanol group (Si-OH) 과 가황 촉진제 사이에 화학적 치환반응 또는 수소결합에 의해 촉진제 일부가 가황 반응에 참여하지 못하게 된다.<sup>7</sup> 이와 같은 실리카 표면의 물리적, 화학적 성질로 인해 고무에 실리카를 배합할 경우 실리카의 양이 많을수록 또는 표면적이 클수록 촉진제의 양을 증가시켜야 할 필요성이 있다.<sup>8</sup> 또한, 실리카를 배합한

고무제품에서는 외부에서 힘이 가해질 때 실리카간의 내부친화력으로 인해 외력에 저항하려는 성향이 커서 그 반작용에 의한 에너지 발생으로 발열이 커지는 것으로 알려져 있다.<sup>9</sup> 따라서, filler-filler 간 상호작용이 강하며 친수성을 띠고 있는 실리카 입자와 소수성인 고무 매트릭스 사이에는 낮은 상용성 때문에 충전제로서 실리카를 단독으로 사용하여 고무와 배합하면 좋은 물성을 기대하기 힘들기 때문에 silane coupling agent 를 사용하여 고무 컴파운드의 물성을 향상시키게 된다.<sup>10</sup> 실리카와 폴리머간의 친화성을 높이는 방법으로 SSBR 을 많이 사용하고 있다. 그러나, SSBR 은 구조적으로 주 사슬의 말단부에만 극성기가 존재하고, 용액 중합의 제조 공정상 ESBR 에 비하여 생산성이 떨어진다. 또한 휘발성 유기 화합물 (volatile organic compound; VOC) 의 사용으로 환경오염 문제가 발생할 수 있다.<sup>11</sup> 그리고 ESBR 에 비하여 고가이기 때문에 범용 타이어로 적용하기가 어렵다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해서 기존의 유화중합 SBR 사슬 내에 실리카 친화성을 가지는 극성 단량체를 주 사슬 전체에 고르게 도입된 random한 형태의 3원 공중합 구조체인 functionalized emulsion styrene-butadiene rubber (F-ESBR) 에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>12</sup> 그리고 F-ESBR 은 SSBR 대비 내마모성능 및 rolling resistance 에서 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>12</sup> F-ESBR 내부의 극성기 함량을 높이는 데 어려움이 있어 극성 단량체의 선택에는 제약이 많다. 따라서 랜덤 공중합체를 만들기 위해 styrene 및 butadiene 단량체의 반응속도와 유사하며 실리카와의 혼합성이 우수할 것으로 예상되는 HPMA (hydroxypropylmethacrylate), GMA (glycidylmethacrylate), DEAEMA (diethylaminoethylmethacrylate), HPMAA (hydroxypropylmethacrylamide), AN (acrylonitrile), bis (2-hydroxypropyl) itaconate 등의 극성 단량체들을 이용하여 실리카 친화형 F-ESBR 구조를 합성하는 연구가 진행되고 있으며, 특히 hydroxylated methacrylates 및 acrylonitrile 은 실리카와 친화력을 갖는 F-ESBR 을 만드는데 있어 적합한 극성기로 알려져 있다.<sup>13,14</sup>

본 연구에서는 실리카와 고무의 결합력을 증대시키기 위하여 acrylonitrile 극성 단량체를 ESBR 주 사슬 전체에 고르게 분포시켜 제조된 acrylonitrile functionalized emulsion SBR (AN-SBR) 에 분산제인 PEG (polyethylene glycol) 및 실란커플링제인 TESPT 의 적용에 따른 물성효과를 알아보기 위하여 silica 가 적용된 컴파운드의 가황특성 및 기계적 물성, 팽윤도, 결합고무, 동적점탄특성 등에 대하여 연구하였다.

## II. 실 험

### 1. 재 료

본 실험에서는 합성고무 중 일반적으로 타이어 트레드용으로 사용되고 있는 SBR 1721 (㈜금호석유화학, styrene 함량,

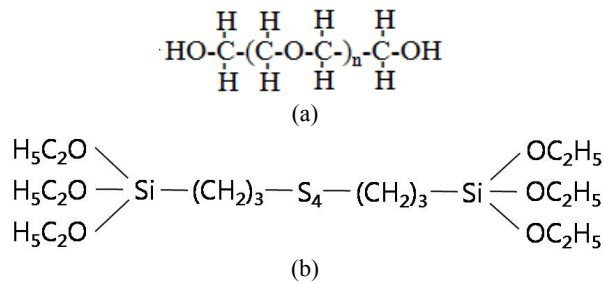


Figure 1. Chemical Structure of (a) PEG and (b) TESPT.

40%, 아로마틱오일 함량; 37.5 phr)과 극성 monomer 인 acrylonitrile 이 도입된 AN-SBR (주금호석유화학, styrene 함량; 35%)을 사용하였다.

보강제로는 입자경이 15~20 nm 이고 비표면적이 150~180 m<sup>2</sup>/g (BET)인 실리카 (Zeosil-175, Rhodia<sup>®</sup>)를 사용하였다. 그리고 극성을 띄는 실리카와 비극성 고무 매트릭스간의 친화력을 부여하기 위하여 실란 커플링제인 bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfide (TESPT, Si-69) 를 사용하였으며, 실리카 분산제로 polyethyleneglycol (PEG-4000)을 사용하였고, 화학 구조식은 Figure 1 에 나타내었다. 기타 첨가제로는 산화아연 (ZnO), 스테아르산 (stearic acid, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH), 산화방지제 (BHT; 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol), 연화제 (A-2; aromatic oil)를 사용하였고, 가교 반응을 시키기 위하여 일반 고무용황 (sulfur)을 사용하였으며, 가황촉진제는 N-tert butyl-2-benzothiazole sulphenamide (TBBS) 및 염기성 촉진제인 di-phenyl guanidine (DPG) 를 사용하였다.

## 2. 시편제조

AN-SBR (oil extended; 20 phr) 컴파운드 시 SBR 1721 (oil

Table 1. Experimental Formulation of the A1~A8 SBR Compounds (Amount; phr)

Materials	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
SBR1721	100	-	100	-	100	-	100	-
AN-SBR	-	100	-	100	-	100	-	100
Silica (zeosil-175)					30			
A#2 OIL					37.5			
Si-69	-	-	-	-	4.8	4.8	4.8	4.8
PEG	-	-	2	2	-	-	2	2
Zinc Oxide					3			
Stearic Acid					1			
BHT					1			
Sulfur					2.2			
DPG					0.8			
TBBS					1.5			

extended; 37.5 phr)과 같은 조건으로 평가하기 위하여 aromatic oil 17.5 phr 을 추가로 적용하여 컴파운드 하였다. 컴파운드는 Table 1 의 formulation 에 따라 밀폐식 혼합기인 kneader 를 이용하여 제조하였다. 혼합 조건은 혼합기 내부 용량의 75% 를 적정 충전율로 설정하고 전열 온도를 125 °C 로 하여 내부 혼합 온도가 145~150 °C 로 유지가 되도록 설정 하였다. 그리고 kneader 의 로터 속도는 25 rpm으로 설정하여 고무, 충전제, 약품 순으로 투입하였으며, 총 8분간 혼합하였다. 1차 혼련 이후 컴파운드 마지막 단계인 2 차 혼련에서는 8인치 two-roll mill (rotor speed ratio; 1:1.4)에서 sulfur와 accelerator 를 투입 후 3 분간 혼합하여 가교제 및 촉진제의 분산효율을 증가시켰다.

## 3. 실험 방법

### 3.1 적외선 분광 분석

Jasco 사 (Japan)의 FTIR-620을 사용하였으며, ATR (attenuated total reflectance) 법을 이용하여 IR spectra 를 획득하였다. 실험 방법은 raw material 을 sampling 하여 IR 의 prism 위에 적정량을 올려놓고 micrometer 로 고정 후 4000~650 cm<sup>-1</sup> 의 영역을 측정하였다.

### 3.2 유리전이온도 측정

SBR 1721 과 AN-SBR 의 유리전이온도 (glass transition temperature, T<sub>g</sub>) 를 측정하기 위하여 DSC (Q100, TA Instrument) 를 이용하였다. 시료의 무게는 0.1 mg 범위까지 측정하였고, 팬의 바닥이 평평한지 확인 후 집계를 이용하여 시료를 알루미늄 팬에 넣고 커버를 덮어 cramping press를 이용하여 encapsulating 하였다. 이것을 sample side에 넣고 reference side에도 같은 재질의 동일한 용량의 sample pan을 시료만 넣지 않고 동일한 방법으로 처리하여 실험을 진행하였다.

분석 조건은 온도를 높이기 전 -90 °C 에서 5 분간 helium gas 를 순환시키고 시료에 남아 있는 열적 기록 사항을 제거하기 위해 20 °C/min의 속도로 20 °C까지 승온 시킨 후 2분간 유지하였다. 그리고 -90 °C까지 50 °C/min 의 속도로 강온 시켜 5 분간 온도를 유지한 후 20 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온 하여 half specific heat capacity (Cp) extrapolated method로 T<sub>g</sub> 를 구하였다.

### 3.3 가교특성 측정 (Oscillating Disk Rheometer; ODR)

Two roll mill에서 2차 혼련을 거쳐 제조된 최종 컴파운드는 rheometer (MYUNG-JI Tech, Model; ODR-2000, Korea)를 이용하여 진동각도 ±1°, 160 °C 의 온도 조건에서 가류시간에 따른 미가황 고무시편의 토크 값을 30분간 측정하여 최저, 최대 토크 값을 구하고, 적정 가황시간 (t<sub>90</sub>)을 결정하여 160 °C의 유압 고온 프레스에서 적정 가황시간 동안 가압하여 가황물을 제조

하였다.

### 3.4 팽윤도 (swelling ratio) 측정

가황이 완료된 컴파운드의 가교된 정도를 예측하기 위하여 팽윤도를 측정하였다. 실험 방법은 ASTM D471의 규격에 따라 길이 25.0 mm × 너비 5.0 mm × 두께 2.0 ± 0.1 mm의 시편을 약 2 mg에 가깝게 제작하여 toluene 용액에 침지시켜 30 °C의 온도 분위기에서 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24 시간 동안 침지시킨 후 각 시험 시간 별 시료의 무게를 측정하였다. 그리고 측정된 시료의 무게를 이용하여 아래의 식 (1)로부터 팽윤도 (%)를 계산하였다.

$$Q(\%) = \frac{(W_1 - W_0)/d_2}{W_0/d_1} \times 100 \quad (1)$$

$Q$  : 팽윤도(%)

$W_0$  : 팽윤 전의 시료무게

$W_1$  : 팽윤 후의 시료무게

$d_1$  : SBR의 밀도(0.94 g/ml)

$d_2$  : Toluene의 밀도(0.87 g/ml)

### 3.5 결합고무 함량

고분자와 충진제의 상호작용 또는 충진제 활성화도를 평가하기 위해 결합고무 양을 비교하였다. 결합고무 양은 충진제와 고무를 혼합한 미가황 컴파운드를 용매를 사용하여 용해할 경우 용해되지 않고 충진제 표면에 결합된 고무 양으로 결정된다. 결합고무의 측정은 철망 (50 mesh)에 미가황 고무 컴파운드 0.2 g을 넣고, 200 ml 용매 (toluene)가 들어있는 시험관에 침적시킨 후 7 일 동안 실온 (30 °C)에서 침지시킨다. 이 후 아세톤으로 세척한 후, 오븐을 이용하여 105 °C 온도 조건에서 24 시간 건조시켜 무게를 측정하고, 아래의 식 (2)를 이용하여 결합고무 함량 (%)을 측정한다.

$$R_B(\%) = \frac{[W_{fg} - W_t][m_f/(m_f - m_r)]}{W_t[m_r/(m_f + m_r)]} \times 100 \quad (2)$$

$R_B(\%)$  : The bound rubber content

$W_{fg}$  : The weight of the filler and gel (dried sample after immersion)

$W_t$  : The weight of the sample before immersion

$m_f$  : The weight fraction of the filler in the compound

$m_r$  : The weight fraction of rubber in the compound

### 3.6 경도

제조된 가황물의 경도 (hardness)를 측정하기 위하여 ASTM D2240에 따라 Durometer hardness (JIS A, Shore type)를 이용하

였다. 가황된 시료의 두께는 최소 6 mm로 제작하여 바늘이 시험편의 측정 면에서 수직이 되도록 하고 약 2 kg (19.6 N)의 하중으로 시험편의 중심에서 3회 측정 후 평균값을 구하였다.

### 3.7. 기계적 물성

가황물의 기계적 물성을 측정하기 위하여 ASTM D412에 따라 dumbbell형 시편 (100 mm × 25 mm × 2 mm, gauge length; 20 mm, gauge width; 5 mm)을 제작하였다. 평가는 UTM (Universal Testing Machine, KSU-05M-C, KOREA)을 이용하였으며 5000 N의 load cell과 500 mm/min의 crosshead 속도를 적용하였다. 측정 결과는 100%와 300% 모듈러스 (modulus), 인장강도 (tensile strength), 신장률 (elongation)로 나타내었다.

### 3.8 점탄성 특성

SBR 1721과 AN-SBR 컴파운드의  $T_g$  (glass transition temperature) 및 동적 점탄 특성 (저장 탄성률  $E'$ , 손실 탄성률  $E''$ ,  $\tan \delta$ ) 값을 측정하기 위하여 DMTA (dynamic mechanical thermal analyzer, GABO, Germany)를 사용하였다. 평가 조건은 진폭 30  $\mu$ m, 진동수 (frequency) 10 Hz, tension mode, 승온 속도 3 °C/min의 조건으로 -100 °C부터 80 °C의 온도범위에서 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 적외선 분광법을 이용한 AN-SBR 특성평가

중합된 AN-SBR에 존재하는 acrylonitrile의 함량을 구하기 위하여 FTIR spectra를 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 측정 결과 AN-SBR spectra의 2238  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 nitrile group의 존재를 확인할 수 있었다.<sup>15</sup> Acrylonitrile 함량을 달리하여 제

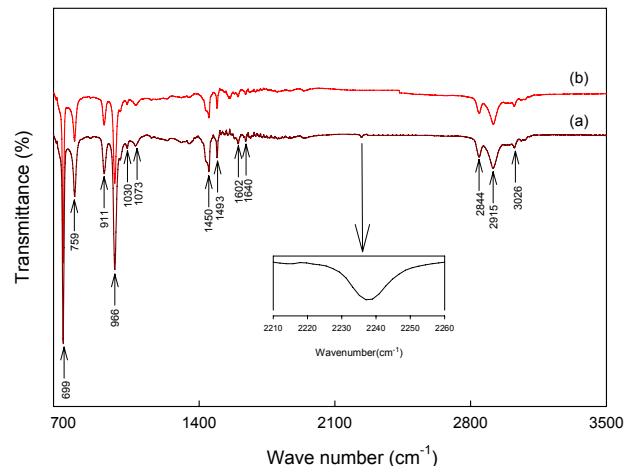


Figure 2. FTIR spectra of the (a) AN-SBR and (b) SBR 1721.

조된 stock solution 의 FTIR spectra 를 측정 한 후 nitrile group 의 peak ( $2238\text{ cm}^{-1}$ ) 높이를 styrene 의 aromatic out-of-plan 의 peak ( $699\text{ cm}^{-1}$ ) 높이로 나누어 얻어진 absorbance ratio 값을 이용하여 중합된 AN-SBR 에 acrylonitrile 이 7 wt% 존재함을 알 수 있었다. SBR 1721 및 AN-SBR 모두  $699\text{ cm}^{-1}$  에서 phenyl ring 의 수소결합의 흡수피크를 나타내어 스타이렌의 존재를 알 수 있었고,  $911\text{ cm}^{-1}$  에서의 피크는 1,2 vinyl 의 존재를,  $759\text{ cm}^{-1}$  에서의 피크는 1,4 cis-butadiene 의 존재를,  $966\text{ cm}^{-1}$  에서의 흡수피크는 1,4 trans-butadiene 의 존재를 나타내었다.<sup>16</sup> 또한  $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$  영역에서 나타난 피크는  $-\text{CH}_2-$  를 나타내었다.<sup>17</sup>

## 2. AN-SBR 의 특성평가

본 연구에서는 실리카와 고무의 결합력을 증대시키기 위하여 acrylonitrile 극성 단량체를 유화중합 SBR 주 사슬 전체에 고르게 분포시켜 제조된 acrylonitrile functionalized emulsion SBR (AN-SBR) 을 사용하였으며, AN-SBR 의 구조식은 Figure

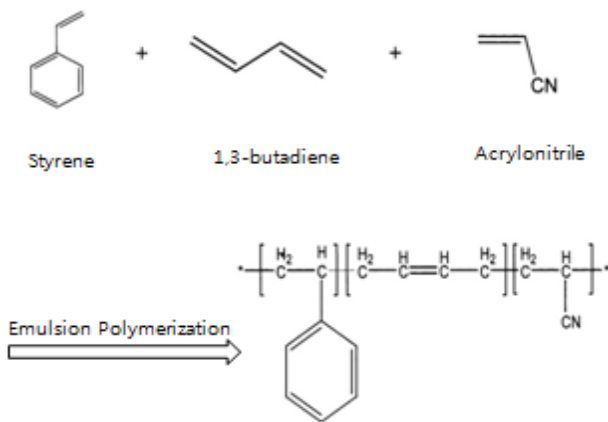


Figure 3. Polymerization of AN-SBR.

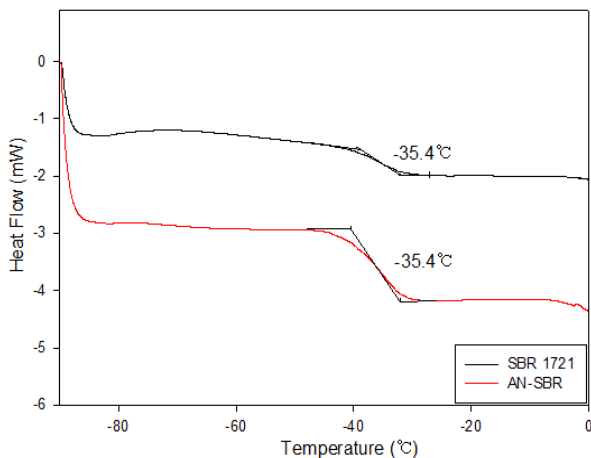


Figure 4. DSC thermogram of SBR 1721 and AN-SBR.

Table 2. Characteristics of SBR 1721 and AN-SBR

Item	SBR 1721	AN SBR
Acrylonitrile contents (wt%)	-	7
Styrene contents (wt%)	40	35
Vinyl contents (wt%)	13	13
Molecular weight (g/mole)	573,000	848,000
Mooney viscosity (ML <sub>1+4</sub> , 100 °C)	53	105
T <sub>g</sub> (°C)	-35.4	-35.4

3 에 나타내었다. AN-SBR 의 유리전이 온도는 Figure 4 의 differential scanning calorimeter (DSC) 측정결과  $-35.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  라는 것을 알 수 있었다. SBR 1721 및 AN-SBR 의 raw material data 는 Table 2 에 나타내었다.

## 3. 가황특성

PEG 및 TESPT 적용에 따른 SBR 1721 및 AN-SBR 컴파운드의 가황특성을 Figure 5 및 Table 3 에 나타내었다. AN-SBR 이 적용된 A-2 컴파운드는 SBR 1721 이 적용된 A-1 컴파운드 대비 스코치 시간 ( $t_{10}$ ) 및 최적 가황 시간 ( $t_{90}$ ) 에서 23~24초 빠른 결과를 나타내었다. 그리고 스코치 시간 ( $t_{10}$ ) 에서 최적 가황 시간 ( $t_{90}$ ) 까지 가교가 진행되는 동안의 delta torque 는 cure rate 를 나타내며 A-2 컴파운드가 A-1 컴파운드 대비 5.6% 정도 높은 cure rate 값을 나타내었다. 이러한 결과는 AN-SBR 의 극성기인 acrylonitrile 의 nitrile group 이 silica 표면의 silanol group 과 hydrogen bond 를 형성할 수 있음으로 가교촉진제가 polar 한 실리카 표면에 흡착되는 것을 방지하여 촉진제의 손실을 방지할 뿐만 아니라 acrylonitrile 의 nitrile group 이 가교반응을 촉진시킬 수 있음으로 가황 반응 시간이 조금 단축된 것으로 판단된다. 따라서 A-2 컴파운드는 A-1 컴파운드 대비 delta torque ( $\Delta T$ , 최대토크 값 ( $T_{\max}$ ) - 최소토크 값 ( $T_{\min}$ )) 에서 약 3.9% 높은 값을 나타내었다. 이는 고무와 황 사이의 화학결합에 의한 가교도가 높다는 것을 의미한다.<sup>18</sup> 그리고 최소토크 값 ( $T_{\min}$ ) 의 경우 AN-SBR 이 적용된 A-2 컴파운드가 SBR 1721 이 적용된 A-1 컴파운드 대비 14.5% 정도 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 SBR 1721 대비 AN-SBR 의 높은 분자량에 의해 컴파운드의 점도가 높아진 것으로 판단된다.

분산제인 PEG 가 적용된 A-3, A-4 컴파운드는 A-1, A-2 컴파운드 대비 스코치 시간 ( $t_{10}$ ) 및 최적 가황 시간 ( $t_{90}$ ) 에서 2분30초 ~ 3분30초 정도 빠른 결과를 나타내었으며, cure rate 에서 각각 14.1%, 14.5% 정도 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 PEG 에 존재하는 ether ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ )기 와 silica 표면의 silanol group 사이에 hydrogen bond 를 형성할 수 있음으로 가교촉진제가 silica 표면에 흡착되는 것을 방지하여 가황반응이 늦어지는 것을 방지한 것으로 판단된다.<sup>19,20</sup> 그리고 실리카 분산제인 PEG 를 적용한 A-3, A-4 컴파운드의 경우 AN-SBR



이 적용된 A-4 컴파운드는 SBR 1721 이 적용된 A-3 컴파운드 대비 스코치 시간 ( $t_{10}$ ) 및 최적 가황 시간 ( $t_{90}$ ) 에서 빠른 결과를 나타내었으며, cure rate 및  $\Delta T$  값에서 각각 6.1%, 3.4% 정도 높은 결과를 나타내었으나,  $T_{max}$  값은 유사하게 나타났다. PEG 가 적용된 경우에도 AN-SBR 의 nitrile group 에 의해 가황반응이 촉진된 것으로 판단된다.

TESPT 가 적용된 A-5, A-6 컴파운드는 A-1, A-2 컴파운드 대비 스코치 시간 ( $t_{10}$ ) 및 최적 가황 시간 ( $t_{90}$ ) 에서 빠른 결과를 나타내었다. TESPT 는 silica 표면의 silanol group 과 반응하여 siloxane bond 를 형성하여 silica 의 표면에 흡착되는 가교촉진제가 감소되어 가황반응이 촉진된 것으로 판단된다.<sup>21</sup> 그리고 A-5, A-6 컴파운드는 A-1, A-2 컴파운드 대비  $\Delta T$  값에서 각각 13.2%, 12.7% 정도 높은 값을 나타내었으며,  $T_{max}$  값 또한 상승한 결과를 나타내었다. 이는 저분자량의 Si-69 에 의한  $T_{min}$  값의 감소와 TESPT 의 tetrasulfide 와 rubber molecular 사이의 가교결합이 추가되어 가교도가 향상된 것으로 판단된다.<sup>22</sup> TESPT 가 적용된 A-5, A-6 컴파운드의 경우에도 AN-SBR이 적용된 A-6 컴파운드는 SBR 1721 이 적용된 A-5 컴파운드 대비 스코치 시간 ( $t_{10}$ ) 및 최적 가황 시간 ( $t_{90}$ ) 에서 빠른 결과를 나타내었으며, cure rate 및  $\Delta T$  값은 각각 6.5%, 3.4% 정도 높은 결과를 나타내었다. TESPT 가 적용된 경우에도 AN-SBR 의 nitrile group 에 의해 가황반응이 촉진된 것으로 판단된다.

TESPT 가 적용된 A-5, A-6 컴파운드는 PEG 가 적용된 A-3, A-4 컴파운드 대비 스코치 시간에서 각각 6.0%, 8.2% 정도 빠른 결과를 나타내었고,  $\Delta T$  에서 12.1% 정도 높은 값을 나타내었다. 하지만, 최적가황시간에서 각각 8.2%, 6.1% 정도 느린 결과를 나타내었고, cure rate 에서 각각 16.3, 16.0% 정도 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 TESPT 적용으로 가황반응이 조금 빨리 시작되나 그 완료시점이 늦어지는데 기인한다고 판단된다.

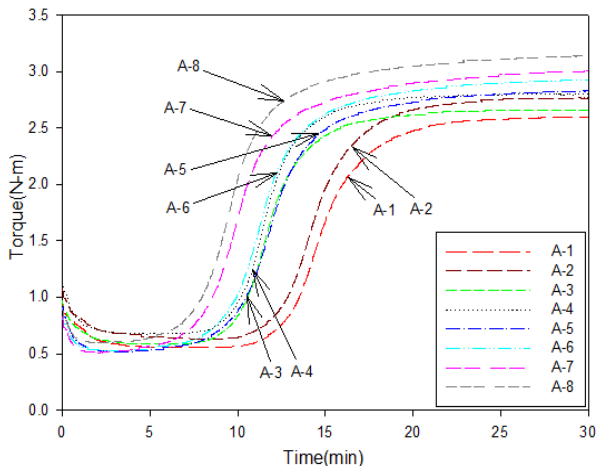


Figure 5. Cure Characteristics of the A1~A8 Compounds.

Table 3. Cure Characteristics of SBR 1721 and AN-SBR

Materials	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
$t_{10}$ (min:sec)	12:27	12:03	9:45	9:36	9:10	8:49	7:28	7:15
$t_{90}$ (min:sec)	18:29	18:06	15:01	14:46	16:15	15:40	15:11	14:18
$t_{90}-t_{10}$ (min:sec)	6:02	6:03	5:16	5:10	7:05	6:51	7:43	7:03
$T_{min}$ (N-m)	0.55	0.63	0.59	0.67	0.52	0.53	0.51	0.60
$T_{max}$ (N-m)	2.60	2.77	2.66	2.80	2.84	2.93	3.01	3.14
$T_{max}-T_{min}$ (N-m)	2.05	2.13	2.07	2.14	2.32	2.40	2.50	2.54
cure rate (N-m/min)	0.269	0.284	0.313	0.332	0.262	0.279	0.259	0.288

PEG 및 TESPT 가 함께 적용된 A-7, A-8 컴파운드는 PEG 및 TESPT 가 단독으로 적용된 컴파운드 보다 스코치 시간 ( $t_{10}$ ) 및 최적 가황 시간 ( $t_{90}$ ) 에서 빠른 결과를 나타내었다. 그리고 가교도를 나타내는  $\Delta T$  역시 높은 값을 나타내었다. 이는 PEG 및 TESPT 를 함께 적용함으로써 가교촉진제가 silica 표면에 흡착되는 것을 방지함으로써 가황반응이 촉진된 것으로 판단된다. PEG 및 TESPT 가 함께 적용된 A-7, A-8 컴파운드 경우 AN-SBR 이 적용된 A-8 컴파운드가 SBR 1721 이 적용된 A-7 컴파운드 대비 스코치 시간 ( $t_{10}$ ) 및 최적 가황 시간 ( $t_{90}$ ) 에서 빠른 결과를 나타내었으며, cure rate 및  $\Delta T$  값은 각각 11.2%, 1.6% 정도 높은 결과를 나타내었으며,  $T_{max}$  값 또한 상승된 결과를 나타내었다.

#### 4. 팽윤도

PEG 및 TESPT 적용에 따른 SBR 1721 및 AN-SBR 컴파운드의 가교도를 예측하기 위하여, 톨루엔을 이용한 팽윤도 측정 방법을 이용하여 고무배합물의 가교도를 평가하였으며, 그 결과를 Figure 6 에 나타내었다. 톨루엔 용매를 이용하여 시료를 6 시간 정도 팽윤시키면 더 이상 팽윤도는 증가하지 않았다. 24시간 침지 후의 최종 팽윤율은 A-1 (369%) < A-2 (349%) < A-3 (341%) < A-4 (326%) < A-5 (233%) < A-6 (230%) < A-7 (227%) < A-8 (225%) 순으로 가황특성에서  $\Delta T$  로 예측한 가교도와 비례하는 경향성을 나타내었다.

AN-SBR 이 적용된 A-2 컴파운드는 SBR 1721 이 적용된 A-1 컴파운드 대비 5.4% 정도 낮은 팽윤율을 나타내어 가교도가 상승되었음을 알 수 있다. 실리카 분산제인 PEG 가 적용된 A-3, A-4 컴파운드는 A-1, A-2 컴파운드 대비 각각 7.5%, 6.6% 정도 낮은 값의 팽윤율을 나타내었다. 이는 가황과정에서 PEG 가 실리카 표면에 흡착되어 silica 표면의 silanol group 에 흡착되는 가교촉진제를 감소시켜줌으로써 가교촉진제의 반응성이 높아져 가교도가 증대되어 낮은 팽윤율을 나타내는 것으로 판단된다. PEG 가 첨가된 경우에도 AN-SBR 이 적용된

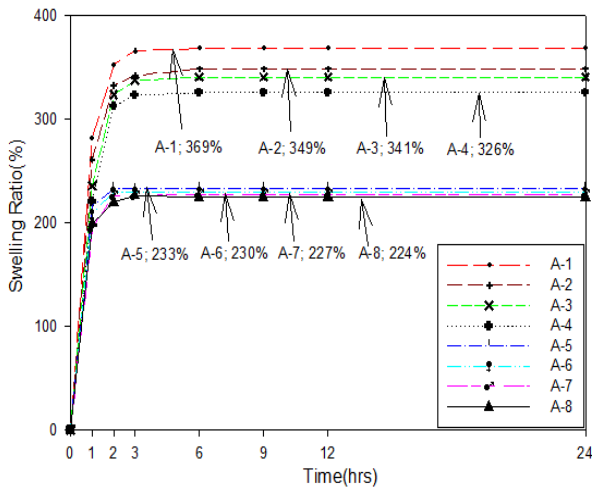


Figure 6. Swelling Ratio of the A-1~A-8 Compounds.

A-4 컴파운드가 SBR 1721 이 적용된 A-3 컴파운드 대비 4.5% 정도 낮은 팽윤율을 나타내었다.

TESPT 가 적용된 A-5, A-8 컴파운드는 TESPT 가 적용되지 않은 A-1, A-4 컴파운드 대비 약 100% 정도 팽윤도가 감소되었다. 커플링제인 TESPT 의 ethoxy group 은 silica 표면의 silanol group 과 반응하여 siloxane bond 를 형성하고 또한 sulfide group 은 rubber molecular 과 결합을 형성하므로 가교도가 추가적으로 증가하여 낮은 팽윤율을 나타낸 것으로 판단된다.

5. 기계적 물성

극성기인 acrylonitrile 이 도입된 AN-SBR 컴파운드의 기계적 물성 특성을 평가하기 위하여 경도, 모듈러스 (100%, 300%), 인장강도 및 신장률을 측정하여 Figure 7 및 Table 4 에 나타내었다.

경도 (hardness) 의 경우 AN-SBR 이 적용된 컴파운드가 SBR 1721 이 적용된 컴파운드 대비 약 1 point 정도 높은 결과를 나타내었다. 이는 가황 특성 및 팽윤도 측정 결과에서 확인된 바와 같이 AN-SBR 적용에 따른 가교도 상승으로 경도가 높게 나타난 것으로 판단된다. 그리고 TESPT 가 적용된 컴파운드는 TESPT가 미적용된 컴파운드 대비 약 3 point 정도 높은 경도를 나타내었다. TESPT 는 실리카와 rubber molecular 사이에 가교결합을 형성할 수 있으므로 컴파운드의 가교도가 추가적으로 향상되어 경도가 높게 나타난 것으로 판단된다.

AN-SBR 이 적용된 A-2 컴파운드는 SBR 1721 이 적용된 A-1 컴파운드 대비 100%, 300% 모듈러스에서 각각 4%, 9% 정도 높은 결과 값을 나타내었다. 또한, PEG 를 적용한 A-3, A-4 컴파운드의 경우에도 AN-SBR 을 적용한 A-4 컴파운드의 100%, 300% 모듈러스가 SBR 1721 을 적용한 A-3 대비 8%, 9% 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 AN-SBR 의 높은 분자량 및 nitrile group 에 의한 가교도의 상승에 기인한 것으

로 판단된다. PEG 가 적용된 A-3, A-4 컴파운드의 100%, 300% 모듈러스는 A-1, A-2 컴파운드와 유사한 값을 나타내었다. PEG 적용으로 인하여 실리카 표면에 가교촉진제의 흡착정도를 낮추어 가교속도는 증대되었으나, 가교도의 향상은 낮은 것으로 판단된다. 그러나, 신장율이 400% 이상으로 증가하면 PEG 가 적용된 A-3, A-4 컴파운드가 모듈러스가 A-1, A-2 컴파운드에 비해 다소 높은 모듈러스와 인장강도 값을 나타내었다. 이러한 결과는 PEG 적용으로 인한 조금 향상된 가교도에 기인한 결과로 판단된다.

TESPT 를 적용한 A-5, A-6 컴파운드의 경우에도 AN-SBR 을 적용한 A-6 컴파운드의 100%, 300% 모듈러스가 SBR 1721 을 적용한 A-5 컴파운드 대비 각각 7%, 8% 정도 높은 값을 나타내었다. TESPT 가 적용된 경우에도 AN-SBR 의 높은 분자량 및 nitrile group 의 도입에 따른 가교도의 상승으로 높은 모듈러스를 나타낸 것으로 판단된다. SBR 1721 에 TESPT 를 도입한 A-5 컴파운드의 300% 모듈러스는 A-1 컴파운드 대비 204% 정도 높은 값을 나타내었으며, AN-SBR 에 TESPT 를 도입한 A-6 컴파운드의 300% 모듈러스는 A-2 대비 각각 203% 정도 높은 값을 나타내었다. TESPT 는 실리카와 고무분자 사이의 가교결합을 형성할 수 있으므로 황에 의한 기본적인 가교 이외에 추가적인 가교구조를 제공할 수 있으므로 높은 모

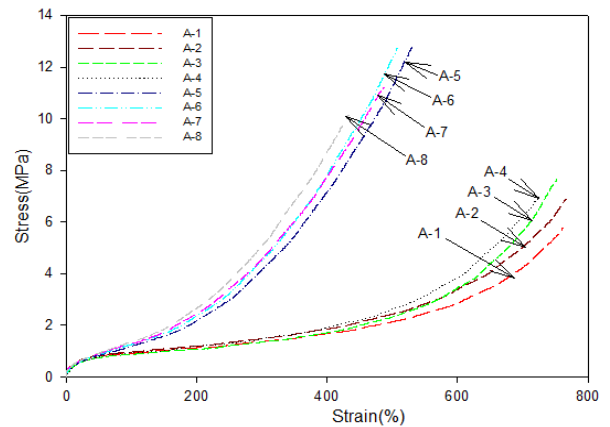


Figure 7. Stress vs Strain Curve of the A-1~A-8 Compounds.

Table 4. Tensile Properties of the A-1~A-8 Compounds of SBR 1721 and AN-SBR

	100%	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
M <sub>100</sub> (MPa)		0.93	0.97	0.88	0.95	1.20	1.28	1.29	1.37
M <sub>300</sub> (MPa)		1.37	1.49	1.37	1.49	4.17	4.52	4.57	5.09
Tensile strength (MPa)		5.80	6.92	7.67	7.08	12.79	12.76	11.27	10.17
Elongation (%)		762	768	753	728	530	508	488	434
Hardness		48	49	48	49	51	52	51	52

둘러스 값을 나타낸 것으로 판단된다. 반면 TESPT 적용으로 파단점에서의 신장률은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 가교도의 상승으로 인하여 변형에 따른 분자사슬의 배향이 방해되어 신장률이 감소된 결과가 나타난 것으로 판단된다.

SBR 1721 및 AN-SBR 에 PEG 및 TESPT 를 함께 적용한 경우 PEG 및 TESPT 를 단독으로 적용한 컴파운드 대비 상승된 모듈러스 값을 나타내었으며 인장강도 값은 연신율의 저하에 따라 조금 낮은 값을 나타내었다. 이는 PEG 및 TESPT 를 함께 적용함으로써 가황과정에서 silica 표면에 흡착되는 가교 촉진제의 감소로 인하여 가교도가 약간 상승하여 모듈러스가 조금 높게 나타난 것으로 판단된다. PEG 및 TESPT 를 함께 적용한 경우에도 AN-SBR 이 적용된 A-8 컴파운드의 100%, 300% 모듈러스가 SBR 1721 이 적용된 A-7 컴파운드 대비 각각 6%, 11% 높은 값을 나타내었으며, 이러한 결과는 AN-SBR 의 높은 분자량 및 nitrile group 의 도입에 따른 가교도의 상승으로 높은 모듈러스를 나타낸 것으로 판단된다.

## 6. 결합고무 평가

고무 기질과 충전제를 컴파운드 하게 되면 충전제에 고무의 일부가 결합하여 benzene 용매에 녹지 않는데 이와 같은 고무 성분을 bound rubber 라고한다. Bound rubber 의 형성 정도는 충전제의 종류와 컴파운드 과정에서 적용된 전단응력(shear force)의 정도에 따라 달라지며 그 형성 mechanism 은 혼련시 고무 chain 에 형성된 자유 라디칼의 작용에 의한 것이다. 자유라디칼이 충전제의 표면에 존재하는 다양한 작용기와 결합하여 생성된 bound rubber 에 의하여 보강효과가 나타나게 된다. 실리카가 충전된 컴파운드의 경우 카본블랙이 충전된 컴파운드 대비 생성되는 결합고무 양이 많다. 실리카는 silanol group 을 많이 가지고 있으므로 카본블랙 대비 filler network 형성이 용이하며 loosely bound rubber 를 추출하는데 높은 활성화 에너지가 필요함으로 생성되는 결합고무 양이 많은 것으로 알려져 있다.<sup>23</sup>

PEG 및 TESPT 의 적용에 따른 SBR 1721 및 AN-SBR 컴파운드의 결합고무 양을 측정하여 Figure 8 에 나타내었다. AN-SBR 이 적용된 A-2 컴파운드는 SBR 1721 이 적용된 A-1 컴파운드 대비 3% 정도 높은 결합고무 양을 나타내었다. 이는 AN-SBR 의 극성기인 acrylonitrile 과 silica 간의 친화력에 따른 향상된 filler-rubber interaction 에 의해 높은 결합고무 양을 나타낸 것으로 판단된다. 하지만, PEG 가 적용된 A-3, A-4 컴파운드의 경우 결합고무는 생성되지 않았다. 이러한 결과는 silica 와 PEG 사이의 interaction 으로 filler 와 rubber molecule 사이의 거리가 멀어져 filler-rubber interaction 이 약해져서 결합고무가 생성되지 않은 것으로 판단된다. TESPT 가 적용된 A-5, A-6 컴파운드는 A-1, A-2 컴파운드 대비 각각 2.9%, 3.3% 정도 높은 결합고무 양을 나타내었다. TESPT 는 silica 표면의

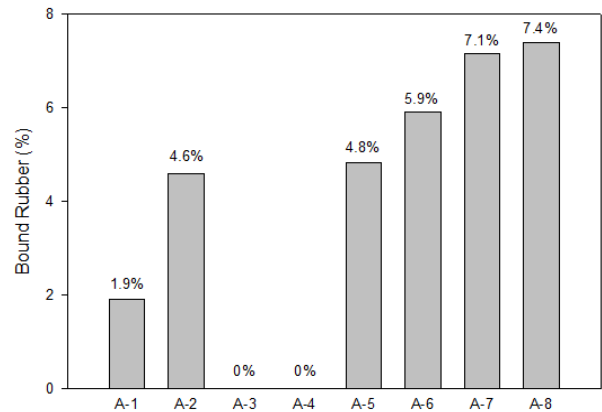


Figure 8. Bound Rubber Contents of the A-1~A-8 Compounds.

silanol group 과 반응하여 siloxane bond 를 형성할 수 있으며, TESPT의 tetrasulfide group 은 rubber molecule 와 반응할 수 있으므로 향상된 filler-rubber interaction 을 나타내어 결합고무 양이 증대된 것으로 판단된다. TESPT 가 적용된 경우에도 AN-SBR 이 적용된 A-6 컴파운드가 SBR 1721 을 적용한 A-5 컴파운드 대비 약 1.1% 높은 결합고무 양을 나타내었다. TESPT 가 적용된 경우에도 AN-SBR 의 극성기인 acrylonitrile 과 silica 간의 친화력에 따른 향상된 filler-rubber interaction 에 의해 높은 결합고무 양을 나타낸 것으로 판단된다.

## 7. 동적점탄특성 평가

시간-온도 중첩이론에 따라 0 °C에서  $\tan \delta$  값은 젖은 노면에서의 제동력과 관련된 특성을 나타낸다.<sup>24</sup> 이때는 히스테리시스가 클수록 노면과 미끄러짐이 적고 제동이 잘 되므로 0 °C에서의  $\tan \delta$  값이 높을수록 wet traction 이 좋다고 알려져 있다.<sup>25</sup> 그리고 저온영역에서는 filler network 가 쉽게 깨어지지 않는다는 점에서 polymer matrix 에서 발생하는 에너지 손실이  $\tan \delta$  값에 영향을 많이 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>26</sup> 고온영역에서는 filler-filler 네트워크가 반복변형에 의하여 쉽게 깨어짐으로 이때 발생하는 energy dissipation 이 적을수록 자동차 주행 중 타이어에서 발생하는 heat build up 이 적은 것으로 알려져 있다.<sup>27</sup> 따라서 60 °C에서의  $\tan \delta$  값이 낮을수록 rolling resistance 가 감소됨으로 차량연비를 절감할 수 있다고 알려져 있다.<sup>28</sup>

온도변화에 따른 동적점탄특성 측정결과를 Figure 9 및 Table 5 에 나타내었다. Dynamic mechanical analysis (DMA) 로  $T_g$  를 측정된 결과, SBR 1721 이 적용된 A-1 컴파운드는 -7.9 °C, AN-SBR 이 적용된 A-2 컴파운드는 -9.3 °C 를 나타내었다. A-2 컴파운드는 A-1 컴파운드 대비 약 1.4 °C 낮은  $T_g$  값에 기인하여 wet traction 을 나타내는 0 °C에서의  $\tan \delta$  값에서 약 6.1% 낮은 값을 나타내었다. 그리고 점탄성 영역 중



rolling resistance 를 나타내는  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의  $\tan \delta$  값은 A-2 컴파운드가 A-1 컴파운드 대비 약 7.4% 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 acrylonitrile 과 silica 사이의 친화력에 따른 향상된 filler-rubber interaction 에 의해 고온영역에서 반복변형에 따른 filler-filler interaction 에 의한 energy dissipation 이 낮은 것으로 판단된다.

SBR 1721 및 AN-SBR 에 PEG 가 적용된 A-3, A-4 컴파운드는 A-1, A-2 컴파운드 대비 각각  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  낮은  $T_g$  값을 나타내었으며, 이로 인해  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 1.0%, 1.7% 정도 낮은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 이러한 결과는 PEG 적용으로 분자사슬의 유동성이 증가한 결과에 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 A-3, A-4 컴파운드는 A-1, A-2 컴파운드 대비  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 각각 2.3%, 2.5% 정도 낮은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 이는 PEG 적용으로 인한 filler-filler interaction 감소에 의한 결과로 판단된다. PEG 가 적용된 경우에도 AN-SBR 이 적용된 A-4 컴파운드는 SBR 1721 이 적용된 A-3 컴파운드 대비 약  $1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  낮은  $T_g$  값에 기인하여  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 약 6.8% 낮은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 그리고 A-4 컴파운드는 A-3 컴파운드 대비  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 약 5.7% 낮은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 이러한 결과는 PEG 적용에 의한 filler-filler interaction 감소 및 acrylonitrile 과 silica 사이의 친화력에 따른 향상된 filler-rubber interaction 에 기인한 결과로 판단된다.

TESPT 가 적용된 A-5, A-6 컴파운드는 A-1, A-2 컴파운드 대비  $T_g$  에서 각각  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도 높은 값을 나타내었으며, 이로 인해  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 각각 0.4%, 7.6% 높은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 이는 TESPT 적용으로 컴파운드의 가교도가 증가하여 고분자 사슬의 유동성 제약에 의한 결과로 판단된다.<sup>29</sup> A-5, A-6 컴파운드는 A-1, A-2 컴파운드 대비  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 각각 22.9%, 19.7% 정도 낮은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 이는 TESPT 와 silica 간의 실란화 반응으로 silica network 가 감소함으로써 반복변형에 따른 hysteresis 가 줄어들어  $\tan \delta$  값이 낮아진 것으로 판단된다.<sup>30</sup> TESPT 가 적용된 경우에도 AN-SBR 이 적용된 A-6 컴파운드는 SBR 1721 이 적용된 A-5 컴파운드 대비  $1.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  낮은  $T_g$  값을 나타내었으며,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 약 3.1% 낮은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 이러한 결과는 acrylonitrile 과 silica 사이의 친화력에 따른 향상된 filler-rubber interaction 에 기인한 결과로 판단된다.

PEG 및 TESPT 가 함께 적용된 A-7, A-8 컴파운드는 PEG 또는 TESPT가 단독으로 적용된 컴파운드 보다 상대적으로 높은  $T_g$  값을 나타내었고,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 높은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 이는 PEG 및 TESPT 가 함께 적용됨으로써 silica 표면에 흡착되는 가교촉진제가 감소하여 가교촉진제의 반응성이 증대되어 가교도가 상승되어 고분자의 유동성 제약에 의한 결과로 판단된다. 그리고  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 낮은  $\tan \delta$  값은 PEG 적용으로 인한 filler-filler interaction 감소 및 TESPT 와 silica 간의 실란화 반응으로 인한 silica network 의 감소로 인하여 낮은

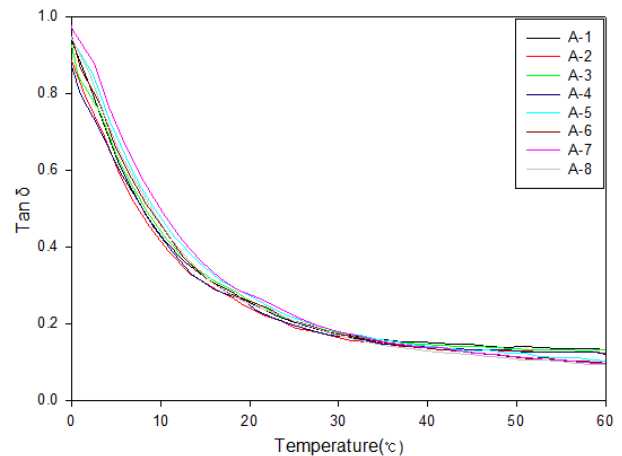


Figure 9. Dynamic Properties of the A1~A8 Compounds.

Table 5. Dynamic Properties of the A1~A8 Compounds

100%	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	-7.9	-9.3	-8.0	-9.9	-7.4	-8.5	-6.9	-7.9
$0\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tan \delta$	0.934	0.880	0.924	0.865	0.938	0.947	0.971	0.943
$60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\tan \delta$	0.131	0.122	0.128	0.119	0.101	0.098	0.095	0.093

$\tan \delta$  값을 나타낸 것으로 판단된다. PEG 및 TESPT 가 함께 적용된 경우에도 AN-SBR 이 적용된 A-8 컴파운드가 SBR 1721 이 적용된 A-7 컴파운드 대비  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 약 2.2% 낮은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 이러한 결과는 acrylonitrile 과 silica 사이의 친화력에 따른 향상된 filler-rubber interaction 에 의하여 고온영역에서 반복변형에 따른 filler-filler interaction 으로 발생하는 energy dissipation 이 감소하여 낮은  $\tan \delta$  값을 나타낸 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 극성기인 acrylonitrile 이 도입된 AN-SBR/silica compounds 의 특성 및 분산제인 PEG 및 커플링제인 TESPT 의 적용에 따른 가황특성 및 기계적 물성, 팽윤도, 결합고무, 동적점탄특성을 평가하였다. AN-SBR 의 경우 FTIR 을 통하여 acrylonitrile 의 함량이 7 wt% 가량 존재하는 것을 확인하였으며, 가황 특성에서 AN-SBR 이 적용된 compounds 가 SBR 1721 compounds 에 비해 빠른 가교속도를 나타내었고, 높은  $\Delta T$  와 낮은 팽윤도의 결과로서 상승된 가교도를 나타내었다. 이는 AN-SBR 의 극성기인 acrylonitrile 의 nitrile group 이 silica 표면의 silanol group 과 hydrogen bond 를 형성할 수 있으므로 가교촉진제가 polar 한 실리카 표면에 흡착되는 것을 줄여 가황반응을 촉진시킬 뿐만 아니라 acrylonitrile의 nitrile group 과 가교촉진제와 반응할 수 있으므로 가황 반응 시간 단축 및

가교도를 상승시킨 것으로 판단된다. PEG 및 TESPT 적용으로 SBR 1721 및 AN-SBR 컴파운드의 가교시간이 단축되었으며, 이러한 결과는 PEG 및 TESPT 적용으로 silica 표면에 흡착되는 가교촉진제의 감소로 가황반응이 원활해 진 것으로 판단된다.

기계적 물성의 경우 AN-SBR 이 적용된 컴파운드가 SBR 1721 을 적용한 컴파운드 대비 경도 및 모듈러스에서 높은 값을 나타내었다, 이러한 결과는 AN-SBR 의 높은 분자량 및 nitrile group 의 도입에 따른 가교도의 상승에 의한 결과로 판단된다.

동적 점탄성 특성에서 AN-SBR 이 적용된 컴파운드는 SBR 1721 이 적용된 컴파운드 대비 60 °C 에서 낮은  $\tan \delta$  값을 나타내었다. 이러한 결과는 acrylonitrile 과 silica 사이의 향상된 filler-rubber interaction 에 의해 고온영역에서 반복변형에 따른 filler-filler interaction 에 의한 energy dissipation 이 낮아진 것에 기인하는 것으로 판단된다.

### 감사의 글

이 논문은 BK21 사업비와 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

### 참 고 문 헌

- S.L. Lee and C.Y. Shon, "Navigating of EU environmental regulation for tire", *Auto Journal*, **3**, 17 (2009).
- L. Xiao and Z. Suhe, "Measurement of the condensation temperature of nanosilica powder organically modified by a silane coupling agent and its effect evaluation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3038 (2008).
- C.H. Shin and D.S. Kim, "Effects of rubber type on the curing and physical properties of silica filled rubber compounds", *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1062 (2008).
- H. Yan, K. Sun, Y. Zhang, Y. Zhang, and Y. Fan, "Effects of Silane Coupling Agents on the Vulcanization Characteristics of Natural Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1511 (2004).
- A. S. Hashim, B. Azahari, Y. Ikeda, and S. Kohjiya, "The Effect of Bis(3-Triethoxysilylpropyl) Tetrasulfide on Silica Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 289 (1998).
- S. Wolff, "Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
- S.-S. Choi, "Influence of the silica content on rheological behavior and cure characteristics of silica filled styrene-butadiene rubber compounds", *Polym. Int.*, **50**, 524 (2001).
- W.J. Son, W.H. Kim, and U.R. Cho, "Crack and Cutting Resistance Properties of Natural Rubber(NR) Compounds with Silica/Carbon Black Dual Phase Filler", *Elastomer*, **37**, 87 (2002).
- Y.C. Jung, "Mix using of carbon black and silica", *Elastomer*, **20**, 230 (1985).
- X. Liu and S. Zhao, "Measurement of the condensation temperature of nanosilica powder organically modified by a silane coupling agent and its effect evaluation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2038 (2008).
- C.J. Lin, W.L. Hergenrother, and A.S. Hilton, "Reduction of Volatile Organic Compound Emission", *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 655 (2010).
- G. Thielen, "Chemically Modified Emulsion SBR in Tire Treads", *Rubber Chem. Technol.*, **81**, 636 (2008).
- H.A. Colvin and M.L. Senyck, "Emulsion styrene-butadiene rubber", US Patent, 6455655B1 (2002).
- H.A. Colvin and M.L. Senyck, "Emulsion styrene-butadiene rubber", US Patent, 6512053B1 (2003).
- S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, R. Ameta, R. Mukhopadhyay, and A.S. Deuri, "Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber", *Polym. Testing*, **26**, 39 (2007).
- C. Wang, X. Huang, and J. Yang, "Cationic cyclization of styrene-butadiene rubber", *Eur. Polym. J.*, **37**, 1896 (2001).
- D. Sarkar and B. howmick, "Influence of Styrene Content on the Hydrogenation of Styrene-Butadiene Copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1583 (1999).
- S.-S. Choi, "Influence of Liquid Polybutadiene on Properties of Silica-Filled Styrene Butadiene Rubber Compounds", *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 393 (2001).
- S.-S. Choi and S.S. Park, "Influence of Kinds of Fatty Acids and Poly(ethylene glycol)s on Properties of Silica-Filled Natural Rubber Compounds", *Kor. Poly. J.*, **9**, 92 (2001).
- H.M. da Costa, T.A.S. Abrantes, R.C.R. Nunes, L.L.Y. Visconte, and C.R.G. Furtado, "Design and analysis of experiments in silica filled natural rubber compounds", *Polym. Testing*, **22**, 773 (2003).
- S.-S. Choi, "Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds using acrylonitrile-butadiene rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 30 (2005).
- S.-S. Choi, "Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds", *Polym. Testing*, **21**, 202 (2002).
- S.-S. Choi, "Difference in bound rubber formation of silica and carbon black with styrene butadiene rubber", *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 472 (2002).
- R. Fan, Y. Zhang, C. Huang, Y. Zhang, Y. Fan, and K. Sun, "Effect of crosslink structures on dynamic mechanical properties of natural rubber vulcanizates under different aging conditions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 714 (2001).
- R.L. Fan, Y. Zhang, F. Li, Y.X. Zhang, K. Sun, and Y.Z. Fan, "Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-

- filled natural rubber vulcanizates”, *Polym. Testing*, **20**, 931 (2001).
26. J. Han, X. Zhang, W. Guo, and C. Wu, “Effect of modified carbon black on the filler-elastomer interaction and dynamic mechanical properties of SBR vulcanizates”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3711 (2006).
  27. W.-S. Kim, D.-H. Lee, I.-J. Kim, M.-J. Son, W. Kim, and S.-G. Cho, “SBR/organoclay nanocomposites for the application on tire tread compounds”, *Macromolecules*, **17**, 781 (2009).
  28. J.W. ten Brinke, P.J. van Swaaij, L.A.E.M. Reuvekamp, and J.W.M. Noordermeer, “The Influence of Silane Sulphur Rank on Processing of a Silica-reinforced Tyre Tread Compound”, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 244 (2002).
  29. Z. Zeng, W. Ren, C. Xu, W. Lu, Y. Zhang and Y. Zhang, “Effect of Bis(3-triethoxysilylpropyl) Tetrasulfide on the Crosslink Structure, Interfacial Adhesion, and Mechanical Properties of Natural Rubber/Cotton Fiber Composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 442 (2009).
  30. M.-J. Wang, “Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates”, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 564 (1998).