

실란 커프링제로 처리된 실리카가 합성고무 배합물의 물리적 특성에 미치는 영향

이 석
(주)금호타이어 연구소
(1998년 6월 12일 접수)

Effects of Silane Coupled Silica on the Physical Properties of Synthetic Rubber Compounds

Seag Lee

Kumho Research and Development Center, Kwangju, P. O. Box 180, 506-040, Korea

(Received June 12, 1998)

요약 : 고무조성물에 있어 실리카 종류 및 실란 커프링제 효과를 연구하기 위해 실리카와 실란 커프링된 실리카를 함유한 고무조성물의 물리적특성에 대하여 조사하였다. 실란 커프링된 실리카의 비표면적 및 세공부피는 실란화반응이 진행되는 동안 실란 커프링제가 실리카의 세공을 막기 때문에 순수 실리카의 비표면적 및 세공부피보다 작게 나타났다. 큰 비표면적과 고구조의 실리카는 짧은 스크치시간과 빠른 가황속도를 나타냈다. 반면 실란 커프링된 실리카는 실란 커프링제에 함유되어 있는 유황성분의 영향으로 순수실리카보다 더 짧은 스크치시간과 더 빠른 가황속도를 나타내었다. 실리카의 비표면적 및 구조에 비해 큰($N_2SA-CTAB$)값은 높은 300% 모듈러스를 나타냈다. 또한 실리카의 비표면적 및 구조는 마모특성을 나타내는 PICO 손실량에는 영향을 미치지 않았으나, cut and chip 손실량에는 영향을 미치는 것으로 나타났다.

ABSTRACT : This study was investigated on the physical properties of synthetic rubber compounds containing silica and silane copuled silica. Surface area and pore volume of silane copuled silica appeared to be low compared with those of pure silica because silane coupling agent blocks the pore of silica surface during silanization reaction. Silica with large surface area and high structure showed the short scorch time(t_5) and rapid cure rate. The silane coupled silica showed the shorter scorch time and more rapid cure rate than pure silica because of the effect of sulfur in the silane coupling agent(Si 69). The high value of N_2SA minus CTAB compared with surface area and structure of silica showed the high 300% modulus. Also, the surface area and structure of silica did not affected the amount of PICO loss that indicate the abrasion resistance but affected the amount of cut and chip loss.

Keywords : Silica, silane coupled silica, reinforcement, silanization.

I. 서 론

카본블랙에 의한 고무보강성의 연구는 많은 진전이 있었으나 실리카에 의한 고무보강성 연구에 대해서는 커다란 발전이 없었다.¹ 고무보강성은 고무분자 또는 결합에너지가 관련되는 망상분절(network segment)과 충전제간의 표면 상호작용에 근거하는 것으로 알려져 있다.² 고무사슬과 충전제 표면의 반응성 관능기(reactive groups)간에는 공유결합 뿐 만 아니라 물리흡착도 일어난다. Meinecke는 비표면적 및 구조 발달 정도가 다른 카본블랙을 모델 충전제로 사용하여 혼합하면 물리흡착과 공유결합이 동시에 일어나기 때문에 카본블랙의 표면에 형성된 고무와 충전제간 결합량은 측정하기가 어렵다고 하였다.³ 실리카 표면은 친수성이기 때문에 합성고무나 천연고무 같은 범용고무와는 뚜렷한 화학적 상호작용이 없으나 클로로 및 알콕시 유기 실란(chloro and alkoxy organosilanes)과 같은 커플링제로 개질(modification)할 수 있다고 알려져 있다.^{4,5} 실리카 표면에 그래프트 되는 유기 실란은 고무분자에 대하여 불활성이거나 반응성이 있는 관능기를 가질 수 있다. 그러므로 고무보강성에 대한 실리카의 표면반응성의 효과를 연구하기 위해서는 실리카의 친수성이나 반응성에 대한 세심한 고려가 필요하다. 실리카 표면을 개질하면 실리카의 표면화학 뿐만 아니라 고무 분산상에서 응집체의 분산 및 구조까지 변화하는 것으로 알려져 있다. 최근 환경에 대한 관심이 고조되면서 자동차의 배출가스중 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 발생을 억제하기 위한 연구개발 활동이 진행중에 있다.⁶ 배출가스량을 줄이기 위해서는 차량 경량화, 엔진효율 향상 및 노면과 접촉하는 타이어의 회전저항 개선이 필요하다. 타이어 트래드의 회전저항을 개선하기 위해 카본블랙 대신에 실리카의 사용이 점차 증대되고 있으나 실리카 배합고무는 내마모성이 하락하는 문제점이 있다. 이러한 내마모 특성을 향상시키기 위해 실리카에 실란 커플링제를 적용하거나 공정성 및 작업성 향상을 위해 실리카 표면에 유

기 실란 커플링제가 처리된 합성 실리카를 사용하기도 한다.

본 연구에서는 순수 실리카에 유기 실란 커플링제를 사용한 배합고무와 실리카에 유기 실란 커플링제가 전처리된 합성 실리카를 사용한 배합고무에 대하여 가황 특성, 고무보강성, 내마모 특성 및 cut and chip 특성의 변화를 고찰하였으며, 또한 실란 커플링제가 전처리된 합성 실리카의 비표면적 및 표면 세공특성의 변화를 조사하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시편제조

실리카와 유기 실란 커플링제로 전처리된 합성 실리카가 적용된 배합고무의 물리적 특성을 조사하기 위한 시험 계획은 Fig. 1에 나타나 있다. 실리카 선정은 비표면적과 구조 발달 정도를 고려하여 상업화 되어 있는 제품을 선정하였다. 선정된 실리카중 Zeosil 175(이하 "S1")와 Zeosil 135(이하 "S4")는 코프랑(Kofran, Korea)에서 시판중인 제품이며, Ultrasil VN3(이하 "S2")와 Ultrasil 7000(이하 "S3")은 데구사(Degussa, Germany)제품이다. 한편 유기 실란과의 커플링 반응에 의해 전처리된 합성 실리카인 Coupsil 8108(이하 "S5")과 Coupsil 9108(이하

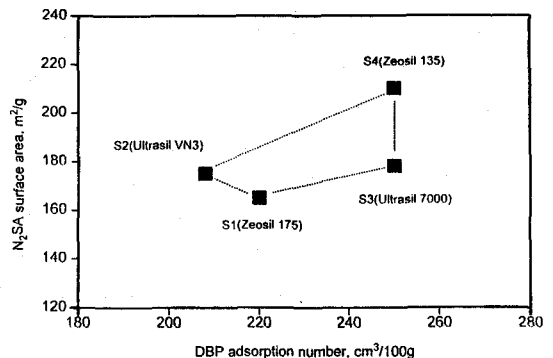


Fig. 1. Experimental design for evaluating the silica reinforcing ability.

Table 1. Materials Description

Ingredient	Description	Source
Synthetic rubber	SBR-1500(Styrene-butadiene rubber)	Kumho petrochem., korea
Zinc oxide	Special grade(99%)	Hanil, korea
Stearic acid	Acid No. 200	Chunkwang, korea
S1	Silica	Kofran, Korea
S2	Silica	Degussa, Germany
S3	Silica	Degussa, Germany
S4	Silica	Kofran, Korea
S5	Silane coupled silica(S2+8% Si69)	Degussa, Germany
S6	Silane coupled silica(S3+8% Si69)	Degussa, Germany
Si69	Bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane	Degussa, Germany
Sulfur	—	Miwon, korea
Cure-NS	N-tert-butyl-2-benzothiazol sulfenamide	Dongyang, korea

- S1 is Zeosil 175 produced by KOFRAN, Korea.
- S2 is Ultrasil VN3 produced by DEDUSSA, Germany.
- S3 is Ultrasil 7000 produced by DEGUSSA, Germany.
- S4 is Zeosil 135 produced by KOFRAN, Korea.
- S5 is Coupsil 8108 produced by DEGUSSA, Germany.
- S6 is Coupsil 9018 produced by DEGUSSA, Germany.
- DEG is abbreviation of diethyleneglycol.

Table 2. Characteristics of Silica and Silane Coupled Silica

Item	Zeosil 175	Ultrasil VN3	Ultrasil 7000	Zeosil 135	Coupsil 8108	Coupsil 9108
N ₂ SA ¹⁾ , m ² /g	165	175	180	210	143	152
CTAB ²⁾ , m ² /g	165	165	165	130	—	—
N ₂ SA-CTAB, m ² /g	0	10	15	80	—	—
DBP ³⁾ , cc/100g	220	208	250	250	—	—
Si69, %	—	—	—	—	8.0	8.0
Pore volume, cc/g	0.018	0.019	0.021	0.048	0.0078	0.0096
Pore area, m ² /g	42.1	44.7	49.7	105	21.9	25.9
ESA ⁴⁾ , m ² /g	119	120	129	118	121	125

- CTAB : Cetyl-trimethyl-ammonium-bromide surface area, m²/g
- N₂SA : Nitrogene surface area, m²/g
- DBP : Dibutyl-phthalate adsorption number, cc/100g
- ESA : External surface area, m²/g

“S6”)은 테구사 제품으로, Coupsil 8108은 Ultrasil VN3에 Si69를, Coupsil 9108은 Ultrasil 7000에 Si69를 각각 8%씩 반응시켜 합성한 제품이다. 배합에 사용된 합성고무는 금호석유화학제 SBR-1500을, 황산화제는 한일 아연화제 특급 산화아연(Special zinc oxide)과 천광유지제 스테아르산(Stearic acid)를 사용하였다. 가황제중 유허은 미원상사 제품을, 가

황촉진제는 동양화학제(Cure NS)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 주요 재료는 Table 1에 나타냈었으며, 실리카특성은 Table 2에 나타내었다. 배합고무의 배합방법은 ASTM D3192에 의해 1차 혼련에서는 용량 1.5L 밀폐식 혼합기(BR Banbury mixer, Farrell Co., USA)을 이용하여 초기온도 100℃, 60rpm 속도로 고무, 실리카, 약품순으로 투입하여 4분 30초

Table 3. Recipe for Compoundings

Item	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6
SBR1500	100	→	→	→	→	→
ZnO	3.0	→	→	→	→	→
S/A	1.0	→	→	→	→	→
S1 ¹⁾	50	—	—	—	—	—
S2 ²⁾	—	50	—	—	—	—
S3 ³⁾	—	—	50	—	—	—
S4 ⁴⁾	—	—	—	50	—	—
S5 ⁵⁾	—	—	—	—	54.3	—
S6 ⁶⁾	—	—	—	—	—	54.3
DEG ⁷⁾	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Si69	4.0	4.0	4.0	4.0	—	—
Sulfur	1.75	→	→	→	→	→
NS	1.0	→	→	→	→	→

1. S1 is Zeosil 175 produced by KOFTRAN, Korea.

2. S2 is Ultrasil VN3 produced by DEGUSSA, Germany.

3. S3 is Ultrasil 7000 produced by DEGUSSA, Germany.

4. S4 is Zeosil 135 produced by KOFTRAN, Korea.

5. S5 is Coupsil 8108 produced by DEGUSSA, Germany.

6. S6 is Coupsil 9018 produced by DEGUSSA, Germany.

7. DEG is abbreviation of diethyleneglycol.

동안 배합하였다 이때 최종 온도는 150~160℃를 유지하였다. 2차 혼련은 40rpm 속도로 초기온도 80℃를 유지하면서 1차 배합물에 촉진제 및 유황을 첨가하여 1분 10초 동안 배합한 후 최종 온도 100~110℃를 유지하였다. 최종 혼련물은 고무분자의 안정성을 고려하여 상온에서 24시간 이상 방치하였으며, 여러 물성 측정을 위한 각 시편은 160℃에서 최종 가교점을 기준으로 적정 가교시간을 선정하였다. 본 연구의 실험에 사용한 각 고무 배합물의 배합 구성은 Table 3에 나타내었다.

2. 물성측정

순수 실리카 및 유기 실란과의 반응에 의해 실란 커프링제가 결합되어 있는 합성 실리카를 적용한 고무조성물의 가황특성은 레오미터(Monsanto; ODR 200 rheometer, USA)를 이용하여 스크치 시간(t_5), 최적 가황시간(t_{90})을 측정하였다. 인장물성은 ASTM D412에 따라 시편을 제조하여 인장시험기(Instron 6012, USA)를 이용하여 25℃에서 500mm/min

crosshead 속도와 100kgf의 loadcell 조건으로 측정하였다. 마모특성은 마모시험기(Pico tester, B model)를 이용하여 ASTM D2228 방법으로 단위사이클 당 시편의 무게감소량을 측정하였으며, 고무조성물의 cut & chip 손실량은 cut & chip 시험기(BFG cut & chip tester, USA)를 이용하여 측정하였다

3. 실리카와 실란 커프링제와의 반응

실리카 표면에 존재하는 관능기중 실라놀기(Si-OH)만이 고무 분자와 결합하여 결합고무(bound rubber)를 형성한다. 실리카와 고무 분자와의 결합은 카본블랙과 고무분자와의 결합에 비하여 결합 세기가 약하고 결합 고무량도 작아 실리카의 고무 보강성은 카본블랙에 비하여 낮은 수준에 있다. 따라서 실리카의 고무 보강성을 향상시키기 위해서는 고무 분자와의 결합세기 및 결합 고무량을 증가시켜야 한다. 실리카와 고무 분자와의 결합력 향상을 위해 사용되는 유기 실란 커프링제는 두가지 기능을 가지고 있다. 첫째 말단의 유기 관능기는 고무분자와 결합하는 것이고, 둘째

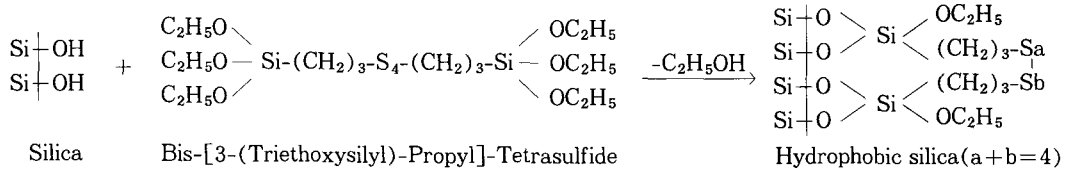


Fig. 2. Hydrophobation reaction for silica and silane coupling agent(Si69).

실리카 표면에 존재하는 실라놀기와 반응하는 것이다. 실리카 표면과 유기 실란 커프링제의 반응은 Fig. 2과 같다.

III. 결과 및 고찰

1. 실리카 재료특성

Table 1 및 2에 나타나 있는 것처럼 합성 실리카 S5 및 S6는 순수 실리카 S2 및 S3에 유기 실란 커프링제(Si 69)가 8% 함유되어 있는 실리카이다. Table 2의 순수 실리카인 S2 및 S3와 유기 실란 커프링제가 전반응(prereaction)으로 처리된 합성 실리카 S5 및 S6의 물리, 화학적 특성 및 세공특성을 비교해 보면 합성 실리카의 질소 흡착 비표면적 및 세공부피가 순수 실리카의 질소 흡착 비표면적 및 세공부피보다 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 합성 실리카 제조시 미반응된 유기 실란 커프링제가 실리카 표면의 세공 속으로 침투하여 세공 입구를 차단하기 때문에 질소 분자가 세공에 침투할 수 없어 비표면적 및 세공부피가 작게 나타난다고 생각된다. 이러한 미반응 유기 실란 커프링제는 고무와 실리카를 혼련할 때 고무분자가 실리카 표면에 침투할 수 있는 크기를 측정하는데 이용되는 CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide)분자의 흡착에도 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다.⁷ 한편 순수 실리카의 세공특성중 세공부피 및 세공면적은 질소 흡착 비표면적보다는 구조 발달 정도가 클수록 크게 나타났다.

2. 가황특성

순수 실리카(S1, S2, S3, S4)에 유기 실란 커프링

제를 첨가한 고무 조성물과 유기 실란 커프링제가 전처리된 합성 실리카(S5, S6)를 첨가한 고무 조성물의 스코치시간(t_5) 및 가황속도($t_{90} - t_{40}$)에 대한 영향을 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. 순수 실리카중 S4를 제외하고는 질소 흡착 비표면적과 구조 발달 정도가 클수록 스코치시간은 짧고, 가황속도는 빠르게 나타났다. 한편 유기 실란 커프링제가 전처리된 합성 실리카

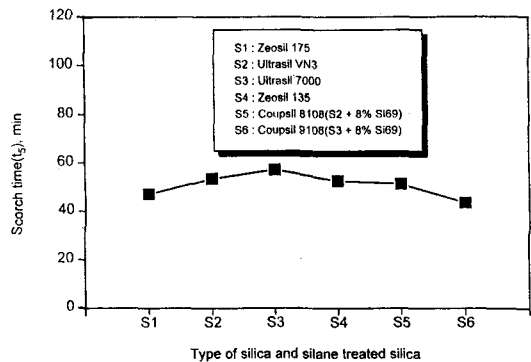


Fig. 3. The effect of silica and silane treated silica type on scorch time in SBR compounds.

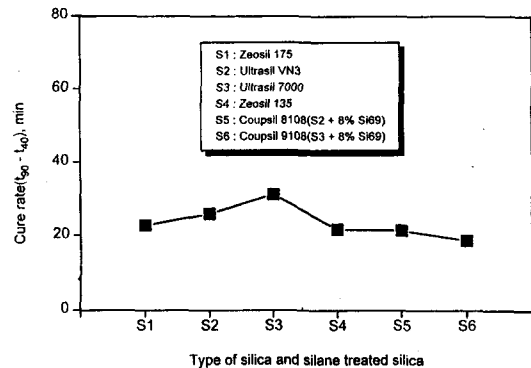


Fig. 4. The effect of silica and silane treated silica on cure rate in SBR compounds.

Table 4. Torque Obtained from 160°C Rheographs

Item	Pure silica				Coupled silica	
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Viscosity, ML(1+4)	91	79	81	75	99	101
Max. Torque, Ib.in	62	57	63	57	66	66
Min. Torque, Ib.in	16	15	18	14	21	22

(S5, S6)는 순수 실리카(S2, S3)와 유기 실란 커프링제를 첨가된 고무조성물보다 짧은 스코치시간과 빠른 가황속도를 나타내었다. 이와같이 합성 실리카가 짧은 스코치시간과 빠른 가황속도를 나타내는 것은 실리카를 실란 커프링제로 전처리할 때 실리카의 세공이 막혀서 유황이나 촉진제 같은 가류제의 손실이 발생하지 않아 가류제와 고무분자간 상호작용이 활발해지기 때문으로 생각된다. Table 4에 나타나 있는 토르크 값을 비교해보면 합성 실리카가 첨가된 고무조성물의 최소 토르크와 최대 토르크가 순수 실리카와 실란 커프링제를 첨가한 고무조성물보다 높게 나타것도 이러한 현상과 일치한다고 생각된다. 한편 스코치시간 및 가황속도를 세공특성 관점에서 고찰해보면 순수실리카중 S4를 제외하고는 세공부피 및 세공면적이 작을 수록 스코치시간 및 가황속도가 빠르게 나타났다.

3. 고무 보강성

보강성 충전제 함유 고무조성물의 고무보강성은 인장특성중 모듈러스 증가율로 나타낸다. 순수 실리카에 유기 실란 커프링제를 첨가한 배합고무와 실란 커프링제가 전처리된 합성 실리카를 첨가한 고무조성물의 300% 모듈러스 및 모듈러스 증가율을 Fig. 5 및 6에 나타내었다. 순수 실리카의 300% 모듈러스는 실리카의 질소 흡착 비표면적 및 구조 발달 정도보다는 실리카의 표면반응성(surface reactivity)지표인 N₂SA-CTAB값의 차이가 적을수록 높은 300% 모듈러스 값을 나타내었다. 한편 합성 실리카의 300% 모듈러스를 살펴보면 순수 실리카 S2에 유기 실란 커프링제가 전처리된 S5는 순수 실리카 S2에 실란 커프링제를 첨가한 경우보다 20% 정도 낮은 모듈러스를

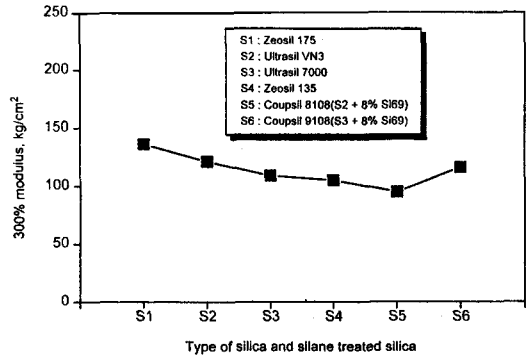


Fig. 5. The effect of silica and silane treated silica type on modulus characteristics in SBR compounds.

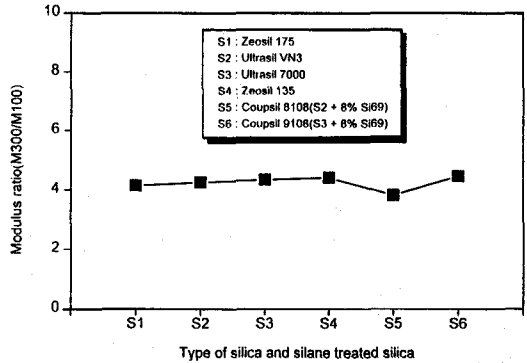


Fig. 6. The effect of silica and silane treated silica type on modulus index in SBR compounds.

나타내었으나, 순수 실리카 S3에 유기 실란 커프링제가 전처리된 S6는 순수 실리카 S3에 실란 커프링제를 첨가한 경우보다 7% 정도 높은 모듈러스 값을 보이고 있다. 순수 실리카에 실란 커프링제를 첨가한 배합고무와 실란 커프링제가 전처리된 합성 실리카를 첨가한 배합고무의 300% 모듈러스 값이 차이를 나타내고 있는 것은 합성 실리카 제조시 사용되는 유기 실란 커프링제에 의해 실리카 표면에 존재하는 세공부피가 감소하여 고무분자와 접촉할 수 있는 유효 비표면적이 변하였기 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 6의 100% 모듈러스에 대한 300% 모듈러스 증가율에도 잘 나타나 있다. 순수 실리카 S2와 실란 커프링제가 첨가된 고무조성물과 실란 커프링제로 전처리된 합

성 실리카가 첨가된 S5의 모듈러스 증가율을 살펴보면 유기 실란 커프링제로 전처리된 합성 실리카 S5를 함유한 고무조성물의 모듈러스 증가율이 순수 실리카 S2에 실란 커프링제가 첨가된 고무조성물의 모듈러스 증가율에 비해 낮은 값을 보이고 있다. 반면 순수 실리카 S3에 유기 실란 커프링제가 전처리된 S6를 함유한 고무조성물의 모듈러스 증가율은 실리카 S3와 실란 커프링제가 첨가된 고무조성물보다 높은 모듈러스 증가율을 나타내고 있다.

4. 내마모성 및 컷엔칩특성

고무조성물의 내마모성과 cut and chip 특성은 일정 시편의 마모에 의한 무게 감소량으로 나타낼 수 있다. 순수 실리카(S1, S2, S3, S4)와 합성 실리카(S5, S6)가 첨가된 고무조성물의 내마모성 지표인 단위 싸이클당 PICO 손실량을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 의하면 순수 실리카와 실란 커프링제가 첨가된 고무조성물의 PICO 손실량은 질소 흡착 비표면적 및 구조 발달 정도에 대하여 일정한 경향을 나타내지는 않았다. 또한 순수 실리카에 실란 커프링제가 전처리된 합성 실리카를 첨가한 고무조성물의 PICO 손실량은 순수 실리카에 실란 커프링제를 첨가된 고무조성물보다 증가하여 내마모성이 개선되지 못한 결과를 나타내고 있다. 순수 실리카와 합성 실리카를 첨가한 배합고무의 cut & chip 특성이 나타나 있는 Fig. 8을

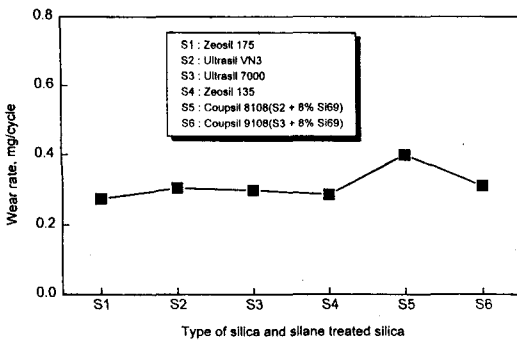


Fig. 7. The effect of silica and silane treated silica on abrasion resistance in SBR compounds.

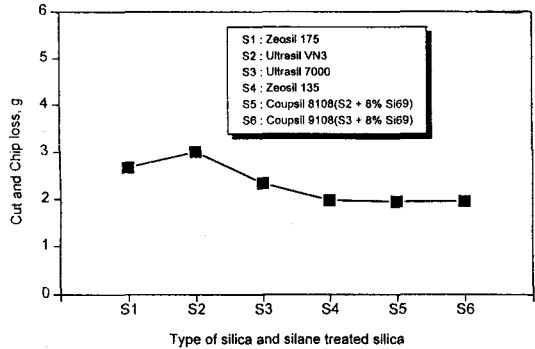


Fig. 8. The effect of silica and silane treated silica type on cut and chip loss in SBR compounds.

살펴보면 순수 실리카에 실란 커프링제를 첨가한 고무조성물의 cut & chip 손실량은 실리카의 질소 흡착 비표면적 및 구조 발달 정도가 클수록 감소한 결과를 나타내었다. 한편 유기 실란 커프링제로 전처리된 합성 실리카를 첨가한 고무조성물의 cut & chip 손실량은 순수 실리카에 실란 커프링제를 첨가한 고무조성물보다 손실량이 대폭 감소한 결과를 나타내었다.

IV. 결 론

순수 실리카와 유기 실란 커프링제를 첨가한 배합고무와 유기 실란 커프링제가 전처리된 합성 실리카를 첨가한 배합고무의 물리적특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 합성 실리카의 질소 흡착 비표면적 및 세공부피는 실란반응에 의해 변화되어 순수 실리카보다 낮은 값을 나타내었다. 가황특성중 순수 실리카의 스코치시간과 가황속도는 표면적 및 구조발달 정도가 클수록 짧고, 빠르게 나타났으며, 합성 실리카는 유기 실란 커프링제중 유황성분의 영향으로 순수 실리카보다도 더 빠르게 나타났다. 고무보강성 지표인 300% 모듈러스는 실리카의 질소 흡착 비표면적이나 구조발달 정도보다는 표면반응성을 나타내는 N2SA-CTAB 값 차이가 클수록 높은 값을 나타냈다. 내마모성 지표인 PICO 손실량은 질소 흡착 비표면적 및 구조발달 정도에 따라 일정한 경향을 나타내지 않았으

나, cut & chip 손실량은 질소흡착 비표면적 및 구조 발달 정도가 클수록 낮은 cut & chip 손실량을 보였다. 한편 합성 실리카를 첨가한 고무조성물은 실리카와 실란 커프링제를 첨가한 고무조성물에 비해 PICO 손실량은 많았으나 cut & chip 손실량은 적게 나타났다.

참 고 문 헌

1. J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon black", Marcel Dekker, New York(1976).
2. A. Blachard, *Rubber J.*, **152**, 44(1971).
3. D. Chun and E. A. Meinecke, "Effect of surface activity of silicas on the reinforcement of vulcanizates", paper presented at the rubber division A. C. S meeting, Mexico city, Mexico, May, 1989.
4. D. R. Bassett and E. A. Boucher, J., *Colloid Interface Sci.*, **27**, 649(1968).
5. W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1248, 3993 (1968).
6. M. J Wang, W. L. Patterson, "A new generation reinforcing agent for rubber", paper presented at the ACS Meetig, Anaheim, California, May 6, 1997.
7. J. Janzen and G. Kraus, *Rubber Chem. Tech.*, **44**, 1287(1971).