



가교제 증량이 트레드용 실리카 컴파운드의 물성에 미치는 영향

서병호 · 김기현 · 김원호[†]

부산대학교 화학공학과

접수일(2013년 6월 3일), 수정일(2013년 6월 18일), 게재확정일(2013년 7월 22일)

Physical Properties of the Silica-Reinforced Tire Tread Compounds by the Increased Amount of Vulcanization Agents

Byeongho Seo, Ki-Hyun Kim, and Wonho Kim[†]

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

(Received June 3, 2013, Revised June 18, 2013, Accepted July 22, 2013)

요약: 본 연구는 황과 가교 촉진제의 함량이 달리 적용된 acrylonitrile styrene-butadiene rubber (AN-SBR)/silica 컴파운드가 타이어 트레드 컴파운드의 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 실험 결과, 가교제 및 가교촉진제의 함량이 증가할수록 가교 반응성이 증대되어 가교속도 및 컴파운드의 가교도가 상승하였다. 또한 내마모 특성 뿐만 아니라 경도, 모듈러스와 같은 컴파운드의 기계적 특성은 높은 가교도에 기인하여 향상되었다. 동적 점탄 특성에서는 가교도의 증가와 함께 유리전이온도 (T_g)가 상승하여 0°C 영역에서의 $\tan \delta$ 값이 향상되었고, 60°C 영역에서의 $\tan \delta$ 값이 감소되었다. 초기 가교 속도 (t_1)는 60°C의 $\tan \delta$ 값과 선형적인 관계를 나타내었다. 이는 가교제의 증량으로 초기 가교 속도 (t_1)가 빨라져 초기에 가교가 시작됨으로써 filler network의 발달을 억제시킨 결과에 따른 것으로 판단된다. 이러한 결과는 AFM (atomic force microscopy)을 통하여 열처리된 컴파운드의 표면 관찰에서도 확인할 수 있었다. 따라서, 빠른 초기 가황 반응에 기인한 실리카의 re-agglomeration 감소는 60°C에서의 $\tan \delta$ 를 결정하는 매우 중요한 변수임을 알 수 있다.

ABSTRACT: In this study, effect of different amounts of sulfur and vulcanization accelerators in the acrylonitrile styrene-butadiene rubber (AN-SBR)/silica compounds on the properties of tire tread compound were studied. As a result, cure rate and degree of cross-linking of the compounds were increased due to enhanced cross-linking reactivity by the increased amounts of sulfur and vulcanization accelerators. Also, abrasion resistance and the mechanical properties such as hardness and modulus of the compounds were improved by enhanced degree of cross-linking of the compounds. For the dynamic properties, $\tan \delta$ value at 0°C was increased due to the increase of glass transition temperature (T_g) by enhanced degree of cross-linking of the compound, and $\tan \delta$ value at 60°C was decreased. Initial cure time (t_1) showed the linear relationship with $\tan \delta$ value at 60°C. This result is attributed that reduced initial cure time (t_1) of compounds by applying increased amount of curatives can form cross-linking in early stage of vulcanization that may suppress development of filler network. This result is verified by observation on the surface of annealed compounds using AFM (atomic force microscopy). Consequently, decreased initial cure time is considered a very important parameter to reduce $\tan \delta$ at 60°C through reduced re-agglomeration of silica particles.

Keywords: degree of cross-linking, tire tread compound, abrasion resistance, wet traction, rolling resistance

I. 서론

고무 컴파운드의 물성은 고무 뿐만 아니라 보강제의 종류에 따라 다양한 특성을 나타낼 수 있다. 고무는 점탄성을 가지는 탄성체 (elastomer)이며, 큰 분자량을 가지는 고분자적 특성과 함께 분자사슬의 얽힘 (entanglement)을 형성하고 있다. 이는 가교된 고분자의 가교와 비슷한 역할을 하여 예측된 값보다

더 큰 값을 나타내는 원인이 되기도 한다. 이와 같은 단순 고분자 사슬의 얽힘에 의한 응력은 현저히 낮지만, 경화과정을 통하여 고무 컴파운드의 탄성은 증가하게 되고 잔류 영구 변형의 크기가 감소된다. 이는 가교제의 적용에 의해 고분자 사슬에 삼차원적인 망상 구조를 형성하기 때문이다. 고분자 (M_w : 100,000~500,000 g/mol⁻¹) 사슬의 가교점 사이의 평균 분자량 (M_c)은 약 4~10×10³ g/mol⁻¹ 정도이며, 미 충전된 고무시편의 인장 실험 결과를 이용한 Mooney-Rivlin 식으로 M_c 값을 구할 수 있다.¹⁻³

[†] Corresponding Author. E-mail: whkim@pusan.ac.kr

일반적으로 가교도 (crosslinking density)가 증가하면, 고무 컴파운드의 탄성회복 (elastic recovery)과 강성 (stiffness)은 상승하게 되고 인장강도 (tensile strength)는 상승하다 하락하게 된다. 특히 마찰저항 (friction resistance)이나 영구변형 (permanent set), 히스테리시스 (hysteresis)는 가교도가 상승할수록 감소하는 특성을 보여준다. 따라서 고무의 가교도는 고무 컴파운드의 물리적 특성뿐만 아니라, 변형에 의해 발생하는 에너지 측면에서도 중요한 역할을 한다.

고무 컴파운드의 히스테리시스는 변형 저항의 탄성요소에 대한 점성요소의 비이며, 가해진 변형에 대한 일 에너지가 내부에 저장 되지 않고 열 에너지로 손실되는 것을 말한다. 특히, 반복 변형에 의해 고무 컴파운드에서 발생하는 히스테리시스는 DMTA (dynamic mechanical thermal analyzer)를 이용하여 측정이 가능하다. 낮은 온도영역 (-20°C~0°C)에서의 에너지 손실 ($\tan \delta$) 값으로서 젖은 노면에서의 제동 특성을 예측할 수 있으며, 고온 영역 (50°C~80°C)에서의 $\tan \delta$ 값으로서 회전 저항 특성을 측정할 수 있어 고무 산업에서 가장 큰 비중을 차지하는 타이어 산업에서도 EU labeling 과 같은 다양한 환경 규제에 대응하기 위한 중요한 수치로 $\tan \delta$ 값이 활용되고 있다.^{4,5}

Hagen et. al 은 미 충전된 천연고무 (natural rubber; NR)를 이용하여 다양한 가교 방법과 황 (sulfur) 가교제 및 가교 촉진제 (N-Cyclohexyl-benzothiazole-2-sulfenamide)의 비율을 조절하여 Mooney-Rivlin 식으로 컴파운드의 가교 밀도를 구하였고, DMA (dynamic mechanical analyzer)를 이용하여 유리전이 온도 (glass transition temperature; T_g) 및 저장 탄성계수 (E')를 구하여 가교밀도와와의 상관관계에 대하여 연구하였다.⁶ Fan et. al 은 미 충전된 NR 뿐만 아니라, 카본블랙으로 충전된 NR 컴파운드의 경화온도 및 경화조건을 달리하여 Flory-Rhener 식으로 가교 특성을 나타내었고, DMTA 를 이용하여 저장 탄성계수 (G')과 손실 탄성계수 (G''), $\tan \delta$ 의 거동에 관한 연구를 하였다.⁷ Lee et. al 은 ESBR (emulsion styrene-butadiene rubber)과 카본블랙 (N234)를 이용하여 다양한 가황 시스템에서 배합고무의 가교밀도와 결합고무의 양에 따른 고무의 보강성에 관한 연구를 한 바 있다.⁸ 이와 같이 가교도는 고무 컴파운드의 다양한 특성에 영향을 끼치는 중요한 매개변수이다. 본 연구에서는 기존의 ESBR 대비 우수한 물성을 나타내며, 기능성기로 아크릴로니트릴 (acrylonitrile; AN)이 도입된 AN-SBR 을 실리카로 보강된 타이어 트레드 컴파운드 (tire tread compound)에 적용하였다.⁹ 또한, 가교에 의한 황의 결합 구조가 일정하게 이루어지도록 하기 위하여 가교제 (sulfur; 2phr) 및 가교촉진제 (TBBS; 1.5phr, DPG; 0.8phr) 의 함량을 기준으로 약 25%씩 동일하게 가감량하여 컴파운드의 가황 속도와 가교도를 차별화하였다. 이와 같이 가황 속도와 가교도를 달리하는 AN-SBR/silica 컴파운드들은 가황 특성 및 기계적 특성 뿐만 아니라 타이어의 트레드 컴파운드에서 가장 중요한

요소로 여겨지는 내마모, 제동 및 회전 저항 특성까지 평가되었다. 이러한 결과들을 바탕으로 가교도의 차이가 타이어 트레드 컴파운드의 특성에 미치는 영향에 대해 확인하였으며, 가교제의 양이 다르게 적용된 컴파운드의 초기 가황속도와 동적 점탄성 특성과의 상관관계에 대해서도 고찰하였다.

II. 실험

1. 재료

본 실험에서는 실리카 친화형으로 제조된 AN-SBR (주금호석유화학, styrene 함량; 35 wt%, acrylonitrile 함량; 7 wt%, aromatic oil extended; 20 phr)이 사용되었으며, 보강제로는 입자경이 15~20 nm 이고 비표면적이 150~180 m²/g (BET)인 실리카 (Zeosil-175, Rhodia[®])가 사용되었다. 실란 커플링제는 bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfide (TESPT, (C₂H₅O)₃Si-(CH₂)₃-S₄-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃)를 사용하였으며, 첨가제로는 산화아연 (ZnO), 스테아르산 (Stearic Acid, CH₃(CH₂)₁₆COOH), 산화방지제는 N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD)를 사용하였다. 가교제는 고무용 황을 사용하였고, 가황촉진제는 N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide (TBBS) 및 염기성 촉진제인 1,3-diphenylguanidine (DPG) 를 사용하였다.

2. 다른 가교도를 가지는 AN-SBR/silica 컴파운드의 제조

1 차 혼련은 Table 1 에 명시된 formulation 에 따라 밀폐식 혼합기 (kneader, 300 cc)를 이용하여 제조하였다. 혼합 조건은 혼합기 내부 용량의 75%를 적정 충전율로 설정하고 전열 온도는 128°C로 하여 충전제 투입 이후의 내부 혼합 온도가 150~155°C로 유지가 되도록 설정 하였다. 그리고 혼합기의 로터 속도는 40 rpm 으로 설정하여 고무, 충전제, 첨가제 순으로 투입 후 9 분간 혼합하였고, 컴파운드의 dump 온도는 155°C

Table 1. Experimental Formulation of the T-1~T-3 Compounds (unit; phr)

| Materials | T-1 | T-2 | T-3 |
|---------------------|-------|-------|-------|
| AN-SBR | | 100 | |
| Silica (Zeosil-175) | | 60 | |
| A#2 oil | | 20 | |
| Si-69 | | 4.8 | |
| Zinc oxide | | 3 | |
| Stearic acid | | 1 | |
| 6PPD | | 1 | |
| Sulfur | 1.500 | 2.000 | 2.500 |
| TBBS | 1.125 | 1.500 | 1.875 |
| DPG | 0.600 | 0.800 | 1.000 |

정도로 유지시켰다. 1 차 혼합물들은 각 배치 (batch) 단위로 혼합하는 과정에서 나타나는 변수들이 실험결과에 영향을 미치지 않게 하기 위하여 모두 평활한 시트 상태로 일괄해서 24 시간 동안 상온에서 숙성시켰다. 2 차 혼련에서는 롤 표면 온도가 40℃ 정도 되는 8 인치 two-roll mill (rotor speed ratio; 1:1.4)에서 1 분간 혼련하였고, 각 컴파운드의 가교도를 달리 하기 위하여 2 차 첨가제의 기준 함량 대비 (S; 2.0, TBBS; 1.5, DPG; 0.8) 25%씩 가감량된 양을 각 컴파운드에 투입 후 4 분간 혼합하여 분산시켰다.

3. 실험 방법

3-1. 팽윤도의 측정

가교제 함량이 다른 가황고무의 가교도를 평가하기 위하여 팽윤도를 측정하였다. 실험 방법은 ASTM D 471 에 따라 길이 25.0 mm, 너비 5.0 mm, 두께 2.0 ± 0.1 mm 의 가황 된 시편을 톨루엔 용액에 침지시켜 30℃의 온도 분위기에서 24 시간 동안 침지시킨 후 각 시료의 무게를 측정하였다. 그리고 측정된 시료의 무게를 다음과 같은 식 (1) 에 적용하여 팽윤도 (%)를 계산하였다.

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

Q : Swelling ratio (%)

W_0 : Weight of the specimen before swelling

W_1 : Weight of the specimen after swelling

d_1 : Density of SBR (0.94 g/ml)

d_2 : Density of Toluene (0.87 g/ml)

3-2. 결합고무 양의 측정

가교제의 투입량에 따른 AN-SBR/silica 컴파운드와 충전제의 상호작용 또는 충전제 활성화도를 평가하기 위해 결합고무 양을 비교하였다.¹⁰ 결합고무 양을 측정하기 위해서는 50 메시 (mesh) 의 철망에 미가황 고무 컴파운드 0.2 g 을 담아, 200 ml 용매 (toluene)가 들어있는 시험관에 침적시킨 후 30℃의 오븐에서 7 일간 보관한다. 이 후 아세톤으로 세척한 다음 105 ℃의 오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 무게를 측정하고, 아래 식 (2)를 이용하여 결합고무의 함량 (%)을 계산하였다.

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

R_B (%) : Bound rubber contents

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

3-3. 가황 특성 (Oscillating Disk Rheometer; ODR)

2 차 혼련을 거쳐 제조된 최종 컴파운드는 ODR (MYUNG-JI Tech, Model; ODR-2000, Korea)를 이용하여 160℃의 온도 조건에서 진동각도 1°로 미가황 고무시편의 토크 값을 30 분간 측정하였다. 측정된 결과를 바탕으로 최저, 최대 토크 (T_{min} , T_{max}) 값을 구하였고, 최저에서 최대까지 도달할 때의 토크 값을 백분율로 나타내어 최저 값에서 토크가 1% 상승하였을 때의 시간 (t_1 : 초기 가황시간) 및 토크가 90% 상승하였을 때의 시간 (t_{90} : 적정 가황시간)을 구하였다. 가황물은 160℃의 유압 고온 프레스에서 최적 가황시간 ($t_{90}+2$ 분) 동안 가압하여 제조하였다.

3-4. 기계적 특성

가황물의 기계적 물성을 측정하기 위하여 ASTM D 412 에 따라 dumbbell 형 시편을 제작하였다. 측정은 UTM (Universal Testing Machine, KSU-05M-C, KOREA)을 이용하였으며, 500 N load cell 과 500 mm/min 의 crosshead 속도로 평가하였다. 측정 결과는 100%와 300% 모듈러스, 인장강도, 신장률을 각각 구하여 나타내었다.

3-5. 마모 특성

마모도 측정은 ASTM D 5963 에 따라 직경 16 mm, 두께 8 mm 인 실린더형 시편을 제작하고, 40 ± 1 rpm 의 속도로 회전하는 원통형 드럼에 부착된 연마포의 표면에 시험편을 40 ± 0.2 m 마모시켜 시편의 마모 감소량을 계산하였다. 이 때 표준시편으로 시험하였을 경우 마모량이 180~220 g 이 되는지를 확인 한 후 마모도를 측정 하였고 식 (3)을 이용하여 마모 값을 구하였다.

$$A_A = \frac{\Delta m_t \times S_o}{d_t \times S} \quad (3)$$

A_A : The abrasion (mm^3)

Δm_t : Loss in mass (mg)

d_t : Density of compound (g/cm^3)

S : Abrasive grade (mg)

S_o : Nominal abrasive grade (200 mg)

3-6. 동적 점탄 특성

컴파운드의 T_g (glass transition temperature) 및 동적 점탄 특성 (저장 탄성률 E' , 손실 탄성률 E'' , $\tan \delta$)을 측정하기 위하여 Dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA, GABO Qualimeter's EPLEXOR[®] 150N, Germany)를 사용하였다. 평가 조건은 진폭 (amplitude) 30 μm , 진동수 (frequency) 10 Hz, tension mode, 승온 속도 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 조건으로 -60 $^{\circ}\text{C}$ 부터 80 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도범위에서 측정하였다. 그리고 Payne effect는 Dynamic mechanical analyzer (DMA, METRAVIB R.D.S, VA 40000, France)를 이용하여 상온에서 10%의 pre-strain과 100 Hz의 진동수 (frequency)를 적용하여 strain sweep (0.1%~50%)에 따라 측정하였다.

3-7. Atomic force microscopy (AFM) 관찰

AFM (Nanofocus, Inc., n-Tracer, Korea)은 초기 가교 속도에 따른 실리카의 응집도 (floculation)를 관찰하기 위하여 사용되었다. 가황제 및 가교촉진제의 함량이 다르게 적용된 T-1~T-3 컴파운드는 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 가교 시켰고, 가교제가 적용되지 않은 컴파운드는 동일한 조건에서 열처리 (annealed)하여 각 시편들의 표면을 관찰하였다. 실험은 tapping mode에서 silicon sensor로 제조된 탐침 (point probe, resonance frequency; 204~497 kHz, force constant; 10~130 N/m)과 함께 1 Hz의 scan rate로 10 μm \times 10 μm 영역에서 수행되었다.

III. 결과 및 고찰

1. AN-SBR/silica 컴파운드의 가황특성 분석

가교제의 양이 다르게 적용된 AN-SBR/silica 컴파운드의 가황 특성은 ODR을 이용하여 평가하여 Figure 1에 도식화하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 실험결과 가교제 및

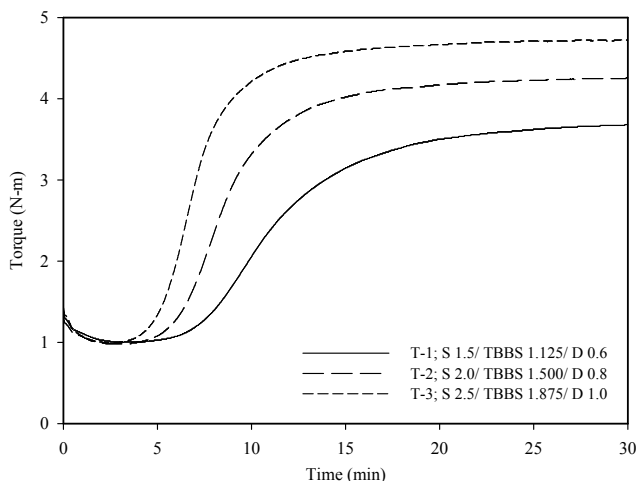


Figure 1. Cure characteristics of the T-1~T-3 compounds.

Table 2. Experimental Results of the T-1~T-3 Compounds for Cure Characteristics

| Items | T-1 | T-2 | T-3 |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| t_1 (min:sec) | 5:01 | 4:17 | 3:32 |
| t_{10} (min:sec) | 7:24 | 6:04 | 5:03 |
| t_{90} (min:sec) | 18:05 | 13:36 | 10:56 |
| T_{\min} (N-m) | 1.01 | 0.98 | 0.99 |
| T_{\max} (N-m) | 3.68 | 4.26 | 4.72 |
| $T_{\max}-T_{\min}$ (N-m) | 2.67 | 3.28 | 3.73 |
| Cure rate (N-m/min) | 0.206 | 0.348 | 0.507 |

가교촉진제의 함량이 증가할수록 컴파운드의 초기 가황 시간 (t_1), 스킵 시간 (t_{10}) 및 최적 가황 시간 (t_{90})이 빠르게 나타났고, 최대 토크 (T_{\max}) 값과 가교도 (ΔT ; $T_{\max}-T_{\min}$)가 상승하였다. $\Delta T/\Delta t$ 의 ratio로써 가교 반응 속도를 나타내는 cure rate의 경우도 가교제 함량의 증가와 함께 T-1 (0.206) < T-2 (0.348) < T-3 (0.507) 컴파운드의 순서로 각각 40% 이상씩 증가하였다. 이는 일반적인 가황특성으로서, 황과 촉진제의 농도가 증가함에 따라 컴파운드의 가교 반응성이 증대되면서 빠른 가황 속도 (t_1 , t_{10} , 그리고 t_{90}) 및 높은 가교도 (T_{\max} , ΔT)를 가지게 된 것으로 판단된다.

2. AN-SBR/silica 컴파운드의 팽윤도 및 기계적 물성

가교도 차에 의한 AN-SBR/silica 컴파운드의 기계적 특성은 Figure 2에 도식화하였다. 팽윤도의 결과는 충전된 컴파운드의 가교도를 예측할 수 있다.¹¹ 황과 가교촉진제의 농도가 증가할수록 AN-SBR/silica 컴파운드는 T-1 (194%) < T-2 (160%) < T-3 (139%)의 순서로 낮은 용매 흡수율을 나타내었으며, 이는 컴파운드의 가교도 상승에 기인한 결과이다.

AN-SBR/silica 컴파운드의 기계적 특성에서는 적용된 황과

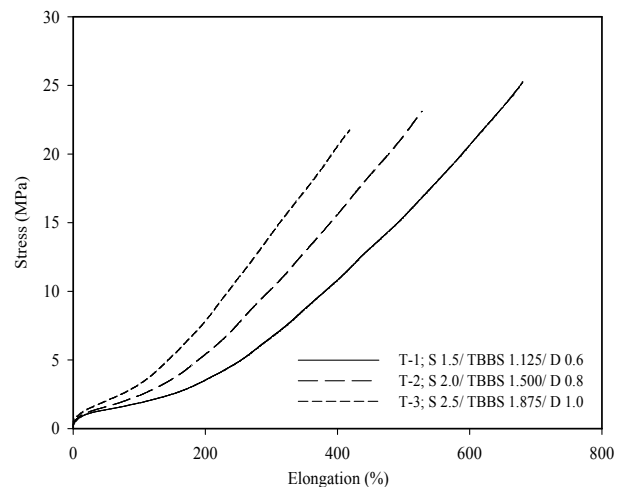


Figure 2. Stress-strain curves of the T-1~T-3 compounds.

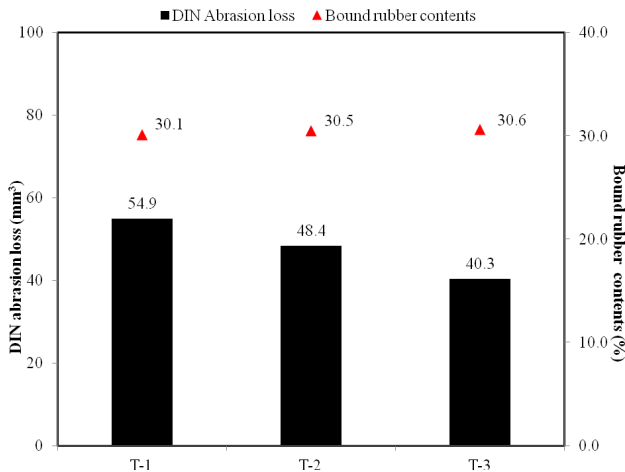


Figure 3. Bound rubber contents and DIN abrasion loss of the T-1~T-3 compounds.

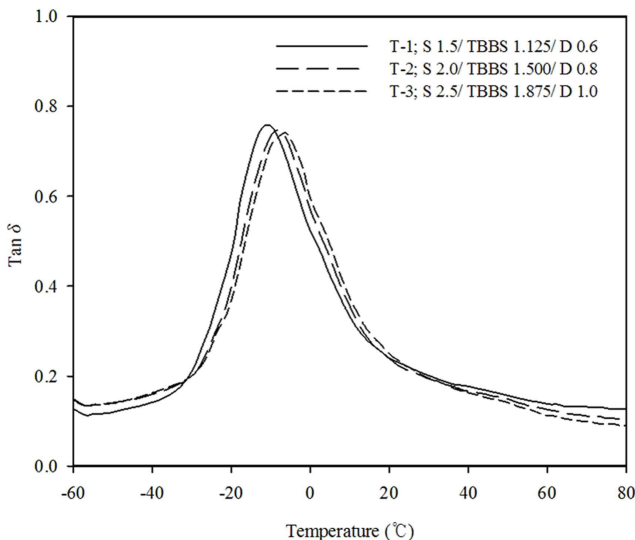


Figure 4. Dynamic viscoelastic properties of the T-1~T-3 compounds.

가황 촉진제의 농도가 증가할수록 신장률은 점차 낮아지며, 경도는 T-1 (64) < T-2 (66) < T-3 (68) 컴파운드 순서로, 300% 모듈러스는 T-1 (6.67) < T-2 (10.16) < T-3 (14.18) 컴파운드 순서로 상승하였다. 이는 컴파운드의 가교도 상승에 따른 결과이며, 특히 모듈러스의 경우 팽윤도의 결과와 잘 일치하였다.

3. AN-SBR/silica 컴파운드의 결합고무 양과 마모특성

결합고무 양의 측정은 고무와 충전제간의 상호작용 및 충전제의 활성화도를 평가할 수 있는 방법이며, 충전된 미가황 고무를 톨루엔에 용해시킨 후 더 이상 용해되지 않는 양으로 결정된다.¹² 가교제 투입량에 따른 AN-SBR/silica 컴파운드의 결합고무 양과 가교도에 따른 마모실험의 결과는 Figure 3에

나타내었다. 가교제 투입량에 따른 컴파운드의 결합고무 양은 불과 1~2% 정도의 미미한 변화만이 관찰되었다. 하지만 가교도에 따른 마모 실험에서는 T-1 (54.9) < T-2 (48.4) < T-3 (40.3) 컴파운드의 순서로 가교도가 증가함에 따라 마모량이 감소하였다. 결합고무는 충전제와 고무와의 물리적, 화학적 결합에 기인하여 주로 발생되며, 가교제의 투입량이 미치는 영향은 거의 없는 것으로 확인되었다. 일반적으로 내마모 특성은 고무-충전제간의 상호작용이 높거나 컴파운드의 분산성이 개선될 경우 향상될 수 있다.^{13, 14} 하지만 실험 결과에서 나타난 바와 같이 감소된 마모량은 황과 가교촉진제의 농도 증가에 기인하여 가교도가 상승하게 되어 컴파운드의 탄성 증가와 함께 강성이 증가된 데 따른 결과로 판단된다.

4. AN-SBR/silica 컴파운드의 동적 점탄성 특성

가교도를 달리한 AN-SBR/silica 컴파운드의 동적 점탄성 특성을 측정한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 일반적으로 컴파운드의 T_g는 가교도가 상승할수록 높아지는 경향을 나타낸다.¹⁵ T-1~T-3 컴파운드의 동적 점탄 특성에서도 가교도의 상승과 함께 컴파운드의 T_g는 T-1 (-11.9°C) < T-2 (-7.7°C) < T-3 (-5.7°C) 순서로 증가하였다. 이는 컴파운드의 가교도가 증가할수록 glassy 영역에서 rubbery 영역으로 전이되는 과정에서 분자 운동의 제약을 받아 더 높은 온도영역에서 전이가 일어난 것으로 판단된다.¹⁶

타이어 트레드 컴파운드에서 젖은 노면의 제동 특성을 나타내는 0°C tan δ에서도 T_g의 증가에 기인하여 T-1 (0.5251) < T-2 (0.5757) < T-3 (0.5981) 컴파운드 순서로 tan δ 값이 상승하는 결과를 나타내었다. 이와 같이 T_g와 0°C 영역에서의 tan δ 값은 동적 점탄 특성에서 밀접한 연관성을 가지고 있다.¹⁷ 따라서 합성과정에서 고분자의 미세구조를 조절하거나, 컴파운드에서는 φ_R (volume fraction of rubber)의 양을 증가시켜 T_g 영역에서의 damping 특성을 조절함으로써 저온영역에서의 tan δ 값을 증가시킬 수 있다.^{4,18}

점탄성 영역 중 회전 저항 특성을 나타내는 60°C 영역에서의 tan δ 값에서도⁴ 컴파운드의 가교도 상승과 함께 T-1 (0.1374) < T-2 (0.1252) < T-3 (0.1127) 컴파운드의 순서로 낮은 tan δ 값을 나타내었다. 이는 기본적으로 탄성체의 가교도 상승에 기인하여 고온 영역에서의 히스테리시스 감소된 것으로 판단된다.

또한, 이 구간에 해당하는 실리카 컴파운드의 tan δ 값은 filler-filler 간의 상호작용 (interaction)에 의해 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.⁴ 충전된 미가황물은 저장 및 초기 가황 중에 충전제의 응집현상 (floculation)이 발생된다.¹⁹ BÖHM¹⁹, Mihara²⁰ 그리고 Robertson²¹ 등은 컴파운드 이후 가황 초기 단계에서 가해진 열에 의해 (annealed) 컴파운드 내 충전제의 재 응집 (re-agglomeration) 현상이 일어난다는 것을 실험적으로

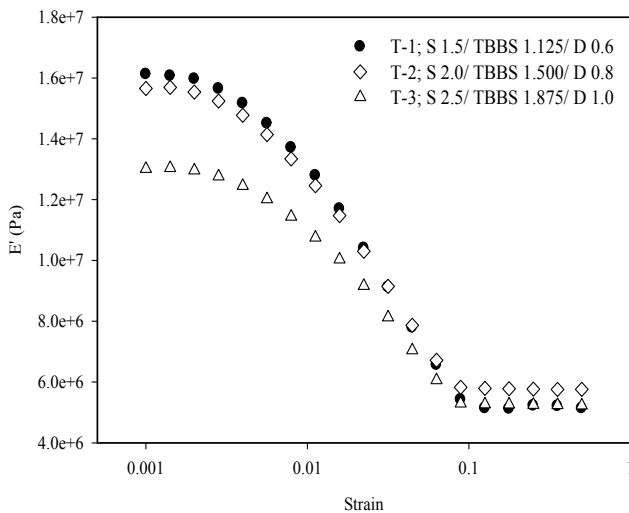


Figure 5. The strain amplitude dependence of the dynamic storage modulus E' of the T-1~T-3 compounds.

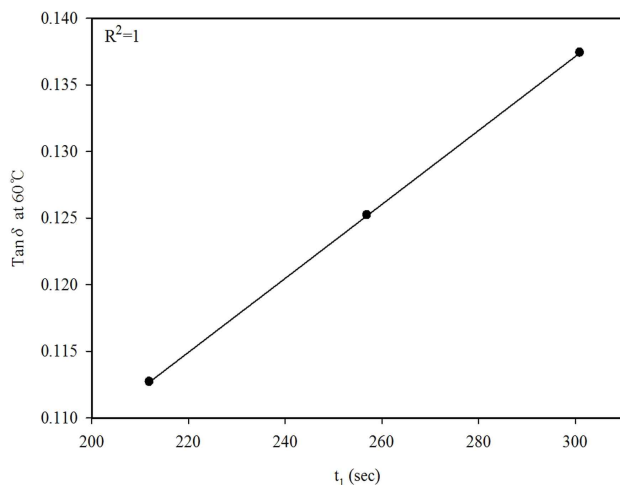


Figure 6. A relationship between $\tan \delta$ at 60°C and the initial vulcanization time (t_1) of the T-1~T-3 compounds.

증명하였다. 즉, 초기에 가해진 열에 의해 고무 분자의 유동성이 증가하고 따라서 충전제의 재 응집이 일어나기 때문에 충전된 컴파운드의 final dispersion에 상당한 영향을 끼친다.²¹ 이러한 현상은 Payne effect의 측정으로 얻어진 초기 미소 변형에 의한 E'_{initial} 과 최대 변형에 의한 E'_{∞} 의 차에 의한 충전제의 응집 강도 ($\Delta E'$, the strength of filler network) 값으로부터 초기 가황 중에 형성된 2차 응집체 (agglomeration)의 차이를 비교할 수 있다.²¹ Figure 5에서는 다른 가교도를 가지는 가황물들의 filler flocculation을 평가하기 위해서 Payne effect를 측정하여 그 결과를 나타내었다. 충전제의 응집강도 ($\Delta E'$)는 초기 가황속도가 빠른 T-1 (11.00 MPa) < T-2 (9.90 MPa) < T-3 (7.78 MPa) 컴파운드 순서로 낮게 나타났다. 이는 컴파운드의 초기 가교 속도와 실리카의 응집 현상과의 밀접한 관계를 보여주는 결과이다. 그리고 Figure 6에서는 초기 가교 시간

(t_1)과 60°C에서의 $\tan \delta$ 값에 대한 상관관계를 도식화 하였다. 가교제의 투입량이 다른 컴파운드에서는 초기 가교 속도 (t_1)가 빠를수록 60°C에서의 $\tan \delta$ 값이 감소하는 선형적인 관계를 나타내었다. 이는 충전제간 응집 강도 ($\Delta E'$)의 결과에서 나타난 경향과 같이 초기의 빠른 가황 반응 (t_1)은 컴파운드 내 실리카가 재 응집 (re-agglomeration)되려는 과정을 조기에 억제시킬 수 있기 때문인 것으로 판단된다.²⁰

따라서, filler network의 형성이 억제되면 반복 변형에 따른 filler-filler 간의 interaction이 낮아져서 컴파운드의 히스테리시스를 감소시키기 때문에, 60°C 영역에서 낮은 $\tan \delta$ 값을 나타내는 것으로 판단된다.

5. 가교제의 함량이 다르게 처리된 컴파운드 내 충전제의 거동

초기 가황 중에 발생하는 실리카의 응집현상을 확인하기 위하여 가교제가 처리되지 않았거나 가교제의 함량이 다르게 적용된 미가황 컴파운드를 열처리 (annealed)한 후 AFM으로 컴파운드의 표면을 관찰하였다. Figure 7의 (a)에서는 열처리 동안에 고무 분자의 유동성이 증가하여 filler network가 상당한 크기로 발달된 것을 확인할 수 있었다. 이는 가교제의 부재로 컴파운드 내에 황 가교가 형성되지 못하여 나타난 결과로 판단된다. 그리고 Figure 7의 (b), (c) 그리고 (d) 순서와 같이 초기 가황속도가 빠른 컴파운드일수록 조기에 가교가 시작되어 filler network의 발달을 억제시킨 것으로 판단된다.

IV. 결론

본 연구에서는 황과 가교 촉진제의 함량이 달리 적용된 acrylonitrile styrene-butadiene rubber (AN-SBR)/silica 컴파운드가 타이어 트레드 컴파운드의 특성에 미치는 영향에 대하여 연구 하였다. 실험 결과, 가교제의 함량을 증가시킬수록 컴파운드의 가교 반응이 증대되어 가교속도와 가교도가 증가하였다. 높은 가교도를 가지는 컴파운드는 경도 및 모듈러스뿐만 아니라 내마모 특성까지 향상되는 결과를 나타내었다. 동적 점탄 특성에서도 가교도의 증가와 함께 T_g 가 상승하여 0°C에서의 $\tan \delta$ 값이 향상되었고, 고온영역에서의 히스테리시스가 낮아져 60°C에서의 $\tan \delta$ 값이 감소하였다. Payne effect의 측정으로 얻어진 충전제의 응집 강도 ($\Delta E'$)는 컴파운드의 초기 가교 속도 (t_1)가 빠를수록 낮은 값을 나타내었다. 또한, 초기 가교 속도 (t_1)는 60°C의 $\tan \delta$ 값과 선형적인 관계를 나타내었다. 이는 가교제의 증량으로 초기 가교 속도 (t_1)가 빨라진 컴파운드에서 조기에 가교가 시작되어 filler network의 발달을 억제시킨 결과로 판단된다. 이는 AFM (atomic force microscopy)을 통하여 열처리된 컴파운드의 표면 관찰에서도 확인할 수 있었다. 따라서, 빠른 초기 가황 반응에 기인한 실리카의 re-agglomeration 감소는 60°C에서의 $\tan \delta$ 를 결정하는

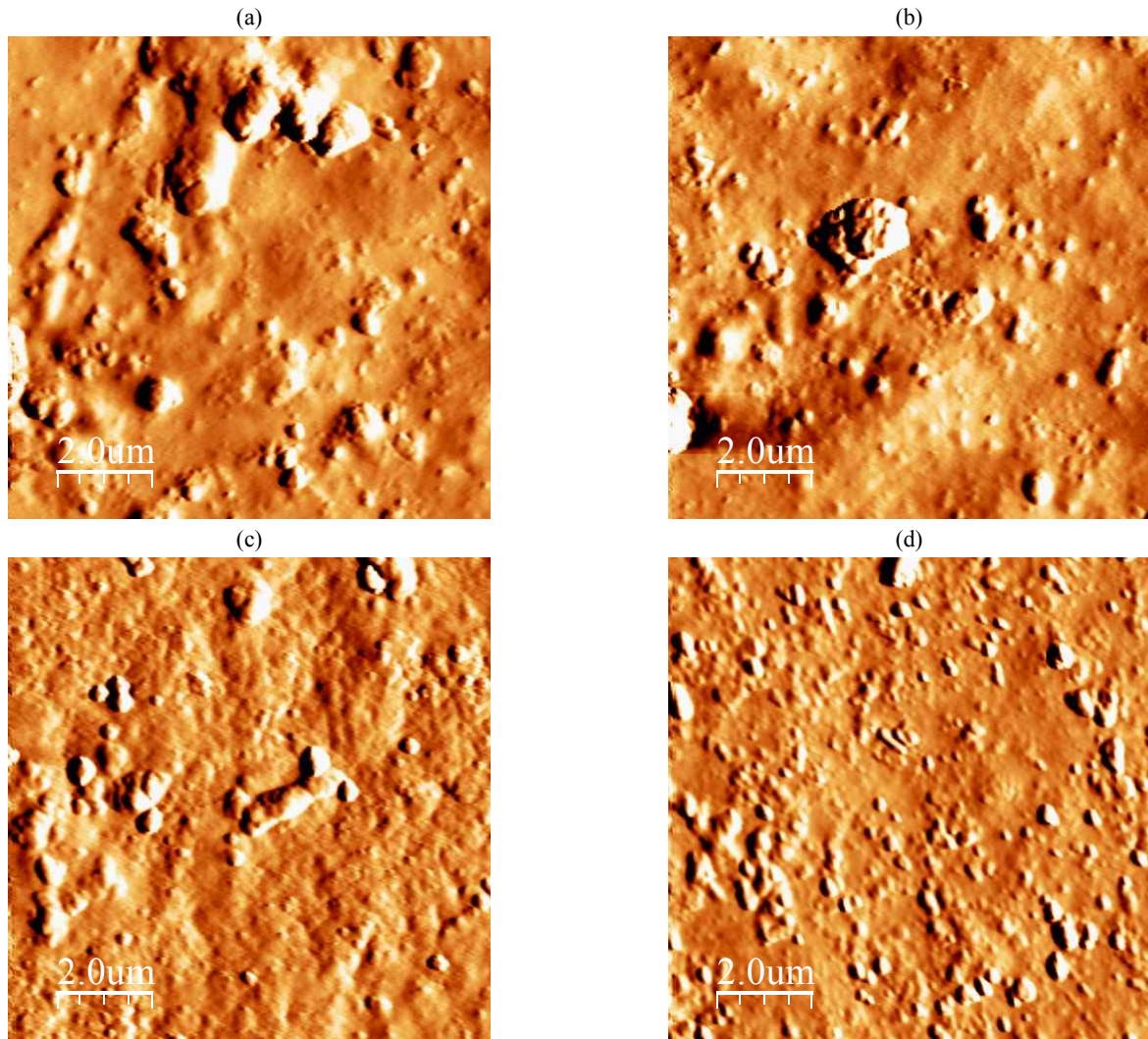


Figure 7. AFM images of the AN-SBR/silica reinforced compounds: A sample without curatives was annealed for 30 min at 160°C (a), T-1~T-3 compounds were vulcanized for 30 min at 160°C (b), (c) and (d).

매우 중요한 변수임을 알 수 있다. 하지만, 가황 속도 및 가교도를 상승시키기 위해서 황과 가교촉진제를 증가시킬 경우 컴파운드의 scorch time, 피로수명, 인열 저항 및 신장률이 감소될 수 있기 때문에 적절한 양을 선정할 필요가 있다.

감사의 글

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

Reference

1. J. E. Mark, "Experimental Determinations of Crosslink Densities", *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 762 (1982).
2. N. Sombatsompop, "Analysis of Cure Characteristics on Cross-link Density and Viscoelastic Properties of Natural Rubber", *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **37**, 333 (1998).
3. N. Sombatsompop, "Practical Use of the Mooney-Rivlin Equation for Determination of Degree of Crosslinking of Swollen NR Vulcanisates", *J. Sci. Soc. Thailand*, **24**, 199 (1998).
4. M. J. Wang, "Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520 (1998).
5. C. Wrana, U. Eisele, and S. Kelbch, "Measurement and Molecular Modeling of Rolling Resistance in Tire Treads", *Kaut. Gummil. Kunst.*, **53**, 126 (2000).
6. R. Hagen, L. Salmen, and B. Stenberg, "Effects of the Type of Crosslink on Viscoelastic Properties of Natural Rubber,"

- J. Polym. Sci. B*, **34**, 1997 (1996).
7. 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. Test.*, **20**, 925 (2001).
 8. N. C. Park and S. Lee, "Studies on the Crosslinking Density and Reinforcement of Rubber Compounds by Cure System", *Elast. Compos.*, **33**, 315 (1998).
 9. B. H. Seo, H. J. Kim, H. J. Paik, G. H. Kwag, and W. Kim, "Characterization of AN-SBR/Silica Compound with Acrylonitrile as a Polar Group in SBR", *Macromol. Res.*, **21**, 738 (2013).
 10. N. Suzuki, M. Ito, and S. Ono, "Effects of Rubber/Filler Interactions on the Structural Development and Mechanical Properties of NBR/Silica Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 74 (2005).
 11. L. Mullins, "Determination of Degree of Crosslinking in Natural Rubber Vulcanizates. Part III", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 1 (1959).
 12. B. B. Boonstra, "Role of Particulate Fillers in Elastomer Reinforcement: A Review", *Polymer*, **20**, 691 (1979).
 13. N. Rattanasom, "Reinforcement of Natural Rubber with Silica/Carbon Black Hybrid Filler", *Polym. Test.*, **26**, 369 (2007).
 14. S. S. Choi, "Improvement of Properties of Silica-Filled Natural Rubber Compounds Using Polychloroprene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2609 (2002).
 15. J. Rieger, "The Glass Transition Temperature T_g of Polymers- Comparison of the Values from Differential Thermal Analysis (DTA, DSC) and Dynamic Mechanical Measurements (Torsion Pendulum)", *Polym. Test.*, **20**, 199 (2001).
 16. M. Watanabe, N. Ogata, "Ionic Conductivity of Polymer Electrolytes and Future Applications", *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 181 (1988).
 17. C. M. Roland, "Glass Transition in Rubbery Materials", *Rubber Chem. Technol.*, **85**, 313 (2012).
 18. B. J. Lee, K. W. Lim, S. C. Ji, K. Y. Jung, and T. J. Kim, "Advanced Synthetic Technology for High Performance Energy Tire Tread Rubber", *Elast. Compos.*, **44**, 232 (2009).
 19. G. G. A. Böhm and M. N. Nguyen, "Flocculation of Carbon Black in Filled Rubber Compounds. I. Flocculation Occurring in Unvulcanized Compounds During Annealing at Elevated Temperatures", *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1041 (1995).
 20. S. Mihara, R. N. Datta, and J. W. M. Noordermeer, "Flocculation in Silica Reinforced Rubber Compounds", *Rubber Chem. Technol.*, **82**, 524 (2009).
 21. C. G. Robertson, C. J. Lin, R. B. Bogoslovov, M. Rakaitis, P. Sadhukhan, J. D. Quinn, C. M. Roland, "Flocculation, Reinforcement, and Glass Transition Effects in Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **84**, 507 (2011).