

이중상 구조를 가진 보강성 충전제의 물리적 특성 연구

이 석[†] · 박 남 국*

(주) 금호타이어 연구소, *전남대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 4월 10일 접수, 1998년 6월 26일 채택)

A Study on the Physical Properties of Reinforcing Fillers with Dual Phase Structure

Seag Lee[†] and Nam Cook Park*

Kumho Research and Development Center, Kwangju 506-040, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received April 10, 1998; accepted June 26, 1998)

요 약: 본 연구의 목적은 순수 카본블랙과 이중상 구조의 카본블랙(DPCB)이 함유되어 있는 고무조성물의 물리적 특성에 대하여 조사하였다. DPCB는 FT-IR 분석결과 1100~1200 파장에서 실리카 표면에 존재하는 Si-O 피크를 나타냈다. DPCB와 유기 실란커플링제(Si69)를 함유하는 고무조성물의 가황 속도는 순수 카본블랙을 함유한 고무조성물에 비해 지연되었다. Si69를 함유한 DPCB의 300% 모듈러스와 상호작용계수(α)는 순수 카본블랙보다 높게 나타났으며, 내마모특성 지표인 피코 무게감소량은 일정하게 나타났다. DPCB의 0 °C에서의 $\tan \delta$ 는 DPCB 50 phr 기준 실란커플링제를 2.0% 사용한 수준에서 순수 카본블랙보다 우수하였으며, 60 °C에서의 $\tan \delta$ 는 실란커플링제의 사용량이 증가 할수록 감소하였다. 결국 본 연구에 사용된 DPCB는 일정한 마모저항을 유지하면서 회전저항을 개선하는데 적합하다고 생각한다.

Abstract: The purpose of this experiment was to investigate the physical properties of rubber compounds with DPCB and pure carbon black. Si-O peak in the silica surface was observed at the range of wavenumber from 1,100 to 1,200 in the DPCB by FT-IR analysis. Cure rate of rubber compounds containing DPCB and organic silane coupling agent (Si69) delayed compared with those containing pure carbon black. 300% modulus and interaction coefficient of DPCB with silane coupling agent were higher than those of pure carbon black and PICO weight loss amount showed constant value. It was found that 0 °C $\tan \delta$ of rubber compounds with DPCB was larger than those of pure carbon black at 2.0% silane coupling agent based on 50 phr DPCB and 60 °C $\tan \delta$ of rubber compounds with DPCB decreased as increasing the usage of silane coupling agent. Consequently, it is postulated that DPCB is strong candidate material for lowering rolling resistance under constant abrasion resistance.

Key words: Dual Structure, Reinforcing Filler, Silica Carbon Black

1. 서 론

최근 환경에 대한 관심이 고조되면서 지구 온난화의 주범인 이산화탄소의 대부분이 자동차의 배출가스에 기인하고 있는 것으로 알려져 있다[1,2]. 자동차의 배출가스를 저감하기 위해서는 엔진의 연소효율 향상, 경량화 및 노면과 접촉하는 타이어의 회전저항 개선이 필수 불가결하다. 이중 타이어는 주로 고무성분과 보강성 충전제로 구성되어 있는데 타이어 측면에서 회전저항을 개선하면 자동차의 연비특성이 개선되어 배출가스를 저감할 수 있다. 과거에는 타이어의 연비특성을 개선하기 위해 스티렌 및 비닐함량이 높고 유리전이온도가 높은 용액중합 합성고무와 입자경이 크고 구조가 발달한 카본블랙만을 적용하여 배합고무의 동적 점탄성특성을 개선하기 위한 연구활동이 활발히 진행되었다[3-5]. 고무의 유리전이온도는 첨가되는 보강성 충전제에 의해서는 크게 변화되지 않으나, 점탄성특성은 저장모듈러스와 손실모듈러스의 변화에 의해 크게 변하게 된다. 보강성 충전제 측면에서 지금까지는 타이어의 회전저항을 개선하기 위해 보강성 충전제인 카본블랙의 표면 및 형상개질,

입자경 및 구조와 같은 기본적 특성을 변경하여 적용하거나 대체 재료인 실리카를 적용하였다.

그러나 회전저항과 트레이드오프(trade-off) 관계에 있는 마모저항성이 떨어지는 문제점이 있어, 이를 개선하기 위해 실란커플링제를 실리카 배합에 사용하거나, 실리카 친화성 용액중합 합성고무 및 고분산성 카본블랙 개발 등 신재료를 개발하기 위한 연구개발 활동이 진행 중에 있다[6-8].

따라서 본 연구에서는 실리카 적용시 문제점으로 대두되고 있는 마모저항성을 유지하면서 타이어의 회전저항을 개선하기 위해 카본블랙과 실리카의 물리적 혼합보다는 카본블랙 자체에 실리카가 열적으로 결합되어 있는 보강성 충전제를 합성고무에 적용하여, 이에 따른 물리적 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

보강성 충전제에 의한 배합고무의 물리적 특성을 조사하기 위하여 순수 카본블랙은 LG Chem.의 N234를, 환경 친화성 보강제는 카본블랙에 실리카가 열적으로 결합(3.5% 함유)된 Cabot(U.S.A)사의 DPCB를 재처리하지 않고 사용하였다. 합성고무는 금호 석유화학

[†] 주 저자 (e-mail: slee@swan.kumho.co.kr)

Table 1. Materials Description

Ingredient	Description	Source
SBR -1500	Styrene-butadiene-rubber	금호석유화학 (KKPC)
Zinc oxide	Special grade (99%)	한일아연화
Stearic acid	Acid No. 200	천광유지
N234	Carbon black	LG Chem.
DPCB*	Carbon black	Cabot (USA)
Si69	Bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane	Degussa (Germany)
Sulfur	-	미원상사
Cure-NS	N-tert-butyl-2-benzothiazol sulfenamide	동양화학

* DPCB: Dual phase carbon black

Table 2. Characteristics of Carbon Black and DPCB

ITEM	N220	N234	DPCB ⁴⁾
N ₂ SA ¹⁾ , m ² /g	119	126	88
DBP ²⁾ , cc/100 g	115	125	138
CDBP ³⁾ , cc/100 g	100	100	104
Si, %	-	-	3.5

¹⁾ N₂SA : Nitrogene surface area, m²/g

²⁾ DBP : Dibutylphthalate adsorption number, cc/100 g

³⁾ CDBP : Crushed dibutylphthalate adsorption number, cc/100 g

⁴⁾ DPCB : Dual phase carbon black

제품 SBR-1500을, 활성제는 한일아연화 제품 특급 산화아연 (special zinc oxide)과 천광유지 제품 스테아릭산 (stearic acid)을 사용하였다. 가황제는 미원상사의 sulfur를, 가황촉진제는 동양화학의 cure-NS를 사용하였으며, 실리카와 고무 분자와의 상호작용 증진을 위해 사용한 실란커플링제는 Degussa제 Si69를 재처리하지 않고 사용 하였다. 본 실험에 사용된 주요 재료는 Table 1에, 카본블랙과 DPCB의 특성은 Table 2에 나타내었다.

2.2. 배합방법 및 시편제조

본 연구에 이용된 모든 시편은 ASTM D3192에 의해 1, 2차 혼련으로 배합하였으며, 1차 혼련에서는 용량 1.5 L 밀폐식혼합기 (BR banbury mixer, Farrel Co.)를 이용하여 60 rpm 속도로 초기온도 100 °C, 최종온도 150~160 °C를 유지하였다. 투입순서는 고무, 카본블랙, 그리고 약품순으로 투입하여 4분 30초 동안 배합하였다. 2차 혼련물은 40 rpm 속도로 초기온도 80 °C를 유지하면서 1차 배합물에 촉진제 및 유황을 첨가하여 1분 10초 동안 배합한 후 최종 온도 100~110 °C를 유지하였다. 최종혼련물은 고무의 탄성 구조적인 열적 안정성을 고려하여 상온에서 24시간 이상 충분히 방치하였으며, 여러 물성측정을 위한 각 시편은 160 °C에서 최종 가교점을 기준으로 적정 가교시간을 선정하였다. 본 연구의 실험에 사용한 각 고무배합물의 배합구성은 Table 3에 나타내었다.

2.3. 물성측정

N234 카본블랙 및 DPCB가 적용된 고무조성물의 가황물성을 조사하기 위해 레오미터 (Monsanto; ODR 200 rheometer)를 이용하여 스크치시간 (t_s), 최적 가황시간 (t₉₀)을 측정 하였으며, 배합물의 공정안정성 및 점도는 무늬점도계를 이용하여 측정하였다. 인장물성은 ASTM D412에 따라 시편을 제조하여 인장시험기 (Instron 6012)를 이용하여 25 °C에서 500 mm/min crosshead속도와 100 kgf

Table 3. Test Recipe for Carbon Black and DPCB

ITEM	C-1	C-2	S-1	S-2	S-3	S-4
SBR1500	100	→	→	→	→	→
ZnO	3.0	→	→	→	→	→
S/A	1.0	→	→	→	→	→
N220	50	-	-	-	-	-
N234	-	50	-	-	-	-
DPCB*	-	-	50	50	50	50
Si69	-	-	-	0.14	1.0	2.0
Sulfur	1.75	→	→	→	→	→
NS	1.0	→	→	→	→	→

* DPCB : Dual phase carbon black

의 loadcell조건으로 측정하였다. 마모 특성은 마모시험기 (Pico tester, B model)를 이용하여 ASTM D2228 방법으로 시편의 무게 감소량을 측정 하였으며, 컷앤칩 (cut & chip)손실량은 컷앤칩시험기 (BFG cut & chip tester)를 이용하여 측정하였다. 가황체의 진동 피로에 따른 발열특성은 발열시험기 (BFG flexometer, Ferry Co.)를 이용하여 ASTM D623-78 방법으로 측정하였으며, 반발탄성은 plunger형 시편을 제조하여 vertical steel ball을 낙하시켜 충돌시 단단한 고무의 충격탄성을 반발탄성시험기 (steel ball rebound tester)를 이용하여 측정하였다. 가황고무에 강제적인 변형이나 응력을 반복적으로 가하였을 때 나타나는 응답은 동적 점탄성시험기 (GABO, qualimeter, Eplexor150)을 이용하여 ASTM D2231-87 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가황특성과 상호작용

DPCB의 실리카 결합성을 분석하기 위해 실리카, 카본블랙 및 DPCB 에 대한 FT-IR 분석결과를 Figure 1에 나타내었다. FT-IR 분석결과 순수 실리카 (Zeosil-175) 및 DPCB는 wavenumber 1100~1200 사이에서 실리카 표면에 존재하는 Si-O peak가 나타났으나, 순수 카본블랙인 N234에서는 동일 wavenumber에서 Si-O peak가 나타나지 않아 DPCB에는 실리카의 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 순수 카본블랙과 이중상 구조의 DPCB가 적용된 배합고무의 가황특성은 Figure 2에 나타내었다. 이중상 구조의 DPCB는 순수 카본블랙에 비해 가류속도가 지연되고 있음을 알 수 있다. 가황시 카본블랙은 촉진제가 없는 상황에서 유황성분의 개환을 촉진하거나, 고무성분의 탈수소화를 촉진하여 hydrogen sulfide (HS⁻)음이온을 형성하는 등의 촉매적 반응 (catalytic reaction)을 일으켜 설펜아미드 (sulfenamide) 촉진제의 S-N 결합을 절단하여 가황반응 활성화에 기여한다. 반면 DPCB에는 실리카가 도핑되어 있어 표면에 존재하는 퀴논기 등의 표면 관능기가 상대적으로 감소하여 가류속도가 지연되는 것으로 생각된다. 또한 DPCB의 보강성 향상을 위해 첨가되는 유기 실란커플링제 효과를 살펴보면 DPCB 총량 (50 phr) 대비 유기 실란커플링제량 2.0% (1.0 phr)까지는 유사한 가류속도를 나타내고 있으나, 그 이상의 사용량에서는 가류속도가 지연되고 있음을 알 수 있다. 이는 유기 실란커플링제의 과량 사용으로 인해 혼합시 DPCB에 존재하는 실리카와 고무성분을 결합시키고 잔류하는 유기 실란커플링제가 DPCB의 카본상에 부착되어 가황반응을 촉진하는 표면관능기의 역할을 방해하기 때문으로 생각된다. 고무-보강성 충전제간 상호 작용계수는 보강제의 입자경이나 비표면적의 영향은 받지 않으며, 단지 구조발달 정도에 영향을 받는다. 이는

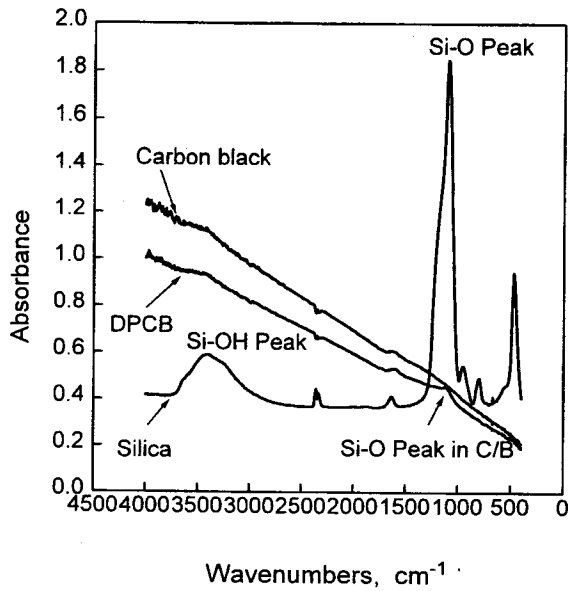


Figure 1. FT-IR spectrum for various filler type.

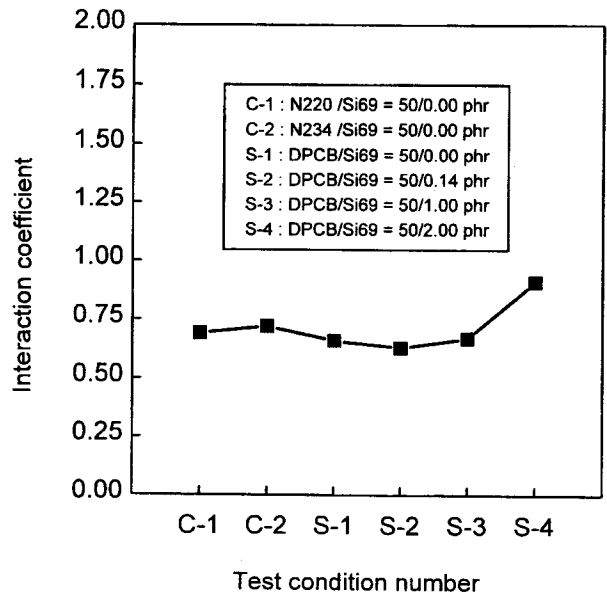


Figure 3. The effect of filler type on interaction coefficient.

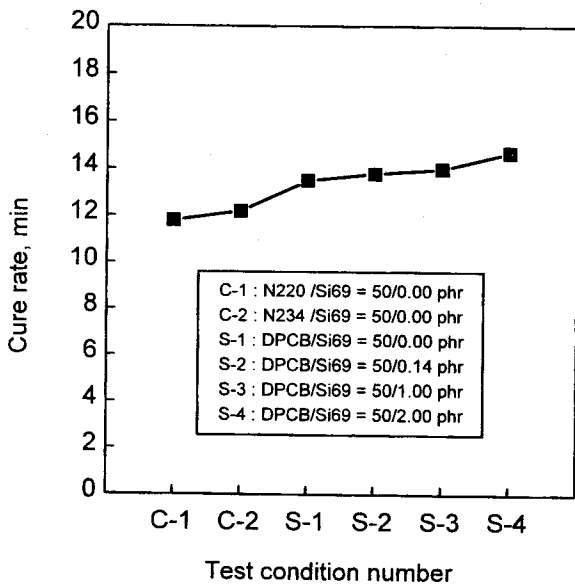


Figure 2. The effect of filler type on cure rate.

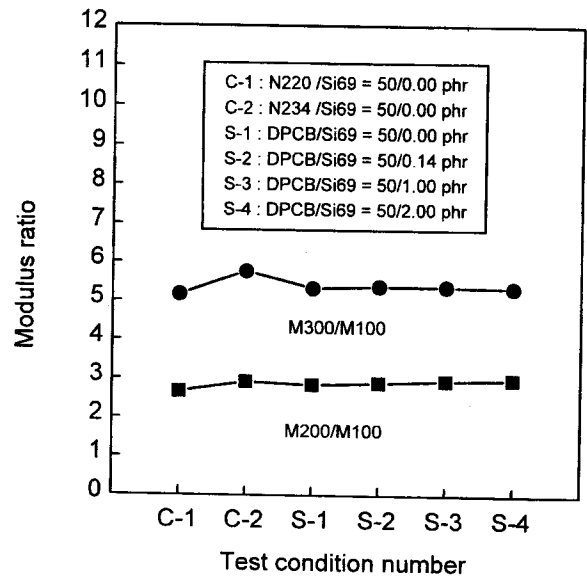


Figure 4. The effect of filler type on modulus ratio.

물리적인 측면에서 고무와 혼합 후에 남아있는 구조 또는 혼합후 카본블랙 구조 속에 존재하는 고무량을 측정하는 것으로 해석할 수 있다. Figure 3에 나타나 있는 상호작용계수 (interaction coefficient)를 비교해보면 이중상 구조의 DPCB는 순수 카본블랙에 비하여 약간 낮은 상호작용계수를 나타내고 있으나, 유기 실란커플링제가 DPCB 총량 (50 phr) 대비 2.0% (1 phr) 이상에서는 순수 카본블랙보다 높은 상호작용계수값을 나타내고 있다. 높은 상호작용계수값은 우수한 고무보강성을 의미한다. 따라서 DPCB 기준 유기 실란커플링제를 2.0% 이상 사용하면 혼합 후 가황시 가교결합에 참여하지 못한 고무분자 말단사슬이 이 부분에 흡착되어 응력변형시 응력집중의 완화를 도모하여 고무보강성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

3.2. 고무보강성 및 기계적물성

고무의 기계적강도는 보강성 충전제의 첨가에 따라 증가한다. 이는 보강성 충전제 표면과 고무사슬간에 형성되는 결합고무 (bound rubber) 및 형태에 의해 응력변형시 에너지가 효과적으로 분산되어 변형에 대해 저항성을 갖기 때문이다. 순고무 (virgin rubber)의 고무보강성은 주로 모듈러스의 증가로 나타나는데 순수 카본블랙과 이중상 구조 카본블랙 첨가에 따른 모듈러스비 (modulus ratio) 및 Young's 모듈러스를 Figure 4 및 5에 나타내었다. Figure 4의 모듈러스 증가비를 나타내는 M200/M100, M300/M100 값을 비교해보면 C-1, S-1, S-2, S-3, S-4 모두 비슷한 값을 나타내고 있으나 C-2만이 높은 값을 보여주고 있다. C-2의 모듈러스비가 가장 높은 것은 결합고무량을 결정하는 C-2의 구조값이 가장 높기 때문에 고무-카본블랙간 상호작용이 증진되어 고무보강성이 향상되었기 때

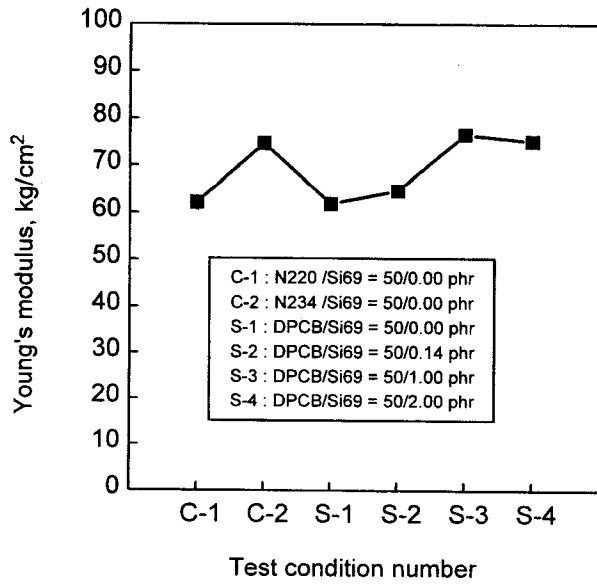


Figure 5. The effect of filler type on Young's modulus.

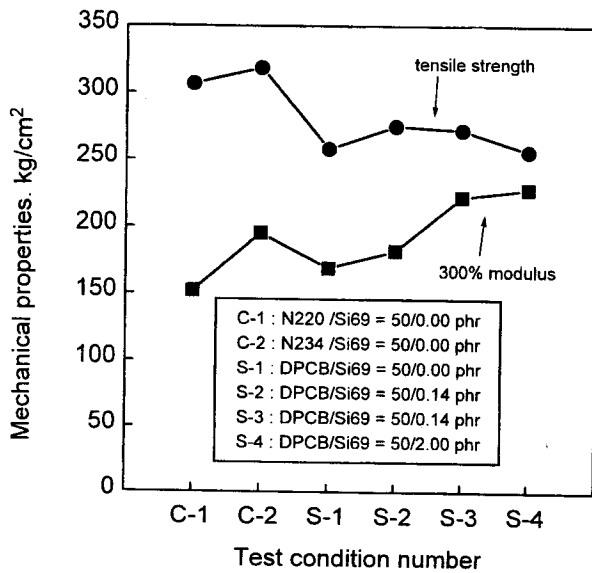


Figure 6. The effect of filler type on mechanical properties.

문이다. 한편 이중상 구조의 카본블랙에 유기 실란커플링제를 첨가하여도 고무보강성 지표인 모듈러스가 뚜렷한 변화를 보이지 않고 있는데, 이는 실란커플링제 첨가로 인해 고무-실리카간에 결합이 형성되어 외부 변형에 대해 변형 속도가 일정하게 유지되기 때문으로 생각된다. 그러나 Figure 6에 나타나 있는 것처럼 인장강도의 하락 때문에 높은 변형에서의 모듈러스는 변화가 있을 것으로 생각된다. 한편 배합고무의 Young's 모듈러스, 기계적 강도 및 인장파단면 형상을 Figure 5, 6, 7에 나타냈다. Young's 모듈러스와 기계적강도가 나타나 있는 Figure 5, 6을 살펴보면 모듈러스와는 다르게 유기 실란커플링제 첨가량이 증가할수록 Young's 모듈러스 및 300% 모듈러스값은 증가하고 인장강도는 감소하고 있다. 이는 고무-실리카간에 형성된 결합체기가 고무-카본블랙에 비해 약하기 때문에 낮은 변형 (300% 이하)에서는 증가된 결합수에 의해 높은 모듈러스값을 나타내나, 변형이 증가하면 형성된 결합이 파괴되어

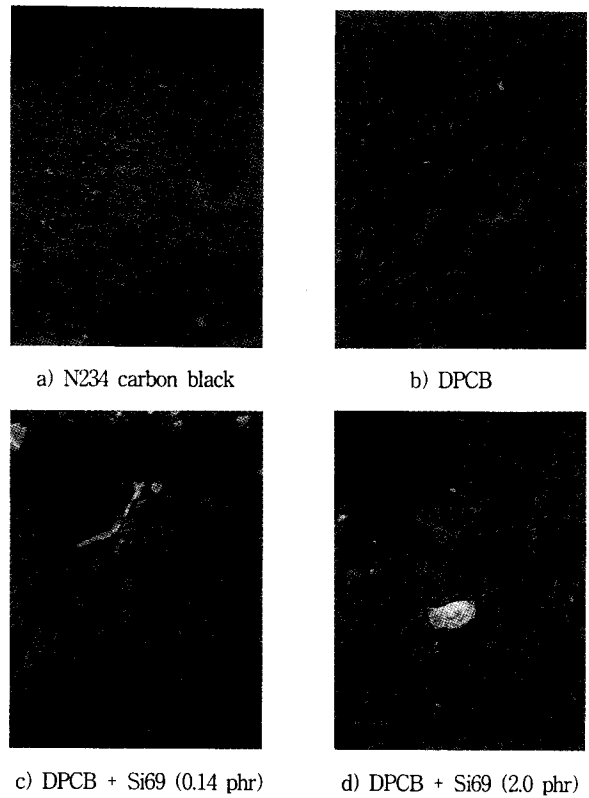


Figure 7. Image analyzer photographs for rupture surface of tensile specimens (X 300).

파단지점 (failure point)에서의 인장강도가 하락하는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Figure 7에 나타나 있는 인장시편의 파단면에 잘 나타나 있다. 순수 카본블랙이 사용된 a)와 DPCB가 단독으로 사용된 b) 시편은 파괴 후 파단면이 균일한 형상을 보이고 있으나, 유기 실란커플링제가 사용된 c), d) 시편은 파괴 후 파단면에서 함몰현상이 나타나고 있으며, 유기 실란커플링제 사용량이 증가할수록 함몰현상은 심해지고 있음을 알 수 있다. 배합고무의 피코 (PICO) 손실량과 컷엔칩 (Cut & Chip) 손실량을 Figure 8에 나타내었다. 순수 카본블랙 대비 DPCB의 피코손실량은 순수 카본블랙보다 크게 나타났으나, 유기 실란커플링제의 첨가에 의해 카본블랙과 유사한 값으로 개선되고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 기계적물성증 고무보강성 지표인 300% 모듈러스와 잘 일치하고 있다. 피코 시험후 마모시편의 마모양상을 나타낸 Figure 9를 비교해보면 순수 카본블랙의 마모시편 a)는 DPCB가 사용된 마모시편 b)에 비해 마모간격이 좁고 높이가 낮은 것으로 보아 마모저항성이 아주 우수한 것으로 생각된다. 또한 DPCB에 유기 실란커플링제가 적용된 c), d)를 b)와 비교해 보면 사용량이 증가할수록 마모시편의 마모간격 및 높이가 개선되고 있음을 알 수 있다. 타이어가 주행 중 타이어 표면이 관통 또는 절상될만한 충분한 힘으로 날카로운 물체에 부딪혔을때 고무가 떨어져 나가는 현상을 컷엔칩 특성이라 한다. Figure 8의 컷엔칩 손실량을 비교해 보면 피코손실량과 같이 뚜렷한 양상은 보이지 않으나 순수 카본블랙보다는 낮은 수준의 손실량을 보이고 있으며, 유기 실란커플링제 첨가량이 증가할수록 컷엔칩 손실량이 감소하고 있음을 알 수 있다.

3.3. 배합고무 점탄성특성

타이어성능증 회전저항은 고무물성증 60 °C에서의 tan δ 값, 제동

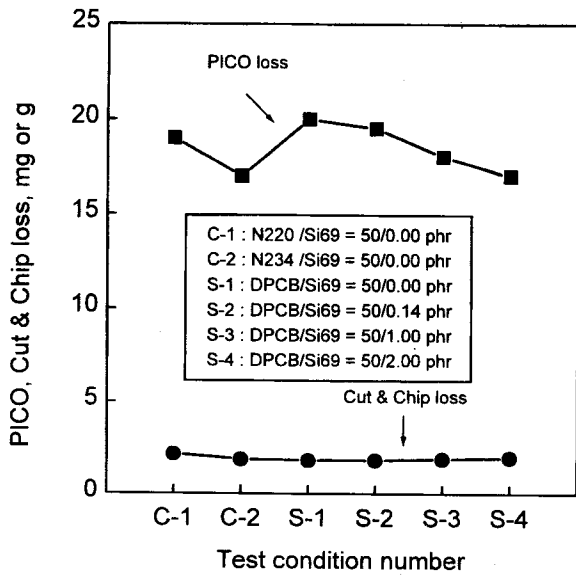


Figure 8. The effect of filler type on PICO and Cut & Chip loss.

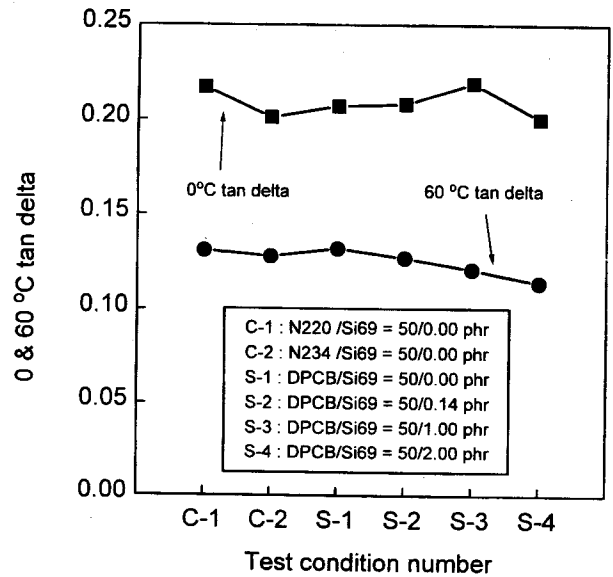


Figure 10. The effect of filler type on 0 & 60 °C tangent delta.

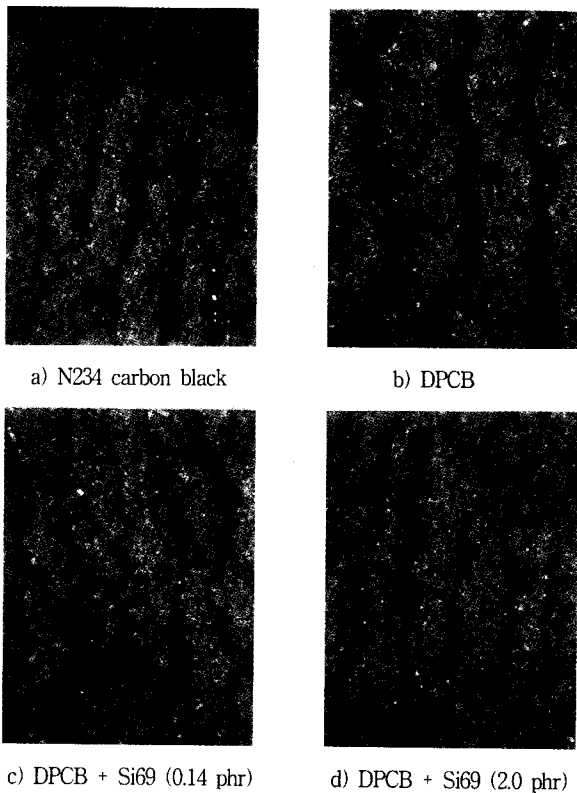


Figure 9. Image analyzer photographs for abrasion surface of PICO specimens (x 300).

성은 0 °C에서의 tan δ값으로 나타낸다. 이중상 구조를 갖는 DPCB와 순수 카본블랙을 사용한 배합고무의 점탄성특성을 Figure 10에 나타내었다. 0 °C에서의 tan δ는 순수 카본블랙인 C-1과 DPCB에 유기 실란커플링제를 적용한 S-3가 가장 높았다. 반면 60 °C에서의 tan δ는 DPCB에 유기 실란커플링제를 가장 높게 (4%) 사용한 S-4가 가장 낮게 나타났다. 순수 카본블랙인 C-1의 0 °C에서의 tan δ

값이 가장 높은 이유는 고무보강성 (300% 모듈러스) 측면에서 저장모듈러스 값이 높기 때문이다. 실리카가 함유된 S-1, S-2 및 S-3의 고무조성물중 0 °C에서 S-3의 tan δ값이 가장 높은 것은 고무-실리카를 결합시켜주는 유기 실란커플링제에 의존하는 것으로 판단된다. 또한 유기 실란커플링제 적용에 따른 0 °C에서의 tan δ값을 비교해보면 최적범위가 존재하는 것을 알 수 있다. 한편 60 °C에서의 tan δ는 0 °C에서의 tan δ와 달리 DPCB에 유기 실란커플링제 사용량을 증가시킬수록 우수하게 나타났다. 이는 고무보강성과 밀접한 관련이 있는 300% 모듈러스가 높아 변형시 점성모듈러스보다는 탄성모듈러스가 증가하였기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

순수 카본블랙과 이중상 구조를 갖는 DPCB를 합성고무에 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) FT-IR 분석결과 DPCB는 순수 실리카에만 나타나는 Si-O peak가 존재하므로 실리카가 함유되어 있는 것으로 생각되며, 고무-보강성 충전제간 상호작용계수(af)는 유기 실란커플링제 사용량이 증가할수록 개선되는 효과를 나타내어 고무보강성은 증대될 것으로 생각된다.
- 2) DPCB함유 배합고무의 가황속도는 순수 카본블랙 대비 지연되었으며, 유기 실란커플링제 사용량이 증가할수록 가황속도는 더욱 지연되었다.
- 3) 고무보강성을 나타내는 300% 모듈러스는 DPCB에 유기 실란커플링제 사용량이 증가할수록 증가하였으나 인장강도는 감소하였다. 한편 인장시편 파단면에서 DPCB는 순수 카본블랙 대비 함몰현상이 나타났다.
- 4) DPCB의 내마모특성 및 컷엔칩 (Cut & Chip) 특성은 DPCB에 유기 실란커플링제를 사용할 경우 순수 카본블랙 수준으로 유지할 수 있을 것으로 생각된다.
- 5) 타이어 제동성지표인 0 °C에서의 tan δ는 DPCB에 대하여 유기 실란커플링제를 최적량 (2.0%/DPCB 50 phr)을 사용할 경우 순수 카본블랙 대비 개선된 효과를 얻을 수 있으며, 60 °C에서의 tan δ는 유기 실란커플링제 사용량이 증가할수록 개선되는 효과를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. M. J Wang, W. L. Patterson, "A new generation reinforcing agent for rubber," paper presentd at the ACS Meeting, Anaheim, California, May 6, 1997.
2. J. B Donnet and A. Vidal, *Adv. Polym. Sci.*, **76**, 103(1986).
3. G. Kraus, *Science and Technology of Rubber*, Ed, Academic Press, New York, 339(1978).
4. J. H Fielding, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 880(1937).
5. S, Lee, *J. KIRI*, **30**, No. 5(1995).
6. JSR, *Technical Bulletin* (1997).
7. Degussa, *Technical Bulletin* (1997).
8. S. Wolff, M. J Wang and Tan, *ACS*, 140th #20(1991).