



변성 S-SBR Silica-Silane 고무복합체의 배합조건에 대한 연구 ; I. 배합온도의 영향

장석희[†] · 김옥수 · 강용구 · 한민현 · 장상목*

넥센타이어(주), *동아대학교 화학공학과

접수일(2013년 5월 3일), 수정일(2013년 5월 13일), 게재확정일(2013년 5월 20일)

Study on Mixing Condition of the Rubber Composite Containing Functionalized S-SBR, Silica and Silane ; I. Effect of Mixing Temperature

Suk-Hee Jang[†], Wook-Soo Kim, Yong-Gu Kang, Min-Hyun Han, and Sang-Mok Chang*

Research & Development Division, NEXEN TIRE Co., Yusan-Dong, Yangsan-Si, Kyungnam, 626-230, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dong-A Univ., 840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan, 604-714, Korea

(Received May 3, 2013, Revised May 13, 2013, Accepted May 20, 2013)

요약 : 실리카와 실란을 포함하는 고무복합체의 최적 배합 조건을 찾기 위하여 다양한 온도에서 배합 후 고무복합체의 특성을 평가하였다. 1차 배합 온도를 105, 120, 130, 140, 160 °C로 각각 다르게 배합한 결과 고무복합체의 점도는 105 °C에서는 매우 높았고, 120 °C부터 140 °C 영역에서는 유사하나, 160 °C에서는 오히려 증가하였다. 기계적 물성과 동적점탄성 특성을 평가한 결과 120 °C보다 낮은 온도에서는 실리카-실란 반응이 충분치 않음을 알 수 있었고, 160 °C의 높은 온도에서는 배합 중 실란커플링제 내에 존재하는 유황에 의하여 가교반응이 진행되는 문제가 있음을 알 수 있었다. 그러나 120°C에서 140 °C영역에서는 온도가 높을수록 반응이 더 빨리 진행되어 알코올의 제거에는 유리하지만 동적점탄성 특성이나 기계적 성질에 대한 경향성이 분명하게 나타나지 않았다.

ABSTRACT : Characteristics of rubber mixture were evaluated in order to find the optimum mixing conditions of compounds containing silica and silane at various temperatures. With different mixing temperatures of 105, 120, 130, 140 and 160 °C, the viscosity of the compound mixed at 105 °C showed a very high viscosity value. Compounds mixed the temperature range from at 120 °C to 140 °C showed lower viscosity than the compound mixed at 105 °C. However, the difference was found to be small in those temperature ranges. On the contrary, at the mixing temperature of 160 °C, the viscosity of compound increased again. Through the physical and dynamic observations, it was verified that at the mixing temperature below 120°C only insufficient silica-silane reaction has been obtained. In addition, with the elevated mixing temperature of 160 °C, Cross-linking occurred during mixing by the sulfur contained in coupling agent. In the temperature ranges from 120 °C to 140 °C, because of the fast coupling reaction at higher temperature, it was thought to be more advantageous during reaction even though the trend of viscosity and dynamic mechanical property was not clear.

Keywords : solution SBR, silanization, mixing temperature, mechanical properties, dynamic viscoelastic properties

I. 서 론

카본블랙과 더불어 고무 산업에서 널리 사용되는 보강제인 실리카는 최근 연비절감 타이어와 함께 그 중요성이 더해가고 있다. 카본블랙은 실리카에 비해 값이 싸고 보강 특성이 우수해 타이어용 컴파운드 보강제로 널리 사용되었으나, 보강제로 사용시 고무복합체의 히스테리시스 로스가 커서 타이어의 연

비측면에서 불리하다는 단점이 있다.^{1,2} 반면 실리카는 고무와 보강제간의 결합력이 약한 단점이 있으나, 이를 극복하기 위한 커플링제의 개발로 인해 연비 절감형 타이어용 고무복합체의 설계에 필수적으로 사용되고 있다.^{1,2} 고무복합체의 설계에 있어 특성 향상을 위한 보강제는 표면적, 입자의 크기 및 분포, 구조, 기공 등과 함께 표면 화학적 성질에 따라 최종 물성 및 특성에 많은 영향을 미친 것으로 알려져 있다.³

실리카와 실란 커플링제의 반응은 크게 2단계로 나누어 질 수 있으며, 실란화 반응에 따른 반응 메커니즘을 Figure 1에

[†] Corresponding Author. E-mail: shjang@nexentire.co.kr

나타내었다.⁴ 1차 반응은 실리카의 실라놀 그룹과 실란커플링제의 ethoxy 그룹 사이에 축합반응이 이루어지며, 에탄올이 부산물로 생성된다. 2차 반응은 실리카 표면에 인접한 실란분자들끼리 추가적인 축합반응이 생성되게 되며, 일반적으로 2차 반응은 매우 느리게 이루어지고, bis(trithoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT)를 첨가한 경우 배합 후 방치 시간이 경과함에 따라 mooney viscosity가 증가하는 결과를 얻었다.⁵ 이는 실리카와 실란 커플링제 사이에 2차 반응이 서서히 진행되어 고무복합체의 가교도가 증가한데 기인한 결과였다.

실리카와 실란 커플링제 사이의 실란화 반응에 영향을 미칠 수 있는 인자는 실리카의 표면적 대비 실란 커플링제 농도,

실리카의 산성도, 수분 함량 등이 있으며 이러한 인자들은 실란화 반응에 영향을 미친다.⁶ 이중 실란 커플링제 농도는 고무복합체의 물성 및 실리카의 분산에 영향을 미치는 인자 중 하나이며, 고무복합체의 제조시 투입된 실리카 함량 대비 최적의 실란 커플링제 함량을 정하는 것이 매우 중요하다. Ansarifar 등은 실리카-실란 반응의 최적 비율을 여러가지 물성 평가를 통하여 제안한 바 있다.⁷ 또한, Ha 등은 Py-GC/MS를 통한 고무복합체 내의 잔류 실란 분석을 통하여 실리카 비표면적에 따른 최적 실란 농도가 존재하고 배합 시간에 영향을 받는다는 것을 규명하였다.⁸ 실리카와 실란 커플링제 사이의 실란화 반응시 실리카의 수분 함량에 따른 실란화 반응효율의

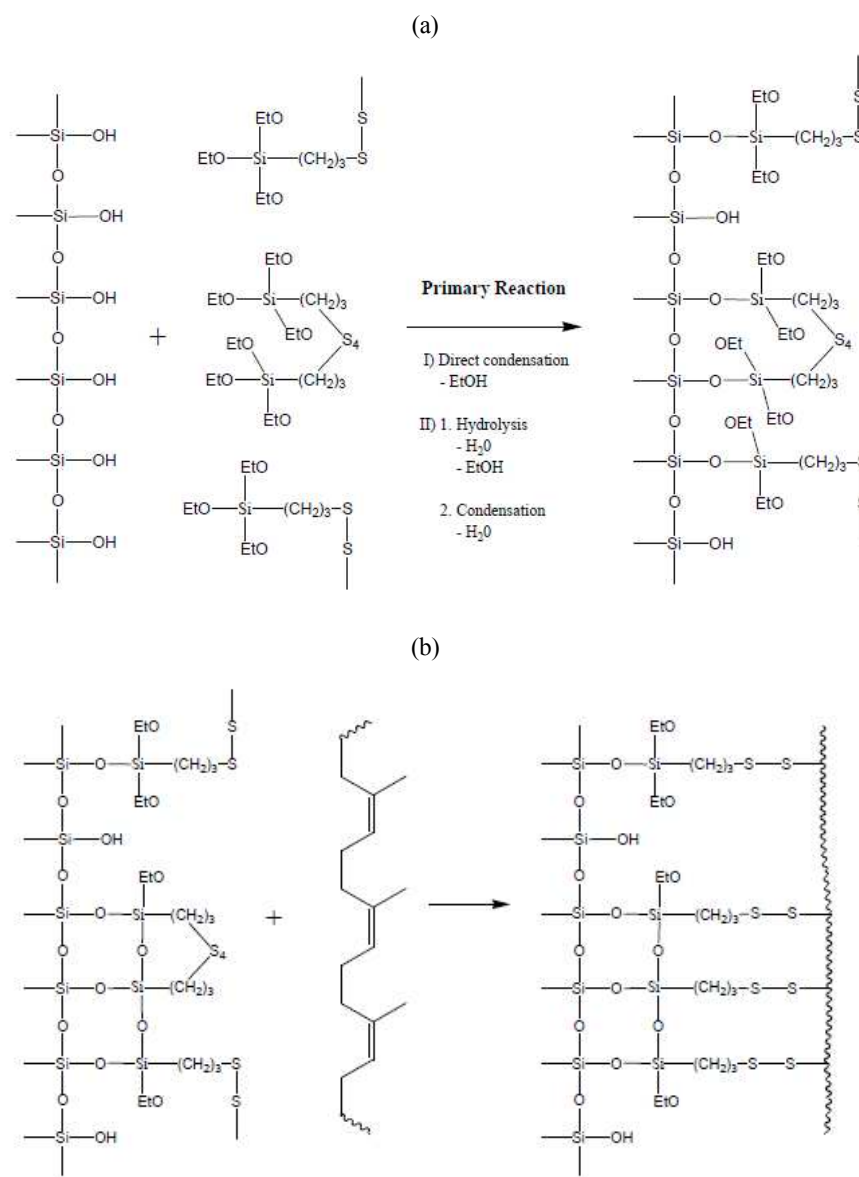


Figure 1. Reaction mechanism of silanol group of silica with silane coupling agent; (a) silica-silane coupling agent reaction (b) silane coupling agent-polymer reaction.

연구를 통해 실리카의 친수성에 의한 실리카 agglomerate 사이에 극성결합이 감소하게 되고, 황가교 반응을 촉진시키며, 실란 커플링제의 가수분해 반응을 증진시킨다고 밝힌바 있다.⁹

실리카 고무복합체의 배합시 실리카와 실란 커플링제 사이의 실란화 반응을 효율적으로 유도하기 위해서는 믹서 내부온도를 적절한 온도로 유지하여, 실리카의 hydroxyl 그룹과 TESPT의 ethoxy 그룹사이에 실란화 반응시 부산물로 생성되는 에탄올을 제거하는 것이 중요하며, 실란화 반응이 잘 이루어지지 못하면 고무 분자쇄 내에 실리카의 분산성이 저하되어 물성이 저하되는 단점이 있다. 또한 믹서 내부온도가 과도하게 높게 되면 TESPT의 tetrasulfide에 의한 고무복합체의 초기 가교 반응이 일어나기 때문에 실리카 고무복합체의 배합 온도 제어와 적절한 배합시간이 아주 중요하다.⁴ 최근 개발된 변성 S-SBR의 경우 중래의 폴리머와 다른 실리카 친화성을 가지고 있으나, 이에 대한 배합조건에의 연구가 전무한 실정이다. 본 논문에서는 실란화 반응에 가장 중요한 배합온도 조건을 다르게 하여 실란화반응의 정도에 따른 고무복합체의 물성을 검토함으로써 최적 배합온도 조건을 찾고자 하였다.

II. 실험

1. 재료

본 실험에서 사용한 원료고무는 승용차용 래디얼 타이어의 트레이드용 고무복합체에 적용하는 solution SBR (HPR 350; styrene 함량; 20%, vinyl content in butadiene; 55%)을 사용하였으며, 보강제로 실리카(Ultrasil 7000GR; BET 175 m²/g)와 커플링제로 bis(trithoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT)에 카본블랙을 바인더로 제조된 X-50S (Evonik Carbon Black Korea)를 사용하였다. 실리카 배합의 경우 실리카 표면의 실라놀 그룹의 작용으로 가교속도가 지연되므로 1, 2차 촉진제 N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide (CBS)와 di-phenyl guanidine (DPG)을 가교시스템으로 적용하였다. 또한, 황산화제, 노화방지제, 가공오일 및 황은 상용화된 재료를 사용하였으며, Table 1에 고무복합체의 조성을 나타내었다.

2. 고무복합체의 제조

폴리머와 충전제 및 첨가제를 함유한 고무복합체는 실험실용 1.6 L banbury 믹서에서 2 단계 배합으로 진행하였다. 1 단계는 가교제를 제외한 재료를 배합하는 단계로써 fill factor는 0.75, 믹서 내의 냉각수 온도는 80 °C를 유지 하였다. 2 단계는 황을 포함한 촉진제를 배합하는 단계이며, fill factor는 0.7, 냉각수 온도는 50 °C를 유지하였다. 가교제가 첨가되는 2 단계는 온도가 높을 경우 가교제로 사용한 유허의 황산화에 의해

Table 1. Formulations of the rubber composites used in this study (unit; phr)

Materials	Maker	Amounts
HPR 350	JSR	100
Silica 7000GR	Evonic	80
X-50S	Evonic	12.8
Zinc Oxide (KS#2, 99.0% Purity)	Kukdong	3.0
Stearic Acid	LG household	1.0
DMBPPD (N-(1,3-dimethylbutyl)-N-phenyl-p-phenylendiamine)	Duslo	2.0
Wax (Micro Crystalline Wax)	Daewon	2.0
TMQ (1,2-Dihydro-2,2,4-trimethyl-quinoline)	Songwon	1.0
Process Oil	Shell	37.5
Sulfur (1% Oil Extended)	Miwon	2.0
CBS N-Cyclohexylbenzo thiazole	Shandong Chemical	2.0
DPG Diphenylguanidine	Shandong Chemical	0.5

가교반응이 시작되어 초기 경화인 scorch가 발생될 수 있으므로 배합시간을 조절하여 105 °C에서 배합을 종료하였다. 실리카와 실란 커플링제의 배합온도에 따른 영향을 파악하기 위한 배합은 실리카와 실란이 첨가되어 믹서 내에서 반응이 일어나는 1단계 배합에서 변경하였다. 배합의 프로세스 및 제어 조건은 Table 2에 나타내었다. 폴리머를 투입하여 20초간 소련을 시킨 후 실리카, 실란 커플링제 및 배합제를 20초에 투입하였고, 제어하고자 하는 온도조건까지 온도를 상승시킨 후 믹서 내에서 고무복합체의 온도를 일정한 상태로 유지하기 위하여 실리카의 분산이 일어날 수 있도록 로터 회전수를 수동으로 조절하여 모든 온도조건에서 충분한 반응과 분산이 일어날 수 있도록 10분간 유지하였다. 배합온도에 따른 고무복합체의 특성 변화를 확인하기 위하여 고무복합체의 배합온도는 105, 120, 130, 140, 160 °C를 유지하였다.

1 단계 배합이 완료된 고무복합체는 two-roll mill을 이용하여 5회 반복 밀링(milling)하여 sheet를 제조하고 4시간 방치한 후 2 단계 배합을 진행하였다. 2 단계는 동일한 배합 프로세스 로 진행하였다.

Table 2. Mixing procedures of the rubber composite sample

	Content	Time(sec)	RPM
First Stage	Batch Weight (g)	1300	
	Fill Factor(%)	0.75	
	TCU (°C)	80	
	Intro Polymer	0	50
	Ram Down	0	50
	Ram Up	20	50
	Silica + Coupling Agent Intro	20	80
	Ram Down	30	80
	Ram Up	35	80
	Ram Down	40	80
	Target Temperature (105 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C, 160 °C)	60~80	Variable
	Dump	Target Temperature	Variable
Second Stage	Batch Weight (g)	1200	
	Fill Factor(%)	0.70	
	TCU (°C)	50	
	Intro MB	0	30
	Ram Down	20	30
	Ram Up	70	30
	Ram Down	80	30
Dump	105 °C	30	

3. 배합 고무 평가

3.1 Mooney viscosity 평가

실란화 반응 온도에 따른 컴파운드의 점도 변화를 관찰하기 위하여 mooney viscometer (MV2000, Alpha, USA)를 이용하였으며, 로터는 L (large)형 로터를 사용하였으며 미가교 시편을 준비하고 1분간 100 °C로 예열을 한 후 동일한 온도에서 로터 회전을 시작하고 4분 후 측정된 값을 사용하였다.

3.2 결합고무(bound rubber)의 평가

결합고무 함량 측정은 고무복합체의 일정량을 작은 조각으로 잘라서 미세한 스테인리스 mesh 용기에 넣고 톨루엔 (toluene)이 담긴 용기속에 침적시켜 측정하였다. 25 °C의 온도에서 용매는 3일에 1회씩 2번에 걸쳐 교환한 후 용제를 잘 씻은 후 내부에 남아있는 겔을 빼내고 105 °C의 오븐에서 3-4 시간 동안 건조시켜 무게를 측정하였다.

분리된 각각의 성분의 무게로부터 결합고무 함량은 아래식으로 측정하였다.

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

$R_B(\%)$: 결합고무 함량

W_{fg} : 충전제와 겔의 무게

W_t : 추출 전 시료 무게

m_f : 고무복합체 중 무기첨가제 + 충전제량

m_r : 고무복합체 중 고무량

3.3 실란반응을 평가

실란반응율은 Pyrolyzer(JAI JCI-22, JAPAN)와 GC/MS (Agilent 7890 GC, 5975C MSD, USA)를 결합한 Py-GC/MS로 분석하였다.⁸ 열분해는 590°C에서 5초간 실행하였고 GC 컬럼은 DB-5ms를 사용하였다. 검출모드는 selected ion monitoring (SIM) mode는 사용하여 SBR과 TESPT의 주요 열생성물만을 검출하였다.

3.4 Rheometer 평가

고무복합체의 가교 특성은 rheometer(ODR2000, Alpha USA)를 사용하여 160°C에서 측정하였다. 이 그래프에서 가교속도 지수인 40% 가교가 진행될 때의 시간인 T40값과 가교반응이 90%이상 진행된 시간인 T90값을 측정하였다. 그리고 가교 전 고무복합체의 점도와 관련 있는 minimum torque값을 측정하였으며, 레오미터의 데이터값을 참고하여 고무복합체의 가교 시간을 결정하였다.

3.5 Blow Point 평가

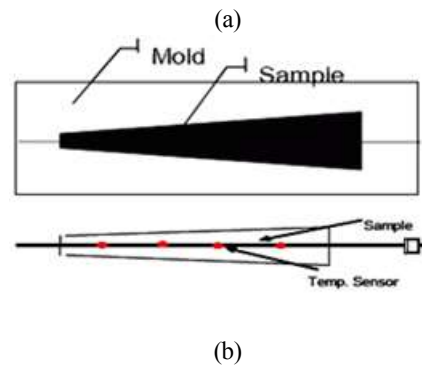
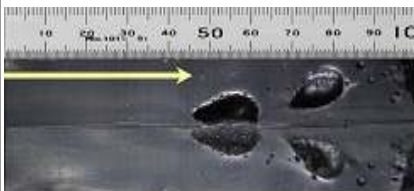
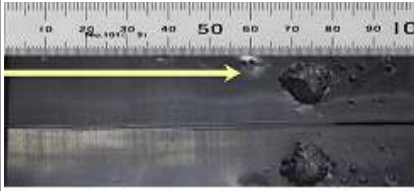
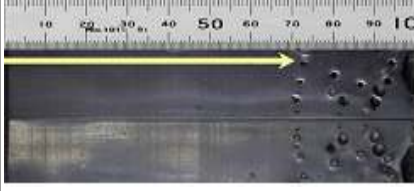




Figure 2. (a) Schematic diagram of the BPA measuring mold and (b) the blow point measured after 10 minutes-crosslinking.

Table 3. Blow point distances of the rubber composites prepared at various reaction temperatures

No.	Mixing Temp'	Mixing Time	Blow Image
TEST1	105 °C	10 min	
TEST2	120 °C		
TEST3	130 °C		
TEST4	140 °C		
TEST5	160 °C		

rheometer에서 산출된 값(T90)으로부터 가교 조건을 결정하면 타이어의 부위별로 내부와 외부의 두께 차이에 기인하여 가교량이 상이하게 된다. 따라서 이러한 타이어의 실제 가교 시간의 결정은 가교 후 금형에서 분리된 타이어에서 일어나는 후 가교 부분까지 고려하여 설정한다. Blow point는 가교 부족 시 발생하는 기포의 한계점을 알아내기 위한 것으로 실제 가교 과정에서 재료 중에 포함되어 있는 휘발 성분이 가교 반응 과정에서 완전히 확산 또는 투과되지 않고 내부에 남게 되어 가교 속도만으로 적정 가교 시간을 산출하기에는 어려움이 있을 경우 blow point analyzer(VR9110, Ueshima사, Japan)를 이용하여 고무복합체 내에서 발생하는 기포 한계점을 산출하여 적정 가교 시간을 산출할 수 있었다.

Blow point 측정은 미가교 고무복합체를 Figure 2(a)와 같은 6~20mm의 기울기를 갖는 몰드를 이용하여 가교 중 샘플의 내부 온도를 계측하여 가교 후에 미 가교 시 발생하는 기포의 한계점 산출 및 가교 중 4개의 다른 지점에서의 온도 상승 곡선으로부터의 열확산 정수 및 등가 가교시간 등을 구하는 장비이다. 본 연구에서는 온도상승 곡선은 구하지 않고 160 °C에서 10분간 가교를 진행하였을 때 Table 3에 나타난 바와 같이 시료의 기포발생 거리를 측정하여 배합조건에 따라 blow point를 평가하였다.

3.6 인장특성 평가

각 고무복합체의 기본특성인 경도, 모듈러스, 인장강도, 신장률, 인열강도 등을 측정하였다. 가황 시편에 대한 인장 물성은 상온에서 측정하였으며 ASTM D-412의 절차에 따라 Instron-6012 인장 시험기를 이용하여 500 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다.

3.7 동적 점탄성 특성 평가

동적 점탄성 특성은 ASTM D5992-96에 나타나 있으며, 본 시험은 시료의 한쪽을 강제적으로 진동 시키고, 반대 측에서 진폭의 비와 위상차를 검출 하는 강제진동법에 의한 측정으로 -80~70 °C의 온도 범위에서 10 Hz의 조건으로 시험하였으며, 온도별 complex Modulus (E^*), storage Modulus (E'), loss Modulus (E'')을 측정하였다. 또한 loss modulus (E'')와 storage modulus (E')와의 비로 $\tan \delta$ 를 구하였고, $\tan \delta$ 곡선의 최대 peak 값일 때의 온도를 측정하여 유리전이온도(Tg)값을 결정하였다.

Strain sweep test는 점탄성시험기(Metravib R.D.S, VA4000)를 이용하여 동적 strain에 따른 storage modulus(E')를 측정하였다. 챔버 내부 온도를 room temperature로 유지 하였으며, frequency 100 Hz, pre-strain 10%로 고정하고 strain amplitude를 0.1~10%까지 변화시키며 storage modulus를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Silica-Silane 고무복합체의 점도 특성

고무복합체의 배합 과정은 통상적으로 분쇄, 혼입, 분산, 단순혼합, 점도 감소 등의 단계를 거쳐 일어나나 이것을 단계적으로 구분하기는 어렵다. Tangential type의 믹서에서는 로터와 챔버의 벽면에서의 전단응력에 의한 혼합과 로터와 로터사이에서의 전단응력에 의한 혼합에 의해 진행된다.¹⁰ 또한 이러한 배합과정에서 발생하는 에너지 소비를 전력치(kw)를 통해 알 수 있으며 총에너지 소비는 적산 전력치(kwh)로 나타난다.

Figure 3은 배합 중 배합온도에 따른 총에너지와 점도의 변화를 나타내었다. 본 연구에서는 배합 중 믹서 내에서의 반응 온도 유지를 위하여 로터의 회전수를 조절하여 배합온도를 유지하였기 때문에 낮은 배합온도로 유지할 때 보다 높은 배합온도를 유지하는데 로터의 회전수가 빨라 총에너지의 소비가 높아

졌으며, 배합 온도가 140 °C까지는 총에너지의 증가에 따라 점도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 160 °C의 배합온도에서는 총에너지 증가에 따른 점도는 오히려 상승하는 것을 알 수 있었다. 이는 Figure 4에 나타난 것과 같이 160 °C의 배합온도에서 결합고무의 급격한 생성에 의한 결과라고 판단된다.

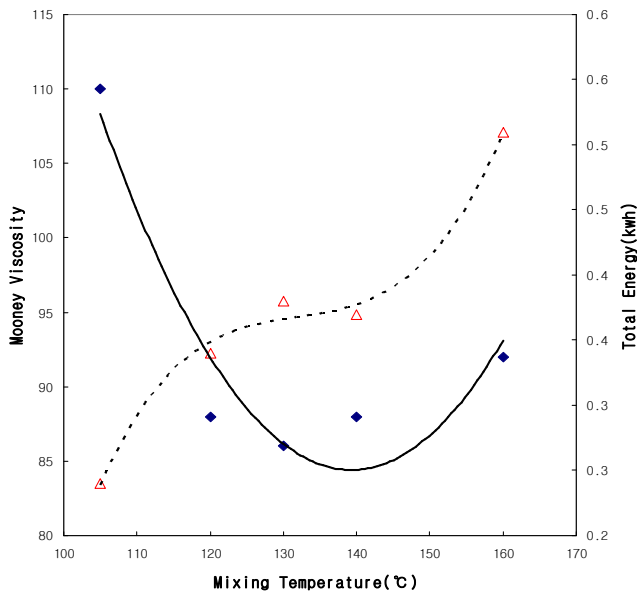


Figure 3. Change of the mooney viscosity with the applied mixing energy.

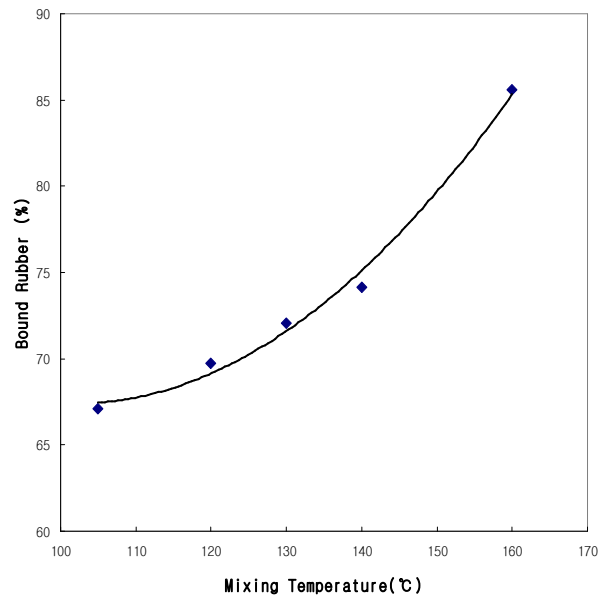


Figure 4. Variation of bound rubber content in the rubber composites with various reaction temperatures. The reactions were performed for 10 minutes at each temperature.

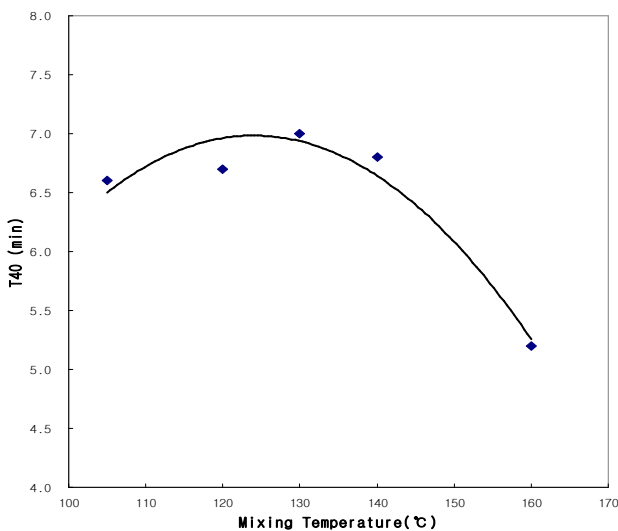


Figure 5. Variation of T40 of the rubber composites with the reaction time at 105, 120, 130, 140, and 160 °C.

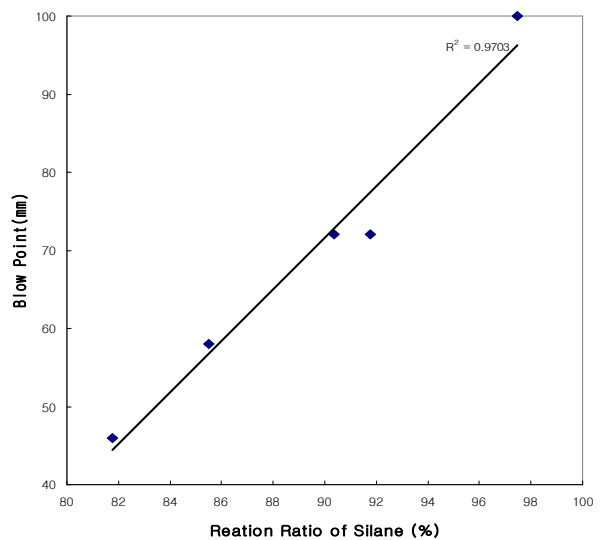


Figure 6. Correlation between the blow point distance and the reaction temperature. The reactions were performed for 10 minutes at each temperature.

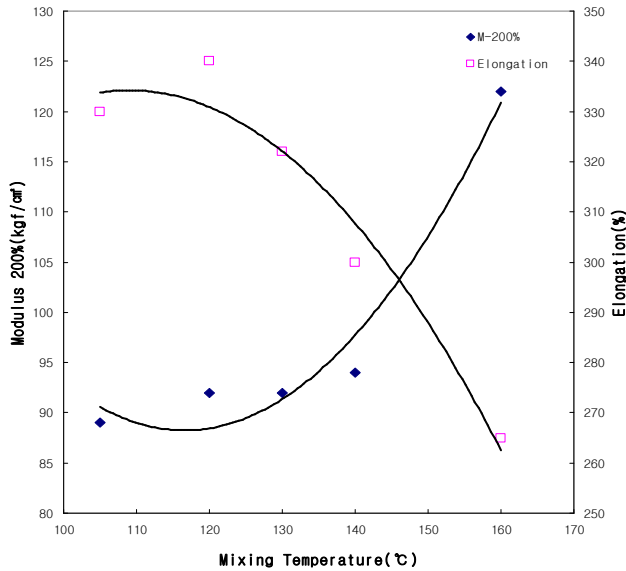


Figure 7. Variation of 200% modulus and elongation of the rubber composites with the reaction temperatures of 105, 120, 130, 140, and 160 °C.

2. Silica-Silane 고무복합체의 가교 특성

배합온도가 다른 고무복합체의 가교특성에 대해 oscillating disk rheometer (ODR)로 측정된 결과 가교반응이 40%정도 진행되는 시간인 T40을 배합온도에 따라 Figure 5에 나타내었다. 배합온도가 105~140 °C를 유지할 경우 배합시간에 따라 T40의 변화는 크지 않지만 배합온도를 160 °C로 상승시킬 경우 T40이 급격히 짧아지는 경향을 보였다. 이는 실리카를 보강제로 사용한 경우 배합과정에서 실리카의 실라놀 그룹과의 결합을 위해 사용한 실란 커플링제의 tetrasulfide 그룹이 폴리머 체인에 결합되어 초기 가교가 진행되었기 때문이라고 판단된다.³

또한 보강제로 실리카가 사용되었을 경우 실리카 표면에 존재하는 수분과 실라놀반응에서 에탄올이 발생되기 때문에 카본블랙을 보강제로 사용하였을 경우보다 기공의 발생 가능성이 훨씬 높다.¹¹⁻¹³ 고무복합체의 가교특성에서 blow point의 발생은 내부의 수분을 포함한 휘발성 물질이 존재할 경우 충분한 조건에서 가교가 진행되지 못하고 중단되었을 경우에 생긴다. 본 연구에서는 동일한 조성의 고무복합체를 적용하여 실란 커플링제와의 배합온도를 변화하였을 경우 기공의 발생이 시작되는 길이를 blow point analyzer의 몰드를 사용하여 확인한 결과를 Table 3에 나타내었으며, 그 결과를 배합온도에 따라 Figure 6에 나타내었다. 믹서 내에서 배합온도가 상승함에 따라 실란화 반응의 활성화되어 배합 중 에탄올이 발생하여 제거되었으나, 낮은 온도로 배합 중의 실란화 반응보다 가교 중에 실란화 반응이 일어남으로써 부산물인 에탄올의 증가로 인해 blow point가 발생하는 거리는 짧아진 것으로 판단된다.

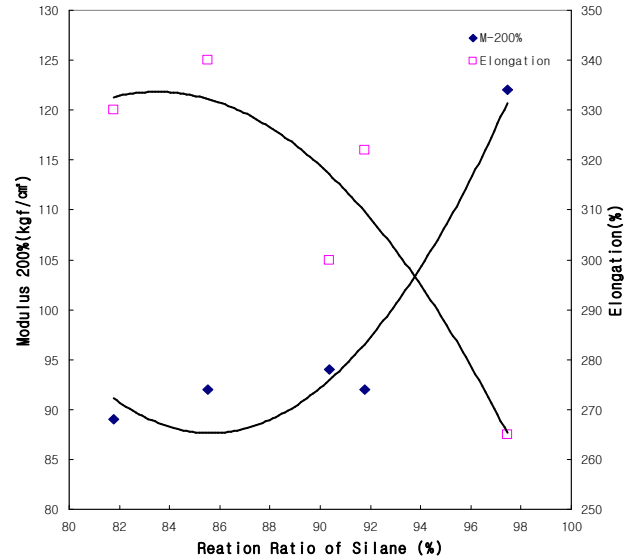


Figure 8. Variation of 200% modulus and elongation of the rubber composites with the reaction ratio of silane at 105, 120, 130, 140, and 160 °C.

3. Silica-Silane 고무복합체의 인장 특성

배합온도에 따른 고무복합체의 기계적 물성을 평가한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 믹서 내에서 배합온도에 따른 200% modulus는 Figure 7에 나타낸 바와 같이 140 °C까지는 변화없이 유지되나, 160 °C의 배합온도에서는 급격하게 상승하는 결과를 나타내었다. 이는 앞서 서술한 바와 같이 배합온도의 상승에 따라 보강효과를 발휘하는 결합고무의 생성이 많아짐에 따라 고무복합체 내에서 보강제의 체적분율이 상승하는 것과 동일한 효과를 가져왔으며, 결합고무로 인한 분자의 유연성이 저하된 상태가 된 것으로 판단된다. 또한 Figure 8에서 보는 바와 같이 실란 반응율과 고무복합체의 기계적 물성과의 상관성을 분석한 결과 대략적으로 실란반응율이 93%를 넘어서게 되면 200% modulus는 급격하게 상승하고, 이에 따른 신장율은 급격하게 하락하는 것으로 나타났으며, 이러한 실란화 반응이 급격히 일어나는 온도는 배합온도가 160 °C로 유지되었을 때이다.

4. Silica-Silane 고무복합체의 동적 점탄성특성

고무복합체로 구성된 타이어의 성능예측에 이용되는 동적 특성의 대표적인 값들은 유리전이온도(T_g , glass transition temperature), 젖은 노면에서의 마찰력($0^\circ\text{C tan } \delta$), 연비성능($60^\circ\text{C tan } \delta$) 및 complex modulus(E^*), storage modulus(E'), loss modulus(E'') 등이 있다. Figure 9는 $-80\sim 70^\circ\text{C}$ 구간에서 온도를 상승시키면서 동적 점탄성을 측정된 $\tan \delta$ 의 결과를 배합 온

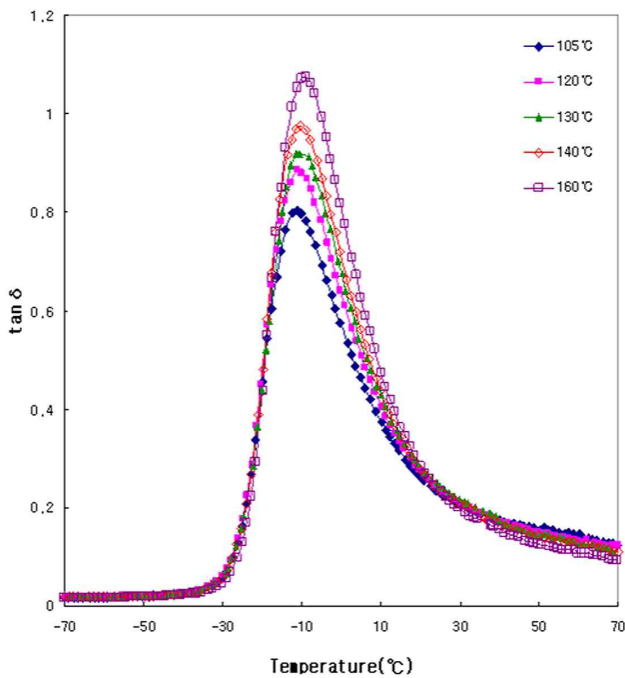


Figure 9. Variation of $\tan \delta$ values of the rubber composites with temperatures. The rubber composites were prepared at 105, 120, 130, 140, and 160 °C.

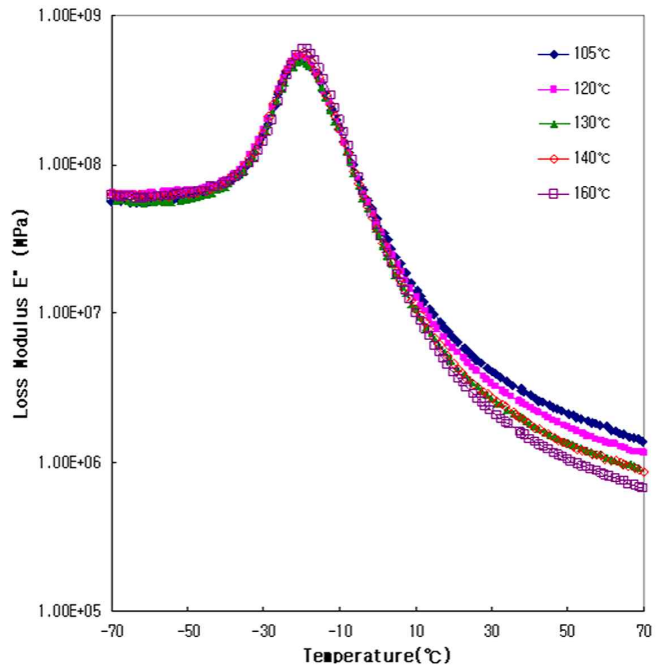


Figure 10. Variation of loss modulus of the rubber composites with temperatures. The rubber composites were prepared at 105, 120, 130, 140, and 160 °C.

도별로 나타내었다. Tg 부근의 온도에서는 폴리머 분자의 마이크로 운동이 억제된 상태이기 때문에 고무복합체의 히스테리시스 높게 되고, 결과적으로 $\tan \delta$ 가 높게 나타난다. 배합 온도를 변경하여 제조된 고무복합체의 동적점탄성 측정 결과 배합온도가 높을수록 젖은 노면 제동력을 나타내는 0 °C $\tan \delta$ 가 높게 나타났다. 이는 배합온도의 상승에 따라 실리카와 실란 커플링제의 반응이 높아짐에 따라 폴리머와 실리카의 결합에 의한 결합고무의 형성이 높아지고, 결국 결합고무가 고무복합체 내에서 충전제로서의 역할을 하게 되어 상대적으로 폴리머의 체적분율이 감소하여 분자쇄의 운동이 억제되었기 때문에 높은 히스테리시스 특성이 나타난 것으로 판단된다. 반면 타이어의 회전저항 성능을 나타내는 지표인 60 °C $\tan \delta$ 는 배합온도의 상승에 따라 낮아져 고무복합체의 히스테리시스 특성이 향상된 것으로 나타났다. 이는 실리카와 실란커플링제와의 반응이 활성화되어 실리카 자체의 응집이 적어져 매트릭스인 폴리머 내에서 실리카가 양호한 분산 상태로 되었기 때문으로 판단된다. 실리카의 경우 실란 커플링제와 반응 시 실리카 표면에 존재하는 -OH 그룹과 실란 커플링제의 ethoxy 그룹 사이에 화학적 결합에 기인하여 고무복합체 내에서 양호한 실리카의 분산이 이루어지는 것으로 알려져 있다.¹² 이러한 히스테리시스 특성의 향상은 Figure 10에 나타난 loss modulus 측정에서도 동일한 양상으로 나타난다.

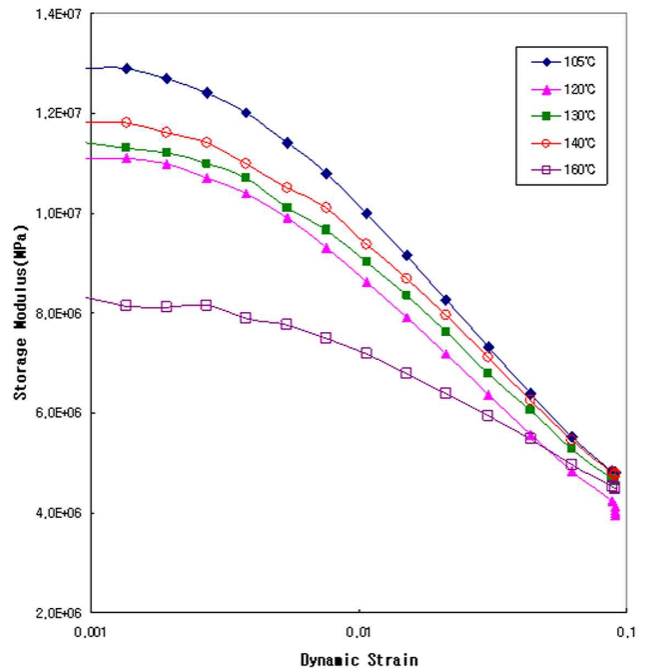


Figure 11. Effect of the reaction temperature on the storage modulus of the rubber composites with dynamic strain. The reaction time of all the composites was 10 minutes.

충전제인 실리카 상호간의 interaction의 상태는 dynamic strain을 증가시키면서 측정된 storage modulus의 값으로 payne effect를 확인 할 수 있다. Figure 11은 배합온도를 달리한 조건에서 payne effect를 측정하였다. 그러나 배합온도 만을 변화시킨 조건에서는 105 °C와 160 °C에서만 명확한 차이를 나타낼 뿐 120~140 °C의 온도 구간에서는 온도의 상승에 따른 일정한 경향은 나타나지 않았다. 이는 105 °C에서는 10분간의 배합으로 실란화 반응이 충분하지게 일어나지 않아, 고무복합체 내에서 실리카의 분산이 잘 이루어지지 않은 것으로 판단되며, 반대로 160 °C에서의 낮은 storage modulus 값은 실란반응율이 증가하여 filler-filler interaction이 감소하였기 때문으로 판단된다.

IV. 결 론

고무복합체의 배합시 온도를 제어하여 배합고무 점도, 실란화 반응율, 결합고무량, blow point, 기계적 물성 및 동적점탄성을 평가한 결과 낮은 배합온도 조건에서는 점도의 저하, 가교속도, blow point 발생 길이 및 동적점탄성 측정의 결과에서 나타나듯이 기계적 혼련 효과가 크게 나타난 것으로 판단된다. 반면 160 °C의 높은 배합온도 조건에서는 점도 및 modulus의 상승, 가교속도의 단축 및 blow point발생의 지연 등에서 나타나듯이 기계적인 혼련 효과 외에 실란화 반응의 활성화 및 결합고무의 증가로 인한 것으로 판단된다. 특히 동적 점탄성 특성에서는 배합온도의 상승에 따른 결합고무의 증가로 0 °C $\tan \delta$ 의 상승과 실란화 반응의 활성화로 60 °C $\tan \delta$ 의 저하가 나타났다. 그러나 120 °C에서 140 °C영역에서는 배합온도 변화에 따른 실란화 반응율은 증가하였으나, 실리카 분산과 상호 interaction을 나타내는 항목인 payne effect에서는 명확한 경향성을 판단하기 어려웠다. 따라서 고무복합체의 배합시 실란화 반응과 실리카 분산의 최적 조건을 찾기 위하여 120~140 °C 반응온도 영역에서 배합시간에 대한 연구가 더 필요할 것으로 생각된다.

Reference

1. R. Hui, Q. Yixin, and Z. Suhe, "Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber with Silica Modified by Silane Coupling

Agents: Experimental and Theoretical Chemistry Study", *Chinese J. Chem. Eng.*, **14**, 93 (2006).

2. J. L. Valentin, I. Mora-Barrantes, A. Rodriguez, L. Ibarra, and L. Gonzalez, "Effect of Oleyl Amine on SBR Compounds Filled with Silane Modified Silica", *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1806 (2007).

3. P. A. Ciullo, and N. Hewitt, "The Rubber Formulary", p28, Noyes Publications, New York, (2003).

4. J. W. ten Brinke, S. C. Debnath, L.A.E.M. Reuvekamp, and J. W. M. Noordermeer, "Mechanistic Aspects of the Role of Coupling Agents in Silica-Rubber Composites", *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1165 (2003).

5. C. J. Lin, W. L. hergenrother, and A. S. Hilton, "Mooney Viscosity Stability and Polymer Filler Interactions in Silica Filled Rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 215. (2002).

6. 한승철, 최석주, 한민현, "실리카 고무배합기술", *고무기술*, **2**, 100 (2001).

7. A. Ansarifar, H. P. Lim, and R. Nijhawan, "Assessment of the Effect of a Bifunctional Organosilane on the Bound Rubber and Properties of Some Natural Rubber Compounds", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 9 (2004).

8. S. H. Ha, S. W. Kim, and H. K. Jeong, "Investigation of Reaction Rate of Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulphide in Silica-filled Compound using Pyrolysis-gas Chromatography/mass Spectrometry", *Asian J. Chem.*, **25**, 9, 5245 (2013).

9. K. J. Kim and J. Vanderkooi, "Moisture Effects on TESPDSilica/CB/SBR Compounds", *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).

10. Richard F.Grossman, "The Mixing of Rubber, Chapman & Hall", **5** (1997).

11. S. R. Raghavan, H. J. Walls, and S. A. Khan, "Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids: New Evidence for Solvation Forces Dictated by Hydrogen Bonding", *Langmuir*, **16**, 21, 7920 (2000).

12. B. B. Boonstra, "Role of Particulate Fillers in Elastomer Reinforcement: a review", *Polymer*, **20**, 691 (1979).

13. M. J. Wang, "Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 3, 510 (1998).