



## 변성 S-SBR Silica-Silane 고무복합체의 배합조건에 대한 연구 ; II. 배합온도와 시간의 영향

장석희<sup>†</sup> · 김옥수 · 강용구 · 한민현 · 장상목\*

넥센타이어(주), \*동아대학교 화학공학과

접수일(2013년 5월 3일), 수정일(2013년 5월 10일), 게재확정일(2013년 5월 21일)

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

Suk-Hee Jang<sup>†</sup>, 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 10, 2013, Accepted May 21, 2013)

**요약** : 실리카와 실란을 포함하는 고무 복합체의 최적 배합조건을 찾기 위하여 배합온도와 시간을 달리한 고무복합체의 특성을 평가하였다. 고무복합체의 제조를 위한 배합온도는 120 °C, 140 °C, 160 °C의 다양한 배합시간으로 배합한 후 고무복합체의 특성을 평가하였다. 배합시간이 증가할수록 점도의 감소와 결합고무가 증가하였으나, 배합시간의 증가에 따른 점도의 변화는 배합온도가 낮을수록 크고, 결합고무의 증가속도는 온도가 높을수록 크게 나타났다. 낮은 온도인 120 °C인 경우 배합 시간이 바뀌어도 가교 속도는 거의 일정한 반면 10분 이하의 배합 시간에서는 분산이나 반응이 충분치 않음을 동적 점탄성과 분산 평가 등을 통하여 알 수 있었다. 반대로 높은 온도에서는 충분한 반응에 의하여 동적 점탄성 특성 등이 우수한 것으로 나타나지만 가교 속도나 물성의 변화 등이 매우 민감하고 과도한 결합고무의 형성 때문에 적합한 온도 조건이 아님을 확인하였고, 변성 S-SBR 실리카 배합에서는 140 °C에서 10분 정도의 배합이 분산과 실리카-실란 결합의 최적 조건임을 확인하였다.

**ABSTRACT** : The properties of the rubber composites containing a silane and silica were evaluated by changing the mixing time and temperature, in order to find the optimum mixing conditions. Characteristics of the compounds were evaluated after mixing at 120 °C, 140 °C, and 160 °C with various mixing time. With increasing of mixing time, mooney viscosity decreased while the bound rubber contents of the compounds increased. Viscosity rise by increased mixing time was bigger at low temperature and the higher the mixing temperature the faster in the formation of bound rubber. With lower mixing temperature of 120 °C, cross-linking rate was almost constant. Dynamic viscoelastic properties and dispersity of the compound showed that dispersion of ingredients and reaction was not sufficient with the mixing time of less than 10min. On the contrary, with high temperature, it was obvious that good dynamic and physical properties could be obtained due to sufficient coupling reaction, however it was thought this high temperature is not optimum because of sensitive cross-linking rate and physical properties and excessive formation of bound rubber. Consequently, it was confirmed that the mixing condition of 10min at 140 °C was optimum for the silane coupling reaction and dispersion of functionalized S-SBR containing silica and silane.

**Keywords** : solution SBR, silanization, mixing temperature, mixing time, dynamic viscoelastic properties

## I. 서 론

실리카의 표면은 폴리실록산 구조와 실라놀기로 인한 표면의 높은 극성 때문에 폴리머 매트릭스에 실리카 입자를 골고

루 분산시키기 매우 어렵다.<sup>1,2</sup> 실리카의 표면 화학적 특성은 표면에 존재하는 실라놀 그룹의 밀도에 좌우되며, 실리카 표면에 존재하는 실라놀 그룹은 Hockey에 의해 보고된 바와 같이 isolated, vicinal, germinal 실라놀 그룹의 세가지 형태로 존재한다고 한다.<sup>3,4</sup>

<sup>†</sup> Corresponding Author. E-mail: [shjang@nexentire.co.kr](mailto:shjang@nexentire.co.kr)

실리카를 배합하면 미가교 고무복합체의 점도가 큰 폭으로 상승해 가공성이 저하하며, 부착 수분량이 스코치나 가교속도에 영향을 주어 가공안정성 저하의 원인이 된다. 또한 표면의 극성 실라놀은 유황과 촉진제의 흡착을 유도하여 일부 가교제가 폴리머와의 가교 반응에 참여를 못하여 고무복합체의 가교속도가 지연되기 때문에 주의가 필요하다.<sup>56</sup> 이런 단점을 극복하기 위해서 실리카 표면의 실라놀이나 수분의 영향을 막기 위한 목적으로 극성 물질인 실리카 분산제를 실리카와 함께 배합하거나 실란 커플링제를 이용하여 실리카 분산 및 화학적 결합을 향상시키는데 이용되고 있다.

고무복합체의 배합 중 실리카-실란 커플링제의 반응은 실리카의 실라놀 그룹과 실란 커플링제 사이의 축합반응과 실란 분자들사이에서 일어나는 축합반응의 복잡한 반응이다. 종래의 연구에서 알 수 있듯이 실리카의 구조, pH, 수분의 함량은 물론 실란의 종류에 따라서도 다른 반응거동을 보이는 것으로 알려져 있다.<sup>7</sup> 최근에는 폴리머의 주쇄 혹은 말단에 다양한 변성기들을 치환시킨 기능성 폴리머들이 개발되어 실리카와의 결합을 증대시켜 고무복합체의 특성을 향상시키는 시도가 이루어지고 있어 이에 대한 새로운 배합조건의 설정이 필요하다.

앞선 연구결과에 있어서 실리카와 실란이 함유된 고무복합체의 배합 과정에서 배합온도를 달리하고 각 온도별로 10분간 유지하였을 때 고무복합체의 여러 가지 물성을 평가한 결과 120 °C 이하의 낮은 온도와, 160 °C의 높은 온도에서 배합된 고무복합체는 실리카-실란 반응이 적절하게 일어나지 못하여 기계적 물성과 가공성이 저하되는 문제점을 확인한바 있다. 또한 120, 130, 140 °C 온도에서는 효율적인 실리카-실란 반응이 일어났는지에 대한 확실한 차이점을 발견하기 어려웠다. Luginsland는 실리카-실란이 함유된 고무복합체의 가공조건에 대한 연구에서 120, 145, 165 °C의 각기 다른 배합온도에서 3분부터 15분까지 다양한 시간 동안 배합된 고무복합체의 점도 변화를 관찰하였다.<sup>8</sup> 그 결과 배합온도 및 시간이 증가함에 따라 무늬 점도값은 감소하는 경향을 나타내나, 165 °C 반응 온도의 경우 8분이상 배합시 145 °C 반응 온도 대비 상대적으로 높은 무늬 점도값을 나타내었다. 이는 실리카-실란의 반응이 너무 빠르거나 실리카의 표면에서 일어나는 실란의 side reaction 반응과 같은 2차 반응 속도에 따라 고무복합체의 점도 양상이 다르게 나타난다고 보고하였다.<sup>8</sup> 따라서, 실리카가 함유된 고무복합체의 경우 배합조건에 따른 실리카와 실란의 반응과 실리카의 분산 등의 결과에 따라 물성의 차이가 많이 날 수 있으므로 지속적인 연구가 필요한 실정이다. 본 연구에 사용된 폴리머는 최근 개발된 용액중합 스티렌부타디엔고무(SBR)로써 실리카와 직접 반응을 할 수 있는 관능기가 도입된 기능성 폴리머이기 때문에, 종래의 폴리머와 전혀 다른 거동을 할 수 있으므로 이에 대한 평가를 통하여 기능성 변성 S-SBR과 실리카-실란이 함유된 고무복합체의 배합조건에 대

한 최적 조건을 찾을 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 배합 온도 및 시간에 따른 고무복합체의 특성 연구를 통하여 최적의 배합조건을 찾고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

본 실험에서 사용한 원료고무는 승용차용 래디얼 타이어의 트래드용 고무복합체에 적용하는 solution SBR(HPR350; styrene 함량; 20%, vinyl content in butadiene; 55%)을 사용하였으며, 보강제로 실리카(Ultrasil 7000GR; BET 175 m<sup>2</sup>/g)와 커플링제로써 bis(trithoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT)에 카본블랙을 바인더로 제조된 X-50S(Evonik Carbon Black Korea사)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, 황성화제, 노화방지제, 가공오일 및 황은 상용화된 재료를 사용하였으며, Table 1에 고무복합체 조성을 나타내었다.

**Table 1. Formulations of the rubber composites used in this study**

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-phenylenediamine)	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

**Table 2. Mixing procedures of the rubber composite samples.**

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 (120°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	

## 2. 고무복합체의 제조

폴리머와 필러 및 첨가제를 함유한 고무복합체는 실험실용 1.6 L banbury 믹서에서 2 단계로 배합하였다. 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 유황의 활성화에 의해 가교반응이 시작되어 초기 경화된 scorch가 발생할 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 소련 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 제어된 온도조건에서 유지되는 시간을 변경하여 진행하였다. 배합온도 및 시간에 따른 고무복합체의 특성 변화를 확인하기 위하여 고무복합체의 배합온도는 120, 140, 160 °C를 유지였으며, 각 배합온도 조건에서 2분에서 20분간 배합을 진행하였다. 1 단계 배합이 완료된 고무복합체는 two-roll mill을 이용하여 5회 반복 밀링(milling) 하여 sheet를 4시간 방치한 후 2 단계 배합을 진행하였다. 2 단계는 동일한 배합 프로세스로 진행하였다.

## 3. 배합고무의 평가

### 3.1 Mooney viscosity 평가

실란화 반응 온도에 따른 고무복합체의 점도 변화를 관찰하기 위하여 mooney viscometer(MV2000 ALPHA사, USA)를 이용하였으며, 로터는 L (large)형 로터를 사용하였으며 미가교 시편을 준비하고 1분간 100 °C로 예열을 한 후 동일한 온도에서 로터는 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 침적시킨다. 25 °C의 온도에서 용매는 3일에 1회씩 2번에 걸쳐 교환한 후 용제를 잘 씻은 후 내부에 남아있는 겔을 빼내고 105 °C의 오븐에서 3~4시간 동안 건조시켜 무게를 측정하였다.

분리된 각각의 성분의 무게로부터 결합고무 함량은 아래식으로 측정하였다.

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

$R_B(\%)$ : 결합고무함량

$W_{fg}$ : 충전제와 겔의 무게

$W_t$ : 추출 전 시료 무게

$m_f$ : 고무복합체 중 무기첨가제 + 충전제량

$m_r$ : 고무복합체 중 고무량

### 3.3 실란 반응을 평가

실란 반응율은 Pyrolyzer(JAI JCI-22, JAPAN)와 GC/MS (Agilent 7890 GC, 5975C MSD, USA)를 결합한 Py-GC/MS로 분석하였다.<sup>9</sup> 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 ODR2000 rheometer를 사용하여 160°C에서 측정하였다. 이 그래프에서 가교속도 지수인 40% 가교가 진행될 때의 시간인 T40값과 가교반응이 90%이상 진행된 시간인 T90값을 측정하였다. 그리고 가교전 고무복합체의 점도와 관련 있는 minimum torque값을 측정하였으며, 레오미터의 데이터값을 참고하여 고무복합체의 가교 시간을 결정하였다.

### 3.5 가교 활성화에너지 평가

가교활성화 에너지 분석에 앞서 표준물질인 indium과 zinc를 이용하여 DSC (PerkinElmer Pyris 1, USA) 온도와 heat flow를 보정하였다. 분석에 사용된 모든 미가교의 질량은 10mg로 동일하게 측정하였으며, aluminum sample pan을 사용하였다. 동적 DSC법을 적용하기 위해 준비된 고무복합체의 시료는 승온 속도가 각기 다른 20, 30, 40 K/min의 질소 (20 ml/min) 분위기 하에서 분석을 실시하였다. 가교 피크점의 온도는 분석이 완료된 DSC thermogram의 최대점을 선택하였고, 각 승온 속도에서의  $\ln(q/T_p^2)$ 와  $1/T_p$ 를 도식화 하여 얻어진 일차식의 기울기를 통해 의 가교 활성화에너지를 산출하였다.

### 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.

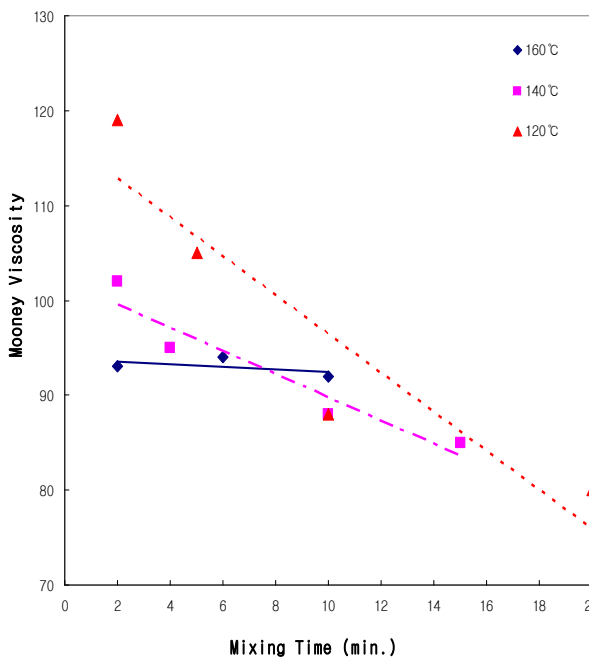
### 3.7 동적 점탄성 특성 평가

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( $T_g$ )값을 결정하였다.

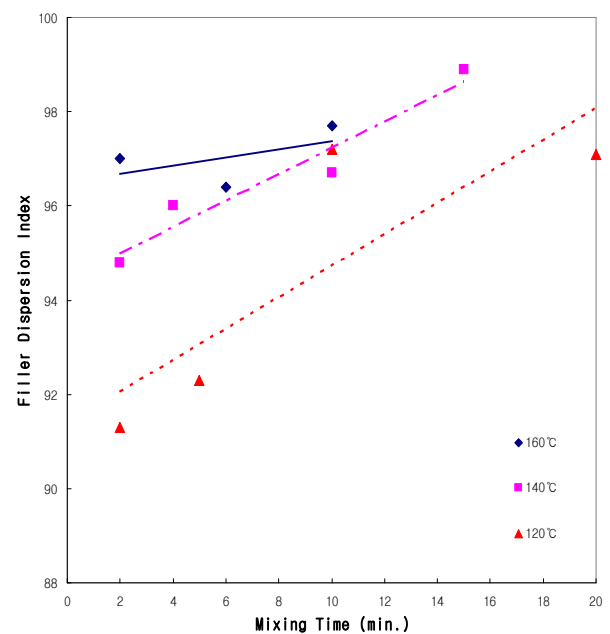
Strain sweep test는 점탄성시험기(VA4000, Metravid사, France)를 이용하여 동적 strain에 따른 storage modulus( $E'$ )를 측정하였다. 챔버 내부 온도를 room temperature로 유지 하였으며, frequency 100 Hz, pre-strain 10%로 고정하고 strain amplitude를 0.1~10%까지 변화시키며 storage modulus를 측정하였다.

### 3.8 실리카 분산도 평가

분산도의 측정은 ISO 11345 (Rubber-Assessment of carbon black and carbon black/silica dispersion-Rapid comparative method-C) 시험법에 따라 disper grader+ (Dynisco사, USA)를 이용하여 측정하였다. 두께 8 mm, 너비 10 mm 크기로 미가교 고무복합체의 절단면을 100배율의 마이크로 현미경 렌즈를 이용



**Figure 1.** Changes of mooney viscosity of the rubber composites with the reaction time at 120, 140, and 160 °C.



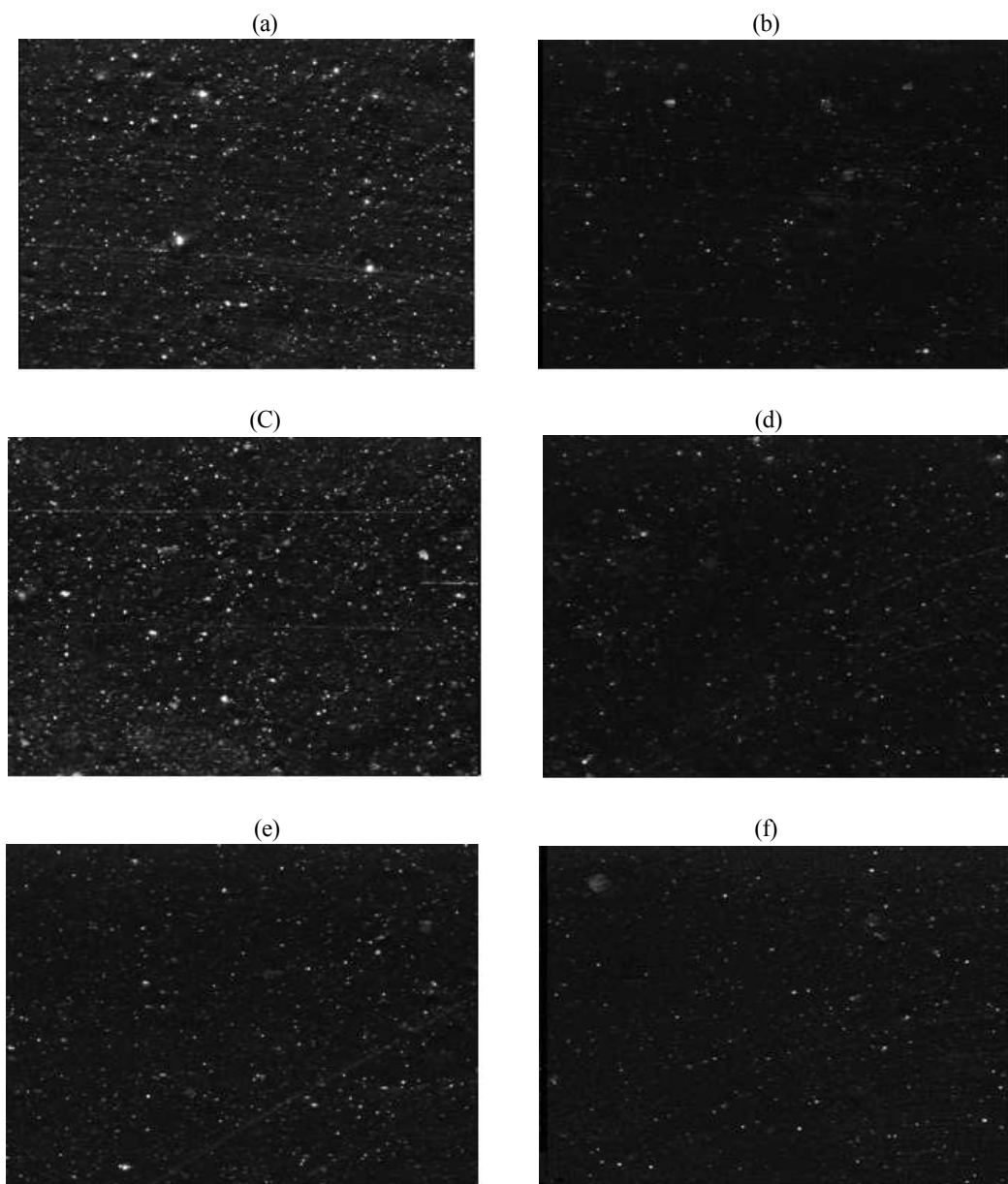
**Figure 2.** Variation of the filler dispersion index of the rubber composites with the reaction time at 120, 140, and 160 °C.

하여 측정하였으며, 5번 이상 스캔하여 응집체 사이즈  $23 \mu\text{m}$  를 기준으로 하여  $23 \mu\text{m}$  클 경우 충전제가 미분산된 것으로 판단하며,  $23 \mu\text{m}$  작을 경우 분산으로 판단하여 응집체의 사이즈, 응집체의 개수 및 white area의 정도를 측정하여 분산도를 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Silica-Silane 고무복합체의 점도 특성

소수성인 카본블랙과 달리 친수성인 실리카는 소수성인 폴리머와 잘 섞이지 않으며, 실리카 입자 상호간의 인력이 커서 분산이 어렵기 때문에 우수한 기계적 물성을 얻기 위해서는 실란 커플링제를 사용하여 실란반응에 의한 화학결합이 필요하다.<sup>12</sup> Figure 1은 배합온도와 시간에 따른 점도의 변화를 측정하여 나타내었다. 반응온도 유지를 위하여 로터의 회전수를 조절한 본 연구에서 배합온도가 낮을수록 배합시간의 증가에 따른 점도저하가 크게 나타났고, 배합온도가 상대적으로 높은  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 배합시간의 증가에도 불구하고 점도는 큰 변화 없이 유지되었다. 이는 낮은 배합온도에서는 믹서 내에서 고



**Figure 3.** Images of the filler dispersion in the rubber composites. (a) and (b) mixed for 2 minutes and 20 minute at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c) and (d) mixed for 2 minutes and 15 minute at  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , and (e) and (f) mixed for 2 minutes and 20 minute at  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively.

무복합체에 걸리는 전단응력이 크게 작용하여 양호한 실리카의 분산에 의해 점도저하가 크게 나타난 것으로 판단된다. 반면 높은 배합온도에서의 점도는 두가지의 경우로 추측이 가능하다.

첫째, 배합온도의 유지를 위해 로터의 rpm을 빠르게 조절한 결과 배합시간의 증가에 따라 실리카의 응집구조가 파괴되어 폴리머 매트릭스와의 접촉면적이 커져서 상대적으로 결합고무의 함량이 증가하게 되고, 기계적인 분자쇄의 절단이 분산과 상쇄되어 나타난 것으로 추정된다. 둘째, 배합의 초기부터 실리카-실란의 반응이 활성화될 수 있는 온도조건들이 충족되었기 때문에 실란 커플링제로 사용한 TESPT내의 sulfur가 해리되어 고무복합체 내에서 폴리머의 사슬과 결합하여 초기 가교가 일어난 것으로 추정할 수 있다.

배합조건에 따른 배합시간의 증가에 따른 실리카의 분산지수와 분산상태의 이미지를 Figure 2와 Figure 3에 각각 나타내었다. Figure 2에 나타난 것과 같이 실리카의 분산도 지수는 높은 온도에서 배합할수록 분산도 지수가 높으며, 배합시간의 증가에 따라 분산도지수가 향상됨을 알 수 있었고, Figure 3에서 나타난 바와 같이 배합시간의 증가에 따라 실리카의 분산상태가 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 높은 온도인 160 °C의 배합조건에서는 단시간의 배합에도 높은 분산도지수를 나타낸 반면, 배합시간의 증가에 따른 차이는 명확하게 나타나지 않았다. 위에서 언급한 분산도 지수와 분산 이미지의 결과를 종합해보면 120 °C에서 10분 이상 배합조건이 유지될 경우 실리카의 분산에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

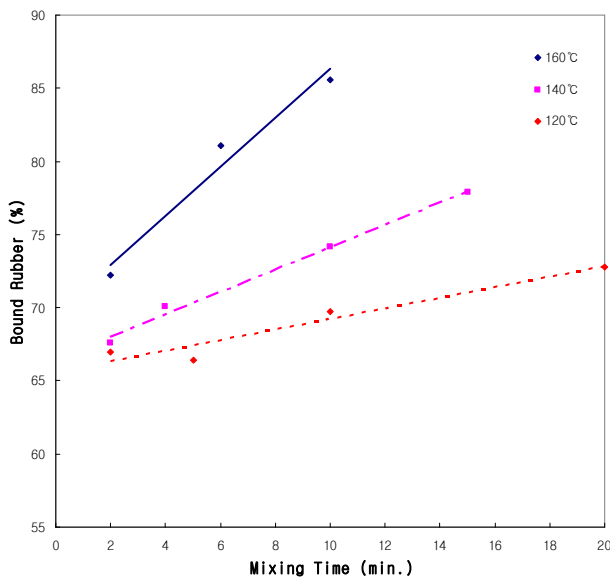


Figure 4. Variation of the bound rubber contents with the reaction time at 120, 140, and 160 °C.

Figure 4에 나타난 결합고무의 함량과 배합시간에 대한 결과에서는 고무복합체의 배합온도에 따라 결합고무의 함량이 높아지며 배합시간의 증가에 따른 기울기가 커지는 것에서 알 수 있다. 또한 160 °C에서 2 분 배합된 고무복합체의 결합고무 함량은 120 °C에서 20 분간 배합된 고무복합체에서 결합고무의 함량과 유사하게 나타난 것으로 보아 결합고무의 함량은 배합시간 보다는 배합 온도조건에 의존성이 더 큰 것으로 판단된다.

높은 온도조건에서의 배합시 점도 변화가 적은 이유로 추정되는 두번째 이유인 초기 가교가 발생하는 부분은 DSC를 이용한 활성화에너지의 측정을 통해 검증하였으며 Figure 5에 결과를 나타내었다. 발열반응으로 진행되는 고무복합체의 가교반응은 DSC의 활성화에너지를 구하여 가교 반응성을 평가하는데 유용한 지표로 사용되고 있으며, 활성화에너지가 낮을수록 가교 반응이 쉽게 진행되어 가교속도가 빨라진다고 알려져 있다.<sup>10,11</sup> Figure 5에서 보는 바와 같이 120 °C로 유지되었을 경우 시간의 증가에 따른 활성화에너지의 변화가 거의 없는 반면 160 °C로 유지하였을 경우 급격한 활성화에너지의 변화가 나타난 것으로 보아 앞서 추정된 실란커플링제 내의 sulfur의 해리에 의한 초기 가교를 입증할 수 있었다. 이러한 초기 가교의 부분은 다음 장에 설명될 가교시간의 측정을 통해 확인해 보았다.

## 2. Silica-Silane 고무복합체의 가교 특성

배합온도 및 시간이 다른 고무복합체의 가교특성에 파악하기 위해 ODR로 측정된 T40의 결과를 Figure 6에 나타내었다.

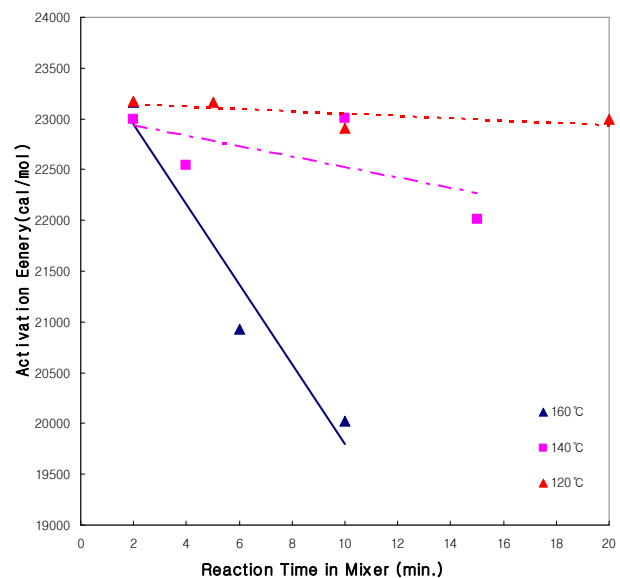


Figure 5. Changea of the activation energy with the reaction time at 120, 140, and 160 °C.

배합온도가 120 °C로 유지되었을 경우 배합시간의 증가에 따라 T40의 변화가 거의 없이 나타난 것으로 보아 실리카와 실란 커플링제의 기계적인 분산만 일어난 것으로 판단되며, 140 °C로 유지하였을 경우 배합시간의 증가에 따라 소폭의 가교시간 단축이 일어난 것에 비해 160 °C로 유지 시에는 6분 정도의 배합시간 증가에서도 약 2분 이상의 T40이 빨라지는 결과를 얻었다. 이는 카본블랙을 보강제로 사용한 경우 배합 과정에서는 카본블랙 표면의 reactive site로 인해 폴리머 분자쇄와 물리적 결합에 의해 결합고무가 형성되어 화학반응이 없는 반면 실리카를 보강제로 사용한 경우 배합과정에서 실리카의 실라놀 그룹과의 결합을 위해 사용한 실란 커플링제의 tetra-sulfide가 분리되어 매트릭스인 폴리머 체인에 결합되어 초기 가교가 진행된다고 알려져 있다.<sup>11</sup> 따라서 실리카-실란이 함유된 고무복합체의 경우 160 °C로 배합시 가공안정성 측면에서 상당한 주의를 요하며 적절한 배합온도는 140 °C 에서 배합시간의 설정에 유의하여 설정할 필요가 있을 것으로 판단된다.

### 3. Silica-Silane 고무복합체의 인장 특성

믹서 내에서 배합온도와 시간에 따른 200% modulus 변화를 Figure 7에 나타내었다. 120 °C의 배합온도에서는 배합시간의 증가에도 불구하고 변화가 없는 것으로 나타났으며, 140 °C에서는 배합시간의 증가에 따라 200% modulus는 소폭 상승하고, 160 °C에서는 배합시간의 증가에 따라 급격하게 높아지는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 Figure 4에서 보인 바와 같이 배합시간의 증가에 따라 결합고무의 함량이 증가하게 되고,

고무복합체에서 생성된 결합고무는 폴리머에 비해 상대적으로 단단한 영역으로 작용하여 보강제의 체적분율이 상승하는 효과와 동일한 영향을 미치게 되었고, 결과적으로 분자의 사슬의 유연성이 저하되어 modulus가 상승한 결과로 보여진다.

### 4. Silica-Silane 고무복합체의 동적 점탄성특성

고분자 물질로 이루어진 고무복합체는 점성과 탄성이 공존하는 대표적인 점탄성 물질이다. 타이어와 같이 동적 반복 변형을 하는 제품의 역학적 성질은 점탄성 물질인 고무복합체의 점성과 탄성을 분리하여 측정된 데이터를 이용하여 제품의 성능을 예측하고 있으며, 점성과 탄성의 두가지 성질 중 어느 부분이 크게 작용하느냐에 따라 점성체의 특성을 가지는지 혹은 탄성체의 특성을 가지는지를 나타낸다.<sup>13</sup>

시료의 끝단에 변형이나 힘을 가하면서 시료에 가해지는 힘이나 변형을 측정하게 되면 시료에 가해진 힘과 변형이 위상차(phase angle,  $\delta$ )가 없이 감지되는 부분은 탄성의 성질이고, 위상차이가 나타나 늦게 감지되는 부분은 점성의 성질이다.<sup>13</sup> 이 두 가지의 측정을 통해 점성의 영역과 탄성의 영역을 정량적으로 해석해 낼 수 있다. 위상차는 점성과 탄성의 정도에 따라 0~90°사이에서 나타나게 되는데 완전 탄성체일 경우 위상차  $\delta$ 는 0° 이고, 완전 점성체의 위상차  $\delta$ 는 90°이다.<sup>13</sup> 그러나 이 두 가지의 경우는 모델에서 제시하는 이론적인 것이고 실제로는 존재하지 않는다. 고무복합체의 점성 특성이 커지면 고무복합체의 hysteresis가 커져 damping 특성의 증가로 인해 마찰력이 좋아지나, 고무복합체 내부에 열의 발생이나

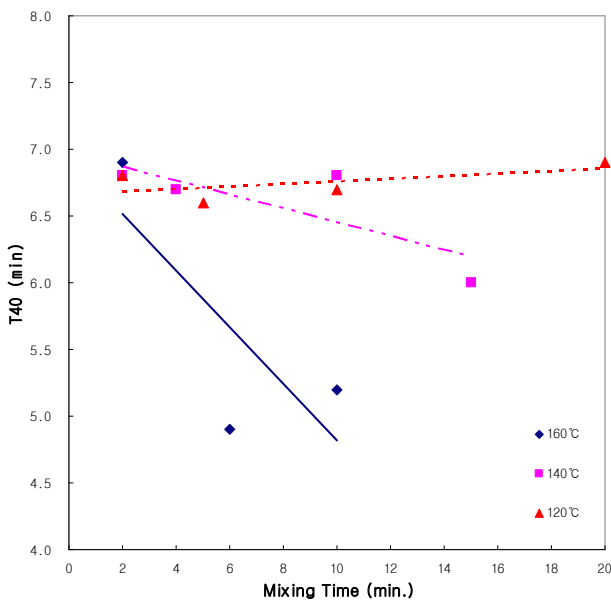


Figure 6. Variation of T40 of the rubber composites with the reaction time at 120, 140, and 160 °C.

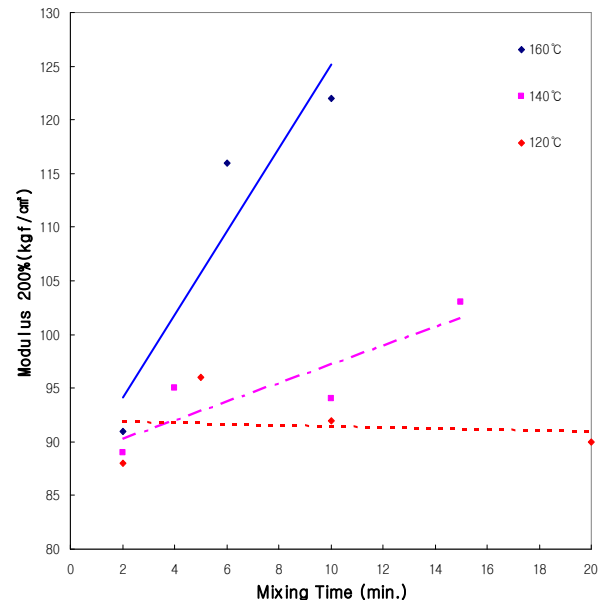


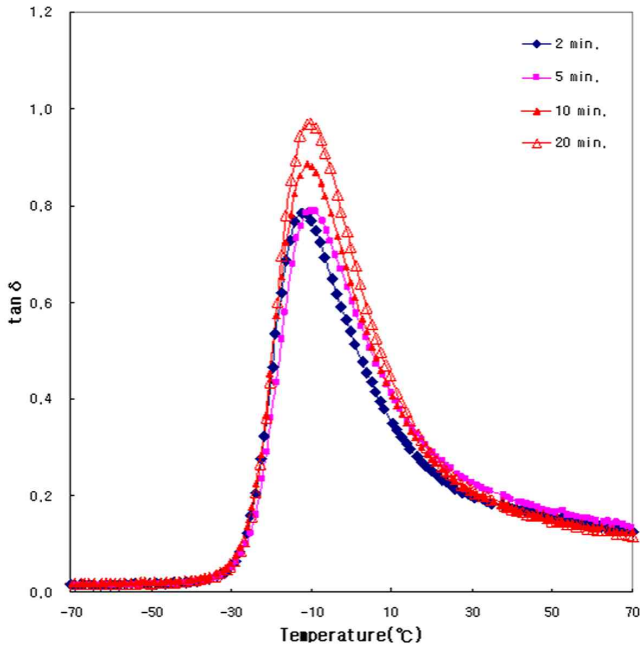
Figure 7. Variation of 200% modulus of the rubber composites with the reaction time at 120, 140, and 160 °C.



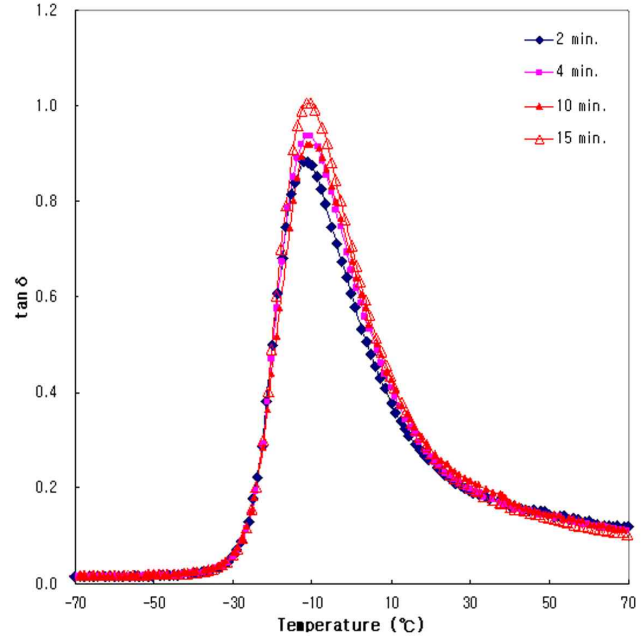
축적이 많아져 노화특성이 떨어진다.<sup>13</sup> 이런 동적특성을 통해 고무복합체가 사용되는 제품의 성능을 사전에 예측이 가능할 수 있게 된다. 고무복합체로 구성된 타이어의 성능 예측에 이용되는 동적특성의 대표적인 값들은 유리전이온도( $T_g$ , glass transition temperature), 젖은 노면에서의 그립력( $0\text{ }^\circ\text{C tan } \delta$ ),

연비성능( $60\text{ }^\circ\text{C tan } \delta$ ) 및 complex modulus( $E^*$ ), storage modulus( $E'$ ), loss modulus( $E''$ ) 등이 있다.

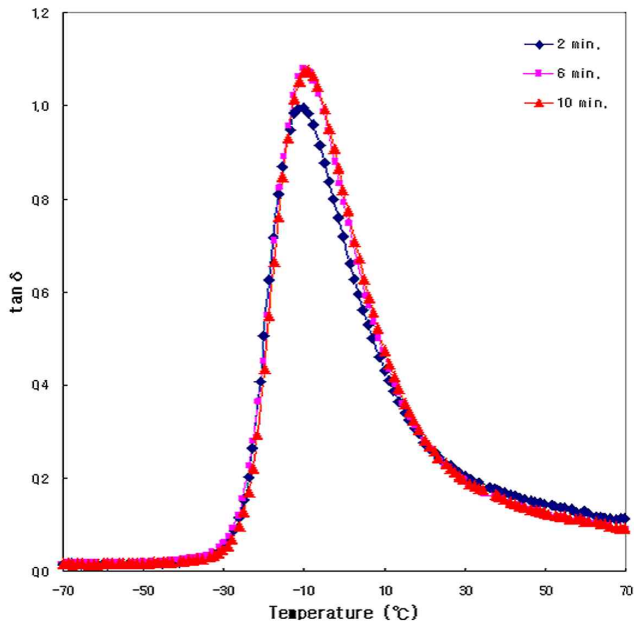
Figure 8, Figure 9, Figure 10 은  $-80\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$  구간에서 온도를 상승시키면서 동적 점탄성 측정된  $\text{tan } \delta$ 의 결과를 배합온도 별로 나타내었다. 동일한 배합온도 조건에서 배합시간의 증가



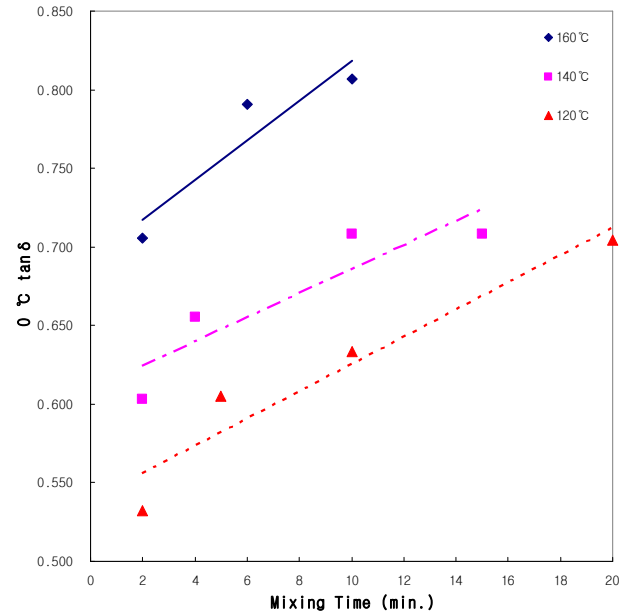
**Figure 8.** Variation of the  $\text{tan } \delta$  of the rubber composite with reaction temperature. The rubber composite was prepared at  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 9.** Variation of the  $\text{tan } \delta$  of the rubber composite with reaction temperature. The rubber composite was prepared at  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 10.** Variation of the  $\text{tan } \delta$  of the rubber composite with reaction temperature. The rubber composite was prepared at  $160\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 11.** Correlation between the  $\text{tan } \delta$  at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  and the reaction time.



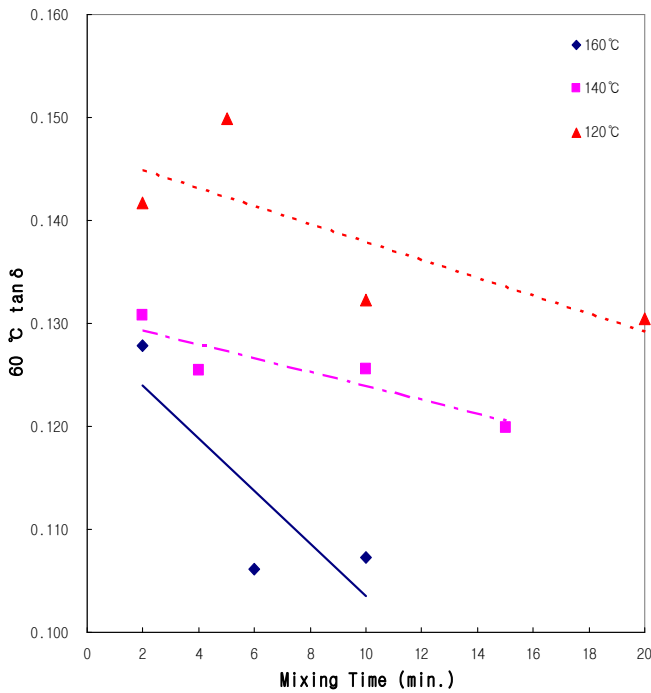


Figure 12. Correlation between the  $\tan \delta$  at 60 °C and the reaction time.

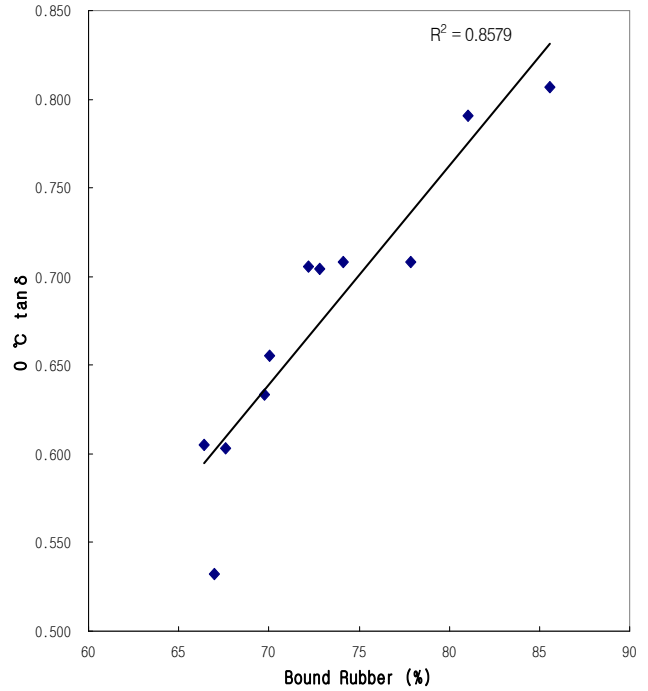


Figure 13. Correlation between the  $\tan \delta$  at 0 °C and the bound rubber.

에 따라 0 °C  $\tan \delta$ 는 커지고 60 °C  $\tan \delta$ 는 낮아졌다. 배합온도와 배합시간의 증가에 따른 그래프로 나타낸 Figure 11 와 Figure 12에서 보면 더욱 자세히 알 수 있다. 배합온도와 상관 없이 배합시간이 증가에 따라서도 0 °C  $\tan \delta$ 는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 배합시간의 증가에 따라 실리카와 실란 커플링제의 반응이 높아짐에 따라 폴리머와 실리카의 결합에 의한 결합고무의 형성이 높아지고 결국 결합고무가 충전제로서의 역할을 하게되어 상대적으로 폴리머의 체적분율이 감소하여 고무복합체에서 분자쇄의 운동이 억제되었다고 판단되며 이를 Figure 13에 나타내었다. 반면 타이어의 회전저항 성능을 나타내는 지표인 60 °C  $\tan \delta$ 는 배합시간의 증가에 따라 낮아져 고무복합체의 히스테리시스 특성이 향상된 것으로 나타났다. 이는 실리카와 실란 커플링제와의 반응이 활성화되어 실리카 자체의 응집이 적어져 매트릭스인 폴리머 내에서 실리카가 양호한 분산 상태로 되었기 때문으로 판단된다.

Dynamic strain을 증가시키면서 측정된 storage modulus의 값인 Payne effect는 실리카 상호간의 interaction 상태를 알 수 있는 지표이다. Figure 14, Figure 15, Figure 16은 동일한 반응 온도 조건에서 배합시간을 변화하여 측정된 값을 나타내었다. Strain의 증가시 배합시간 증가에 따라 storage modulus의 차이가 작아지는 것은 필러-필러 상호간의 interaction이 작아진 결과이며 이는 배합시간의 증가가 양호한 실리카의 분산으로 나타났다고 할 수 있다. 또한 120 °C의 온도에서 배합시간의

증가보다 140 °C와 160 °C에서의 배합시간의 증가에 따른 storage modulus의 변화의 폭이 작은 것은 실리카와 실란 커플링제의 반응에 의해 실란 반응율이 증가한 것을 알 수 있었다.

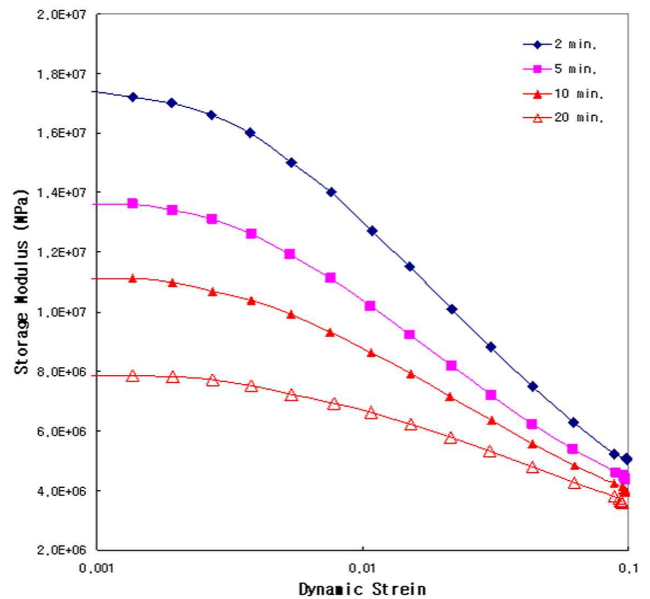
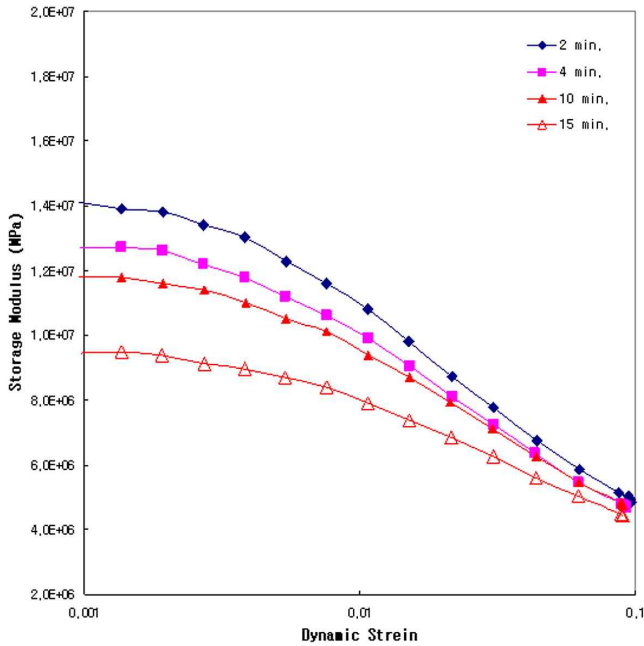
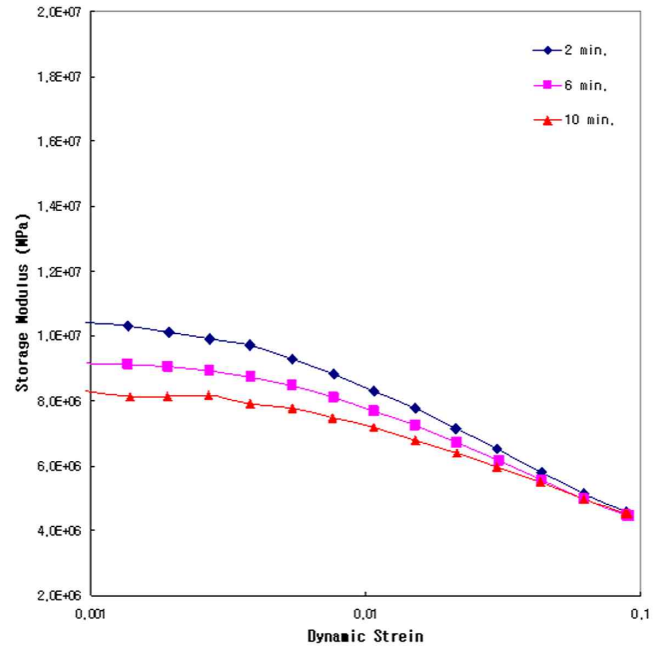


Figure 14. Variation of the storage modulus of the rubber composite with dynamic strain. The rubber composite was prepared at 120 °C.



**Figure 15.** Variation of the storage modulus of the rubber composite with dynamic strain. The rubber composite was prepared at 140 °C.



**Figure 16.** Variation of the storage modulus of the rubber composite with dynamic strain. The rubber composite was prepared at 160 °C.

#### IV. 결론

동일한 조성을 가진 고무복합체를 배합하는 믹서 내에서 배합온도와 시간을 변화시켜 결합고무의 함량과 실란 반응율의 차이를 구하고 고무복합체의 물리적 특성변화를 분석하였다. 배합온도가 낮을 경우 배합시간의 증가로 인한 실리카의 양호한 분산이 이루어져 점도저하가 크게 나타났으며, 고무복합체 내에서 실리카의 분산 이미지와 payne effect를 통해 확인하였다. 반면 배합온도가 높을 경우 배합시간의 증가는 실리카 구조의 파괴로 인한 결합고무의 증가와 실란 커플링제의 sulfur 해리에 의한 초기가교로 인해 점도 저하는 나타나지 않았다. 이러한 초기가교 부분은 배합시간의 증가로 인한 가교 활성화에너지가 급격하게 낮아지고 결과적으로 가교속도를 단축시키는 것으로 나타났으며, 결합고무의 증가로 인한 폴리머 분자쇄 운동의 억제와 실리카의 자체 응집력이 낮아져 우수한 기계적 특성을 나타내었으며, 동적 점탄성특성과 Payne effect 결과에서도 동일한 경향을 확인할 수 있었다. 실리카와 실란 커플링제가 함유된 고무복합체에서 최적 배합시간의 설정은 실리카의 최적분산이 이루어지는 시간과 실리카-실란의 최적반응 시간이라고 하였을 때 본 연구의 결과에서는 140 °C에서 10분 배합하는 것이 실리카의 분산과 실리카-실란 반응의 최적 시간으로 판단되며, 이 온도에서 배합시 고무복

합체는 양호한 가공성과 기계적 특성을 발휘 할 것으로 기대된다.

#### 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. D. Smith, "Tunneling Frequencies of Solids with Two Equivalent Internal C3V Rotors", *J. Chem. Phys.*, **73**, 8, 3947 (1969).
4. F. H. Van Cauwelaert, "Catastrophe Theory and Molecular Charge Densities: Determination of  $w$  in the Universal Unfolding for Triatomic Molecules", *J. Chem. Phys.*, **76**, 3, 1434 (1972).
5. H. Ren, Y. Qu, and S. Zhao, "Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber with Silica Modified by Silane Coupling Agents: Experimental and Theoretical Chemistry Study", *Chinese J. Chem. Eng.*, **14**, 93 (2006).

6. 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).
7. 한승철, 최석주, 한민현, "실리카 고무배합기술", *고무기술*, **2**, 100 (2001).
8. H-D Luginsland, "Processing of Silica/silane-filled Tread Compounds", paper 34 at ACS Rubber Division, April 4-6, 2000.
9. S. H. Ha, S. W. Kim, and H. K. Jeong, " Investigation of Reaction Rate of Bis(triethoxysilylpropyl)tetrathiolane in Silica-filled Compound using Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry", *Asian J. Chem.*, **25**, 9, 5245 (2013).
10. C. E. Decker, R. W. Wise, and D. Guerry, "An Oscillating Disk Rheometer for Measuring Dynamic Properties During Vulcanization", *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 451 (1963).
11. D. W. Brazier and G. H. Nickel, "Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis I. Differential Scanning Calorimetry and the Heat of Vulcanization", *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 26 (1975).
12. P. A. Ciullo, and N. Hewitt, "The Rubber Formulary", p28, Noyes Publications, New York, 2003.
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).