

실리카 고무 배합 기술

한 승 철 · 최 석 주 · 한 민 현

1. 서 론

인류의 천연자원인 화석연료, 석탄, 석유 등은 빠른 속도로 소모되고 있으며, 자동차 배기가스로부터 배출되는 이산화탄소 등은 대기오염 및 지구의 온난화등으로 지구의 환경을 크게 위협하고 있다. 자료에 의하면, 미국에서만 매년 17억 톤의 이산화탄소가 대기중에 배출되는 것으로 보고되었다.¹

자동차의 저연비화를 위해서 수많은 연구 및 노력들이 진행되어 왔으며, 대체연료, 예를 들면 건전지가 연료로 쓰이는 전기자동차 개발 등이 활발하지만, 아직은 석유가 주 원료로 사용되고 있다. 따라서 자동차 저연비화의 일환으로 타이어의 회전저항을 감소시키기 위한 연구가 비중 있게 진행되었으며, 타이어 회전저항의 감소로 연비손실을 줄일 수 있고, 동시에 배기가스 배출량 감소로 환경오염 개선에 기여할 수 있는 환경 친화적 타이어 즉 "Green Tire" 개념의 저연비 타이어가 소개되기도 하였다.

타이어 트레드부의 고무조성물에서 큰 비율을 차지하고 있는 카본블랙 대신 실리카를 사용한 환경 친화형 타이어가 유럽의 저명한 한타이어회사에 의해서 소개되었다.² 유럽의 타이어 회사에 의해서 보고된 자료에 의하면, 기존의 모든 타이어를 환경 친화형 타이어로 대체하였을 때 예상되는 연비절감 효과 및 이산화탄소 배출량 감소 효과 등을 산출한 자료가 표 1에 정리되어 있다.³

차량연비에 대한 연구보고에 의하면 차량에서 발생하는 총에너지 손실 중 타이어에 의한 에너지 손실은 14.4%나 되어 타이어의 주행저



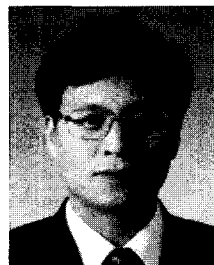
최석주

1993 포항공과대학교 화공과(석사)
2001 광주과학기술원, 신소재공학 (Ph. D)
1992 금호타이어 연구소
현재 전임연구원



한승철

1988 전남대학교 자연대 화학과 (석사)
1997 Univ. of Akron, Polymer Science (Ph. D)
1987~ 금호타이어 연구소
현재 전임연구원



한민현

1990 Univ. of Akron, Polymer Engineering(석사)
1997 한국과학기술원, 신소재공학 (Ph. D)
1979~ 금호타이어 연구소
현재 전임연구원

표 1. Potential Annual Effects from Switch to "Green tires"³

(Per year)	Fuel savings	Reduction of carbon dioxide
U.S. ¹⁾	(Liters)	(kg)
Autos	6.600 Million L	16,100 Million kg
Trucks	1.500 Million L	4,000 Million kg
Total U.S.	8.1 Billion L	20.1 Million kg
World-wide estimate:	32 Billion L	81 Million kg
Green tire claims:	Auto tires 3-5%	
(RR-22% to-24%)	Truck tires 6-8%	

¹⁾U.S. data: Padula-Tire Ind. Conf. '95

항을 10% 정도 감소시키면 약 1~2% 정도의 연비를 절감할 수 있다고 보고되었다.⁴ 이러한 연구 결과에 의하면 차량의 각 주요 부품에서 발생하는 85% 정도의 대부분의 연비손실은 주로 엔진의 마찰과 차량의 무게 및 타이어의 주행저항에 의해 발생됨을 알 수 있고, 나머지는 동력 전달과정에서의 손실과 차량의 공기 저항에서부터 발생함을 알 수 있다. 따라서 차량의 연비특성을 개선하기 위해서는 타이어의 주행저항 특성의 고려는 필수적이라는 것을 알 수 있다.

타이어의 각 구조가 타이어의 주행저항에 주는 영향을 분석한 결과에 의하면, 타이어의 트레드 부위가 주행저항 특성에 60% 정도의 큰 기여를 한다는 것으로 알려져 있다. 따라서 트레드 부위의 재료특성을 에너지 절약형으로 설계하는 것이 연비 특성을 개선하는데 매우 중요한 인자라는 것을 알 수 있다.

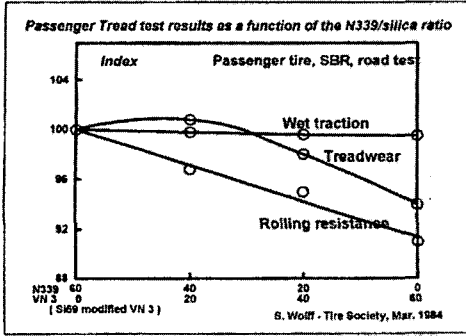
실리카는 카본블랙과 더불어 보강제로 고무 산업에서 널리 사용되고 있다. 최근 실리카 사용기술이 발전하면서 실리카의 단점인 고무와의 약한 결합력을 증진시키는 커플링(coupling) 기술이 발전되어 과거 연비절감형 컴파운드를 설계할 때 문제시 되었던 wet traction이나 마모성능을 보완할 수 있게 되었다. 여기서는 그동안 실리카에 대해 연구되어온 결과들을 간략히 살펴보고 타이어에 대한 실리카 적용기술 현황에 대해 기술하고자 한다.

표 2. Conventional (European) vs. "Green tire" Tread²

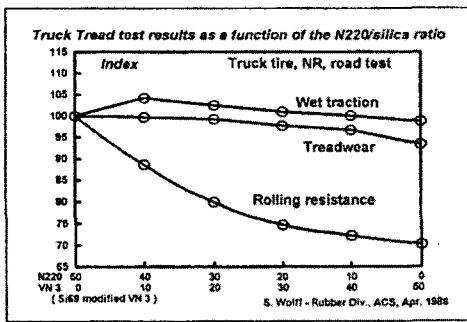
	Compound 1	Compound 2	Compound 3	Compound 4
E-SBR(1500)	100	100	-	-
S-SBR, high vinyl	-	-	70	70
BR, 96%, 1.4-cis	-	-	30	30
N-234 Carbon black	80	-	80	-
Silica VN3 Gr	-	80	-	80
X 50S (50% TESPT)	-	12.8	-	12.8
Aromatic Oil	36	36	36	36
ZnO-stearic acid	3-2	3-2	3-2	3-2
Sulfur-CBS	1.5-1.5	1.5-1.5	1.5-1.5	1.5-1.5
DPG	-	-	-	-
DIN Abrasion loss	70	82	100	97
tan δ (0°C)	0.39	0.38	0.46	0.43
tan δ (60°C)	0.28	0.18	0.27	0.14

2. 타이어에 대한 실리카 사용 현황

수년 전에 발표된 특허에 의하면 에멀전 스티렌부타디엔 고분자 (emulsion SBR)에 카본블랙이 충전된 전통적인 컴파운드 대신 실란이 결합된 실리카가 새로운 보강제로 사용되고 있는 것을 알 수 있다.² 특허 표 2는 green tire용 트레드 고무 조성의 고분자, 충전제간의 조합의 변화내용을 나타내었다. Compound 1은 유럽지역에서 널리 쓰이는 타이어 트레드 컴파운드의 전형적인 예를 나타낸 것이며 충전제로서 N-234 카본블랙이 쓰이고 있으나, compound 4에서는 고분자와 실란, 실리카가 함께 사용된 경우의 조성을 보이고 있다. 이들의 차이가 성능에 미치는 영향을 보면 실리카/실란이 적용된 경우가 카본블랙이 적용된 경우보다 wet traction 성능은 유지하면서 회전저항성능을 개선시킬 수 있음을 알 수 있다. 그러나 마모성능은 카본블랙이 적용된 경우보다 낮게 평가되었는데, 실리카를 사용할 때 발생하는 이러한 단점을 개선하기 위해서 배합중에 분산효과가 좋은 신재료 실리카를 개발하여 실리카 컴파운드의 보강성 및 마모성능을 향상시키려 했다.



(a)



(b)

그림 1. Rolling resistance of passenger (a) and truck (b) tires as a function of carbon black/silica ratio.

실란이 결합된 실리카의 사용으로 자동차 또는 타이어 트레드의 회전저항 감소 효과를 실제 타이어 주행시험 결과로 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 나타난 바와 같이 자동차 타이어 트레드의 경우, 실란이 결합된 실리카의 카본블랙 대체 사용으로 회전저항은 감소하고, wet traction은 유지하면서 마모성능은 다소 하락하는 경향을 보여주었다. 트럭용 타이어 트레드의 경우, 회전저항 감소, wet traction 및 마모성능은 동등수준의 결과를 나타내었다. 그러나, 이러한 개선되는 특성에도 불구하고, 실리카 고무 조성물의 높은 재료단가 때문에 현재까지도 그 사용범위가 제한되어 있다.

그러나, 유럽에서는 이러한 실리카/실란 충전제 시스템이 상당한 양의 카본블랙을 오래 전에 대체하고 있으며 특히 이러한 경향은 자동

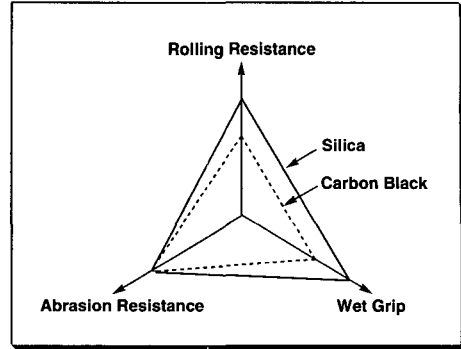


그림 2. Magic triangle of silica and carbon black.

표 3. Passenger Tire Performance Requirements in Europe and USA

	Europe		USA
Dry handling	high	>	medium
Wet handling	high	>	low
Hydroplaning	high	>	low
High speed	high	>	low
Rolling resistance	high	>, <	high
Snow traction	high	>	medium
Noise	low pass-by	>, <	low interior
Ride comfort	medium	<	high
Tread wear	medium	<	high

차 제조업체의 타이어에 대한 요구성능을 만족시키기 위해서 OE(original equipment) 납품용 타이어 및 겨울철용 스노우 타이어에서 두드러지게 나타나고 있다.

카본블랙 자체만으로는 그림 2의 magic triangle에서 실리카가 사용된 실리카/실란 시스템이 보이는 만큼의 성능향상을 기대하기는 힘들다.

자동차 타이어용 트레드 컴파운드에서 카본블랙을 실리카/실란의 충전제 시스템으로 대체 전환하는 정도는 지역별로 연료가격과 노면조건에 따라 차이가 크다. 미국과 유럽지역을 예로 들면 표 3과 같다.

회전저항개선, wet grip과 조종특성에 대한 요구성능의 만족은 오로지 실리카/실란의 충전제 시스템과 더불어 적절한 고분자들의 사용으로만 가능하다. 그리하여, 유럽지역의 OEM에

표 4. Market Penetration of Silica/Silane in Car Tire Tread Compounds

	Europe	USA	Japan
OEM	Aggressive use of silica/silane, penetration of < 80%	Slower silica penetration in all products	Slower silica penetration in all products
Replacement summer tires	In many cases replacement and OE tires are the same	Commodity low content of silica/silane	Low content of silica/silane
winter tires	Winter tires with high content of silica	Winter tires with increasing content of silica	Winter tires with increasing content of silica

서 80%까지 그 사용량이 육박하였다.

표 4는 승용차 타이어 트레드에서 실리카/실란의 지역별 시장점유 현황을 나타내고 있다. 실리카/실란이 결과적으로는 회전저항을 줄이는 최적의 시스템이나, 트럭용 타이어에 대한 사용은 마모성능에서의 저하로 다소 제한적이다.

승용차용 타이어 트레드 컴파운드에서 실리카/실란 충전제가 카본블랙을 대체하는 정도가, 유럽의 OE 시장에서는 높은 수준까지 진행되었는데 이는 실리카/실란의 충전제가 갖는 특성인 wet traction 및 회전저항성이 우수하기 때문이며 RE 시장까지도 확대될 전망이다. 겨울철용 타이어에서는 상당량의 카본블랙이 이미 대체 적용되어진 상태이다.

유럽의 OE 시장에서 시작된 실리카/실란의 사용은 겨울철용 타이어의 트레드 컴파운드 충전제로 확고한 위치를 차지하고 있으며 조만간 RE 시장도 변화할 추세이다. 현재, 유럽, 미국 그리고 일본에서 실리카/실란 충전제에 대한 시장 잠재력은 점점 늘어나고 있으나 현재까지는 유럽을 제외한 지역에서는 카본블랙이 주로 사용되고 있다. 한편, 트럭용 타이어 시장에서는 이들이 갖는 높은 마모성능에 대한 부족함 때문에 승용차의 경우처럼 많이 쓰이지는 않고 있다.

3. 실리카 재료특성

3.1 실리카

실리카에는 천연실리카와 합성실리카가 있는데, 두 재료는 특성이나 기능면에서 큰 차이가 있으며, 고무 제품 특히, 타이어에는 합성실리카가 주로 사용되고 있다. 합성실리카의 기본 조성은 SiO₂이며 무정형이고, 비표면적이 25 m²/g 이상이고, 평균입자경이 100 nm 이하인 미세한 백색의 분말이다.

합성방법에 따라 무수(anhydrous)실리카와 수화(hydrated)실리카로 나눌 수 있는데, 열분해 공정에 의하여 제조되는 실리카는 고온에서 물이 없는 상태에서 제조되므로 이를 무수실리카라고 하고, 수용액상에서 wet process에 의해서 제조되는 실리카는 수화실리카라고 한다.

상업적으로 사용되고 있는 종류들 중에서 fumed 실리카와 electric arc 실리카 등은 무수실리카에 해당되며, 침강실리카는 수화실리카에 해당된다. 또한 전자의 실리카들은 약 1.5 % 이하의 bound water를 함유하고 있으며, 후자인 침강실리카는 약 5% 정도의 bound water를 포함하고 있다.⁵ 여기에서는 타이어 주로 사용되는 침강실리카에 대해서 언급하기로 한다.

3.2 침강실리카의 제조방법

침강실리카의 합성반응은 그림 3에서 보여진 바와 같이 고순도의 모래에 함유되어 있는 SiO₂와 Na₂CO₃가 높은 열에 의하여 물유리(SiO₂ · Na₂O)상태로 되고, 그 용액에 산을 첨가하여 산-염기 반응에 의해 실리카가 침전된다.⁶

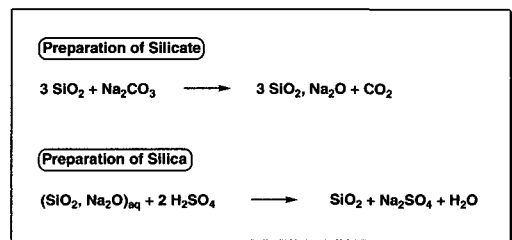


그림 3. Silica chemistry.⁶

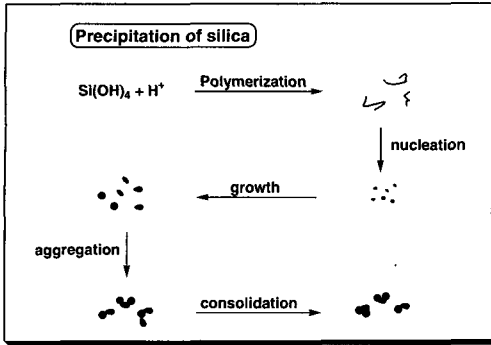


그림 4. Postulated precipitation mechanism of silica.

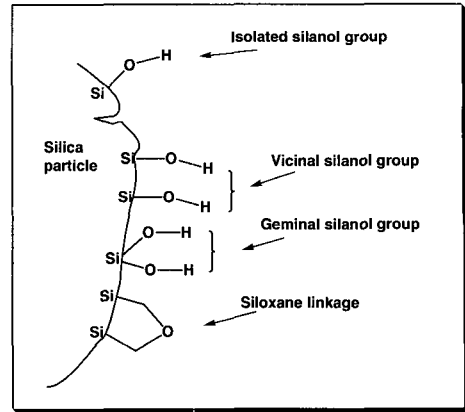


그림 6. Types of surface hydroxyl group in synthetic silicas.^{7, 8}

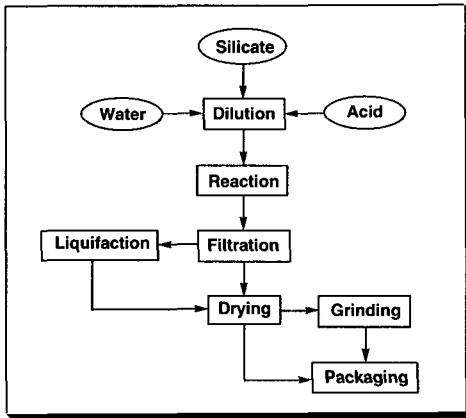


그림 5. Wet process of silica manufacture.

침전된 실리카를 걸러낸 후 염기들을 제거하고 건조공정을 거치면 최종 침강실리카 제품을 얻을 수 있다. 실리카도 카본블랙과 마찬가지로 입자크기 및 입자들끼리의 결합구조가 중요한데, 실리카 합성중의 산-염기 반응에서 반응 온도 및 농도에 의해 주요 재료 특성들이 결정되어진다. 합성과정중 실리카 입자들이 형성되는 과정을 그림 4에 나타내었다. 또한 침강 실리카의 일반 제조공정을 그림 5에 나타냈다.

3.3 실리카의 표면특성

일반적으로 카본블랙의 경우 평균입자크기와 구조에 따라 컴파운드의 제반 물성들이 좌우되지만 실리카는 물리적인 재료특성인 입자크기 및 구조 외에 실리카 표면의 화학적특성에 따

라 컴파운드 물성들이 크게 변화하는 특징을 가지고 있다. 즉, 실리카 표면에 존재하는 실라놀기들의 종류 및 농도가 주요인자로 작용한다.

실리카의 특성을 결정짓는 주요 인자들은 입자크기, 구조, 실라놀기의 밀도, pH, 벌크밀도, 오일흡착도 등이 있다. 이러한 재료 특성들은 실리카 고무의 최종 물성에 직접적으로 영향을 주게 된다.

실리카의 표면특성은 표면에 존재하는 실라놀기에 의해 크게 좌우되는데, 이상적인 실라놀기의 밀도는 약 $4.6 \text{ OH groups/nm}^2$ 정도이고, 그림 6에 나와있는 것처럼 isolated, vicinal, geminal 실라놀 등 세가지 형태로 존재한다. 수화정도가 증가함에 따라 isolated group의 수는 감소하는 반면, vicinal group의 수는 증가하게 된다. 물의 흡수이나 구성물질 등의 흡착은 isolated group보다 vicinal group이 더 강하다.^{7, 8}

앞에서 언급한, 실리카 제조방법에 따라 wet process와 열분해공정으로 크게 나누어 졌는데, wet process인 침강실리카는 거의 geminal groups로 구성되어 있으며 실라놀 밀도가 높아 약 $8 \sim 9 \text{ OH/nm}^2$ 정도이고, 열분해실리카는 거의 isolated, vicinal groups으로 구성되어 있고, 실라놀 밀도가 약 $2 \sim 4 \text{ OH/nm}^2$ 정도인 것으로 알려져 있다. 한편, 실라놀 또는 흡수된 물

의 양이 증가함에 따라 실리카 컴파운드의 모듈러스 및 마모성능이 감소하는 경향을 보이는데 이는 충분히 수화된 실리카 표면에 대한 고무사슬의 흡착에너지감소로 고무-실리카 상호작용이 약해졌기 때문인 것으로 보고되었다.⁵

3.4 실리카와 카본블랙의 비교

실리카와 카본블랙의 주요 특성차이를 그림 7에 비교하였다. 그림 7에 나타난 바와 같이 입자크기나 표면적에 있어서는 두 보강제는 유사한 특성을 보이고 있으나, 표면의 화학적 특성에 있어서는 큰 차이를 보이고 있다. 친수성 특성을 갖고 있는 실리카는 소수성 특성을 갖고 있는 고무사슬과의 상호작용을 개선하기 위하여 표면개질이 요구된다. 예를 들면, bis (triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (TESPT)와 같은 이작용기성 기능을 갖는 실란커플링제 등의 도입이 필수적이다.

4. 실리카 표면에서의 상호반응

4.1 저분자 유기물들의 흡착반응

실리카표면과 고분자, 가교촉진제, 활성제, 기타 첨가제 사이의 상호반응 정도에 의해서 접도, 가교속도, 가교도, 모듈러스, 마모성능, 인열강도 등이 변한다.

표 5에 실리카에 대한 여러 가지 유기물질

표 5. Heats of Adsorption of Various Adsorbates on Silica⁹

Adsorbate	ΔH (kJ/mol)	Adsorbate	ΔH (kJ/mol)
n-Hexane ^a	31.8	Benzonitrile ^b	52.8
n-Heptane ^a	36.5	Ethylbenzene ^a	39.4
n-Octane ^a	40.6	Toluene ^a	47.8
n-Decane ^a	47.8	Aniline ^b	103.5
Benzene ^a	45.3	Nitrobenzene ^b	62.4
Bromobenzene ^a	43.6	Methanol ^b	55.3
Chlorobenzene ^a	35.6	Carbon tetrachloride ^a	30.2

^aNonspecific adsorption

^bSpecific adsorption



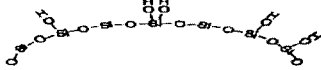

	SILICA	C/B
Primary Structure	 30 nm (N ₂ SA: 170 m ² /g)	 20 nm (N220) (N ₂ SA: 120 m ² /g)
Surface Chemistry	 Silanols: isolated Geminal, Vicinal ↓ Hydrophilic	 Phenol, carboxyl ketone, quinone ↓ Hydrophobic
Filler-Filler Interaction	Strong (poor dispersion)	Weak
Interaction with elastomer	Weak	Strong

그림 7. Materials properties of silica and carbon black.

들의 흡착열 값들을 열거해 놓았다.⁹ 표 5에 나타난 바와 같이 높은 전자밀도의 관능기를 소유하고 있는 각 유기물질들은 실리카 표면에 존재하는 실라놀기들과 수소결합(methanol), 정전기결합(aniline), 쌍극성 상호반응(nitrobenzène)등을 통하여 반응하고 있다. 상호반응 정도는 실리카 표면의 실라놀기의 농도에 비례한다. 실리카와 가장 강한 상호반응을 하고 있는 유기물은 수소결합형태의 amines로 나타나 있다.

실리카 컴파운드 조성에서 glycol, amine, guanidines등을 첨가하여 실리카 표면의 실라놀과 먼저 반응하여 극성 가교촉진제가 실리카 표면에 흡착되는 것을 방지함으로써 가교속도가 지연되는 것을 막아주는 역할을 하기도 한다. 특히, poly(ethylene glycol)과 같이 두개의 관능기를 가진 유기물은 실리카 표면에 대해 매우 강한 흡착력을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.¹⁰ 그러나, 이러한 저분자들의 흡착에 의한 실리카 표면개질은 고무조성물의 물성을 개선시키기는 하지만 보강성 증대에 대한 기여는 약한 것으로 나타났다.^{11,12}

실리카 표면에 대한 고무의 선택적인 흡착에 있어서는 NR > SBR > BR의 순서로 나타났다.^{13,14,15} NR과 SBR 또는 BR을 기계적으로 혼합하였을 때 실리카가 NR 상에 선택적으로 존재하는 것이 관찰되었다. 이는 NR과 실리카 사이에는 BR 또는 SBR과 비교하여 강한 화학적 또는 물리적 상호반응이 작용하고 있음을 의미한다.

4.2 실리카-고무 상호반응

실리카에 의한 보강효과를 증대하려면 실리카 표면과 충분한 상호반응을 형성할 수 있는 고무를 선택해야 한다. 일반적인 흡착성 상호반응으로는 불충분하며, 강력한 결합력을 형성할 수 있는 관능기를 소유한 고무의 사용으로 원하는 물성을 얻을 수 있다. 예를 들면, vinylpyridine-butadiene rubber (PBR)의 경우, 같은 양의 실

리카와 카본블랙을 사용하였을 때 오히려 실리카가 사용된 컴파운드가 모듈러스, 마모성능, 발열특성 등에서 더 우수한 성능을 나타내었다. 그러나, SBR의 경우 동일한 조건에서 실험한 결과 실리카가 적용된 컴파운드의 제반물성이 카본블랙고무 조성물에 비해 하락하는 결과를 보여주었다. 즉, PBR에 실리카 적용 시 나타난 보강효과는 PBR이 가지고 있는 관능기 pyridine기와 실리카 표면에 분포되어 있는 실라놀기들 사이의 강력한 결합력, 산-염기 반응, 착물형성, heterocyclic amines와 실리카간의 이온결합 등에 기인하는 것으로 보고되었다.^{16,17}

유럽의 타이어 회사의 특허자료에 의하면 실리카 고무조성물에 vinyl 함량이 높은 용액중합 SBR (solution SBR)을 사용하였으며, 실리카 관련 문헌들에 의하면 대부분 vinyl 함량이 높고 오일이 첨가된 용액중합 SBR이 주로 사용되고 BR이 소량 혼합된 형태로 사용되고 있다.²

4.3 충전제의 입자크기와 보강효과

무정형의 고무는 부드럽고 약한 상태로 존재하다가 고형 입자들의 충전에 의해서 단단하고 강한 고무가 될 수 있다. 고무 보강을 위한 충전제의 필요조건으로 충전제의 구조, 고무 매트릭스와의 상호반응, 입자크기 등을 들 수 있는데, 가장 중요한 조건은 입자크기가 충분히 작아야 한다는 것이다(약 1 μ m 이하).¹⁸ 입자크기가 충분히 작은 상태로 존재할 경우(약 1 μ m 이하), 비록 고무 매트릭스와 충전제의 상호반응이 약하다 할지라도 고무에 대한 보강효과는 충분한 것으로 알려져 있다.^{19,20} 그러나, 입자크기가 큰 상태로 존재할 경우 (1 μ m 이상), 충전제의 구조 또는 고무-충전제 상호반응에 상관없이 보강효과는 크게 떨어진다고 하였다. 이런 측면에서, 충전제의 분산도가 고무 조성물의 제반성능에 미치는 영향은 아무리 강조해도 지나치지 않을 것이다.

4.4 실란 커플링 반응

유기 관능기를 가진 실란은 유리섬유와 고분자 사이의 접착력 증진을 위한 커플링제로서 널리 사용되어왔으며 실리카와 수지 또는 고무간의 상용성 증진을 목적으로 사용되기도 한다. 그러나 실리카가 충전된 고무 조성물에 있어서는 그 보강효과가 크지 않았다. 그런데, mercapto functional silane과 같은 커플링제가 사용되었을 때, 현저한 물성향상을 나타내었다.^{21,22,23} 실리카가 충전된 SBR 조성물에서 300% 모듈러스는 3배, 발열의 현저한 감소, 실험실 마모 및 실차 마모성능의 현저한 향상 등으로 나타났다. 하지만, 카본블랙이 충전된 컴파운드에서는 그 효과가 크지 않았다. 여기에서, mercapto functional silane과 같은 커플링제가 일반적인 유기관능기를 가진 작용기들과 다른 점은 실리카와 고무간의 결합형태에 있어서 단순한 흡착성 상호반응이 아니고, 실리카 입자들과 rubber network 사이에서의 화학적 결합을 제공한다는 것이다.

Wagner²⁴에 의하면 실리카 충전된 고무 조성물에 있어서 순수한 가교에 의한 network 가교와 커플링제에 의한 coupling 가교를 비교해 보았을 때 가교물의 물성에 대한 기여도에 있어서 유사한 수준인 것을 보고했다. 또한 실리카 컴파운드의 모듈러스와 마모성능이 향상되는 것은 오직 실리카와 고무간의 공유결합을 제공하는 실리카 표면처리에 의해서만 가능하다고 주장했다.

실리카에 의한 고무의 보강효과를 최대화하기 위한 필수조건으로 작은 입자크기에 의한 실리카의 반응표면적 증가와, 실리카 표면과 고무사이의 강한 결합력을 들 수 있다. 가장 효과적인 실리카-고무 결합에 의한 보강성 증대는 실란커플링제 사용으로 가능해진다. 고무에 대해 가장 일반적으로 사용되는 커플링제 종류로서 황이 포함된 관능기를 가진 것을 예로 들 수 있다(표 6). 커플링효율을 최대화하기 위해서는 실리카와 커플링제의 실란화 반응이

표 6. Several Types of Silica Coupling Agents²¹

Types	Chemical structure	Chemical name
TESPT	$\text{EtO}-\text{Si}(\text{OEt})_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_2-\text{OEt}$	Bis(triethoxysilylpropyl) tetrasulfane
TCPTS	$\text{EtO}-\text{Si}(\text{OEt})_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SCN}$	Thiocyanatopropyltriethoxy silane
Mercapto silane	$\text{EtO}-\text{Si}(\text{OEt})_2-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$	Mercaptopropyltriethoxy silane
CSPTES	$\text{EtO}-\text{Si}(\text{OEt})_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$	3-chloropropyltriethoxy silane
VTES	$\text{EtO}-\text{Si}(\text{OEt})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Trialkoxyvinyl silane

충분히 이루어진 후에 아연화의 투입이 바람직하며 아연화를 배합초기에 투입해서는 안된다. 공정오일, 노화방지제 등의 기타 배합첨가제들이 커플링반응에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다. 가교밀도(crosslink density)는 커플링제 사용량에 비례해서 증가하는 것으로 관찰되었으며 가교제의 적절한 사용량이 요구된다. 그렇지 않으면 가교밀도가 적정수준을 넘게 되어 가교물의 물성이 딱딱(brittle)해질 수 있기 때문이다. 한편, 타이어 트레드의 마모속도가 가교제의 사용량보다는 커플링제의 사용량에 더 의존한다는 보고도 있다.²¹

4.5 실란화 반응

고무의 충전제로 카본블랙과 가교제로 황이 사용되었을 때 가교중에 S₈ 고리가 열리면서 고무의 알릴 위치의 수소(allylic hydrogens) 또는 이중결합(double bonds)과 반응하여 가황반응이 진행되듯이 실리카가 사용될 때도 동일한 반응경로로 가황반응이 일어난다. 즉, 일반적인 고무조성에서 실리카가 충전제로 사용되고 커플링제로 TESPT가 적용된 경우의 가황반응은 다음과 같이 개략적으로 2단계로 나누어 생각할 수 있다. 먼저, TESPT의 알콕시실릴 말단반응기가 실리카와 반응할 수 있는 반응자리를 제공한 후 실리카-고무 결합의 삼차원구조

를 이루는 과정으로 생각할 수 있다.²⁵

그러나 주로 타이어 산업에서 사용되어 왔던 카본블랙과는 달리 실리카를 사용할 때는 주의가 필요하다. 왜냐하면 커플링제(예로, TESPT)가 사용 시 양 말단의 에톡시 그룹이 먼저 실리카 입자들의 실라놀기들과 충분히 반응이 일어나고 부산물로 생성되는 에탄올이 제거되려면 140°C ~ 160°C 에서 반응이 이루어져야 한다. 그러나 반응조건이 170°C를 넘게 되면 가교반응시 활성화 되어야 할 tetrasulfane group 등이 분해되어 조기가교등의 불필요한 반응이 진행되기 때문이다.³

이러한 실리카의 실라놀기와 커플링제의 실란과의 반응 즉, “실란화(silanization)” 및 “유기실란과 고분자”의 반응에 영향을 미칠 수 있는 인자들로서는 실란의 농도와 종류 그리고 실리카의 pH와 수분함량 등으로 구분 지어 볼 수 있다. 그리고 실리카/유기실란의 반응모델로서 수직형 반응모델(vertical reaction, 실리카 표면과 반응을 한 실란에 다른 실란이 와서 반응을 하는 경우)과 수평형 반응모델(horizontal reaction)로 구분해 볼 수 있는데 Sindorf²⁶ 등의 연구결과에 의하면 수직형 반응모델을 따르는 반응이 쉽지 않음을 보고한 바 있어, 여러 이론적인 견해를 바탕으로 수평형 반응모델이 타당하다고 볼 수 있다. 수평형 반응모델에 의하면 실리카/실란 반응은 크게 2단계로 이루어져 있다. 일차적으로 1차 반응을 예로 들 수 있는데, 이는 에탄올이 부산물로 생성되며 실리카와 실란간에 결합을 형성하는 것을 들 수 있다. 그리고 2차 반응으로서는 실리카 표면에 있는 인접한 실란 분자들끼리 결합이 느리게 형성되는 것이다.²⁷ 이들의 반응 즉, 실리카와 커플링제와의 실란화반응에 영향을 미칠 수 있는 실란의 '농도' 및 실리카의 'pH', '수분함량' 등 변수들의 영향 및 실란화의 반응경로를 Hunsche²⁷ 등의 연구결과를 토대로 알아보고자 한다.

Hunsche등은 실리카와 실란간의 반응경로를 알

표 7. ²⁹Si-CP/MAS-Spectrum of a Precipitated Silica²⁷

Silicon atom		Approximate shift (ppm)	Shape
No. of OH group	Structure ¹⁾		
None	Si—R ₄	-112	Broad
One	HO—Si—R ₃	-100	Relatively sharp
Two	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{Si}—\text{R}_2 \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array}$	-92	Broad

¹⁾where, $\text{R} = \left(\text{O} - \text{Si} \right)$

표 8. Relative Peak Intensities in the ²⁹Si-CP/MAS-spectra of Silica and TESPT-modified Silicas¹⁾ with Different Silane Concentrations²⁷

TESPT concentration (%) ²⁾	Si—R ₄	HO—Si—R ₃	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{Si}—\text{R}_2 \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array}$
0	20	70	10
5	25	66	9
8	25	66	9
12	27	65	8

¹⁾where, $\text{R} = \left(\text{O} - \text{Si} \right)$

²⁾% for coupling agent on 100 parts silica filler

아보고자 실란화 생성물을 ²⁹Si- 및 ¹³C-CP/MAS-NMR-Spectroscopy를 이용하였다. 표 7에 실란 처리하지 않은 실리카의 NMR 스펙트럼을 정리 하였으며, TESPT와 반응 후에 실리카 (또는 matrix SiO₄그룹)에 수산기가 하나도 없는 경우 (no OH), 1개인 경우(one OH), 2개 있는 경우 (two OH)로 구분하고 이들의 상대적인 강도는 백분율로 하여 표 8에 정리하였다.

4.5.1 유기실란의 농도

분광법을 이용하여 실란화에 따른 실리카 표면의 실라놀기들을 분석한 결과 수산기들을 나타내는 peak들의 상대적인 세기가 TESPT의 농도가 증가할수록 각각 변화함을 알 수 있다. TESPT와의 반응이 실리카의 실라놀기가 감소

되는 방향으로 진행되며 이 peak들을 단순비교하면 geminal 형태의 di-silanol이 mono-silanol보다 좀더 많이 감소되는 것으로 봐서 “geminal di-silanol“ 이 더 높은 반응성을 보인다고 할 수 있다.

유기실란의 실리콘원자의 실리콘 스펙트럼을 측정하여 일어날 수 있는 4가지 경우의 반응을 표 9에 정리하였으며 여기에서 “all reacted“는 유기실란의 실리콘원자에 있는 에톡시 그룹이 모두 반응에 참가한 경우를 의미한다.

TESPT의 에톡시실릴 반응기에 대한 실란의 농도에 따른 반응성을 ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 각각의 유기실란 농도별로 TESPT의 실란화반응에 참여정도를 실리콘 스펙트럼으로 고찰한 결과를 표 10에 나타내었다. 실란의 농도차이에 의한 각 peak들의 비율을 고찰해본 결과 커플링제 TESPT 농도차

표 9. Assignment of the Silane Peaks in a ²⁹Si-CP/MAS-spectrum of TESPT-modified Silica²⁷

Signals of TESPT after reaction		Approximate shift (ppm)
Degree of reaction	Si atom	
All reacted ¹⁾	(-O) ₃ Si(CH ₂) ₃ -S-	-67
2	(-O) ₂ (RO)Si(CH ₂) ₃ -S-	-58
1	(-O) ₃ (RO) ₂ Si(CH ₂) ₃ -S-	-48
None	(-RO) ₃ Si(CH ₂) ₃ -S-	-44

¹⁾ All reacted means that a silicon atom where all of the ethoxy groups of the silane have reacted to form siloxane bonds.

표 10. Relative Peak Intensities of TESPT-modified Silicas Based on the Concentration of Silane²⁷

TESPT concentration ¹⁾ (%)	Number of siloxane bonds		
	3	2	1
5	11	52	37
8	13	61	26
12	14	57	29

¹⁾ % for coupling agent on 100 parts silica filler

이에 의한 영향이 거의 없음을 알 수 있다.

¹³C-CP/MAS-NMR-Spectroscopy를 사용하여 반응 후 남아있을 유기실란 1몰당 에톡시 그룹의 수를 분석한 결과, 오히려 TESPT의 농도가 증가할수록 반응치 않은 에톡시그룹의 수가 증가하였는데, 이는 TESPT의 농도와 실란화 반응도가 비례하지 않으며 적정수준의 TESPT농도가 존재함을 말해준다(표 11).

실란화 반응시킨 실리카를 공기중에서 방치하였을 때, 에톡시 그룹의 변화를 확인할 수 있었는데 이는 공기 중에서 흡수된 수분에 의해서 추가로 실란화 반응이 진행된 것으로 볼 수 있다.

4.5.2 실리카의 pH가 미치는 영향

실리카의 pH가 실란화반응에 미치는 영향을 알아보고자 pH 5, 6, 9의 서로 다른 조건에서 실리카들의 반응성을 ¹³C- 및 ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spectroscopy로 고찰하였으며 ²⁹Si-결과를 표 12에 정리하였다. ¹³C-결과에 의하면 산성 및

표 11. Ratio of the Peak Intensities OCH₂/SCH₂ in the ¹³C-CP/MAS-spectra²⁷

TESPT concentration (% ¹⁾)	OCH ₂ /SCH ₂
5	0.6
8	1.1
12	1.3

¹⁾ % for coupling agent on 100 parts silica filler

표 12. Relative Peak Intensities in the ²⁹Si-CP/MAS-spectra of TESPT-modified Silicas Having Different pH Values²⁷

	Silicon atom signals of TESPT after reaction		
	Degree of reaction		
	All reacted ¹⁾	2	1
	(-O) ₃ Si(CH ₂) ₃ -S-	(-O) ₂ (RO)Si(CH ₂) ₃ -S-	(-O) ₃ (RO) ₂ Si(CH ₂) ₃ -S-
pH 5.0	15	63	22
pH 6.2	13	61	26
pH 9.0	66	34	-

¹⁾ All reacted means that a silicon atom where all of the ethoxy groups of the silane have reacted to form siloxane bonds.

염기성 실리카에서는 TESPT와 반응한 후에 잔존에톡시 그룹이 현저하게 줄어들었는데 이는 에탄올이 부산물로 배출되는 과정에서 염기성 조건이 실란의 가수분해에 촉매역할을 하였을 것이라고 고찰되며 이는 곧, 실란과 실리카 표면과의 반응을 증진시켰다고 볼 수 있다. 산성일 때도 비슷한 경로에 기인했다고 볼 수 있다.

4.5.3 실리카에 존재하는 수분효과

실란화반응에 수분함량정도가 미치는 영향을 알아보려고 수분을 2.5 wt.%, 5.5 wt.%로 달리하여 조사한 결과를 표 13에 정리하였다. 동일한 커플링제의 양에서 수분을 2.5 wt.%, 5.5 wt.%로 달리하여 시험한 결과, 낮은 수분함량에서는 실록산 결합이 세 개인 경우가 하나도 측정되지 않았고, 수분함량이 상대적으로 높은 경우인 5.5%인 경우가 반응성이 더 높게 나타났다. 즉, 높은 수분함량에서 실란화 반응도가 더 높게 측정되었다.

4.5.4 실리카와 유기실란의 반응모델

이상의 solid state NMR 결과들로부터 커플링 반응을 1) 실리카 표면의 실라놀 그룹과 실

란의 ethoxysilyl그룹 사이에 축합반응이 일어나는 경우(primary reaction)와 2) 실리카 표면에 결합하여 인접한 실란들간의 추가적인 축합반응이 일어나는 경우(secondary)로 설명할 수 있으며, 이들의 가능성 있는 반응경로를 그림 8에 나타내었다.

이러한 coupling reaction에 영향을 미칠 수 있는 인자들로서는 반응 시 가수분해를 일으킬 수 있는 실리카의 수분함량, 실란의 가수분해에 촉매역할을 할 수 있는 적정한 pH조건, 그리고 가수분해에 유리한 실란의 구조 등을 들 수 있다.

표 13. Relative Peak Intensities of TESPT-modified Silicas with Different Moisture Contents²⁷

Moisture content (wt. %)	Silicon atom signals of TESPT after reaction			
	Degree of reaction			
	All reacted ¹⁾	2	1	0
	(-O) ₂ Si(CH ₂) ₃ -S-	(-O) ₂ ROSi(CH ₂) ₃ -S-	(-O)ROSi(CH ₂) ₃ -S-	(RO) ₂ Si(CH ₂) ₃ -S-
5.5 ¹⁾	13	61	26	-
2.5	-	34	46	20

¹⁾ 5.5 is standard moisture content.

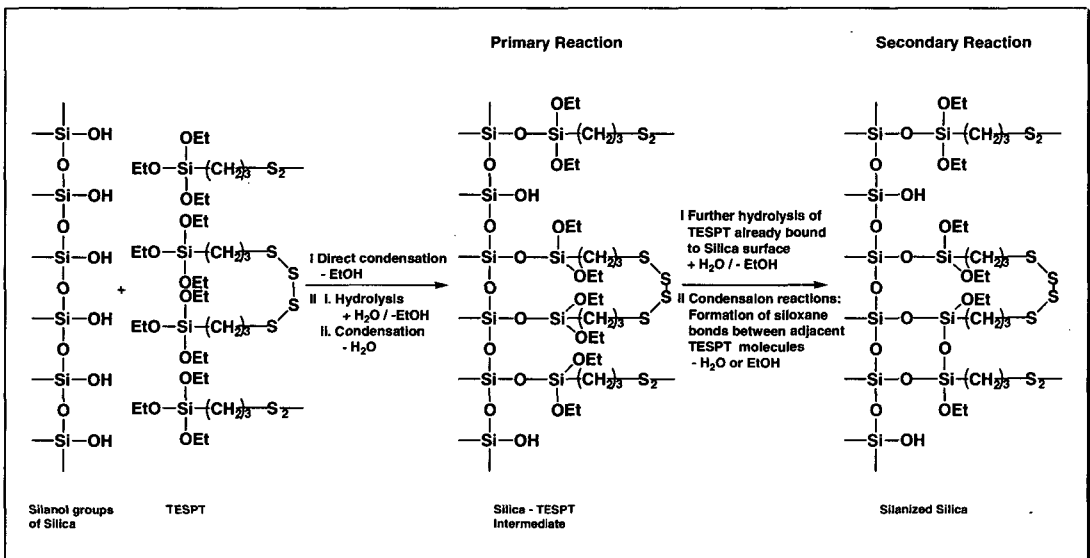


그림 8. Reaction mechanism of the silanization reaction.

5. 실리카 컴파운딩

5.1 점 도

일반적으로 실리카는 동일한 입자크기를 기준으로 했을 때 다른 충전제들에 비해 고무 조성물의 점도가 높게 나타난다. 실리카 컴파운드의 점도를 낮추기 위해서는 실리카와 수소결합이 가능한 물질들이 주로 사용되는데, 대표적인 물질로는 glycol 또는 glycol 유도체 등이 쓰인다(표 14).²⁸

실리카와 카본블랙의 점도 차이는 일반적으로 낮은 전단율에서 나타나며, 전단율이 커지면 점도 차이는 줄어든다고 보고되었다. Der-ringer에 의하면, SBR 컴파운드에서 전단율이 100 s^{-1} 이상이었을 때, 실리카 HS-200과 카본블랙 N-330의 점도는 유사한 수준으로 나타나는 것을 관찰하였다.²⁹ 오직, 낮은 전단율에서만 실리카 컴파운드의 점도가 카본블랙대비 높게 나타나는 것으로 보고되었다. 여기에서 저전단율은 무늬점도측정에 해당되고, 고전단율 공정은 압출 또는 사출성형에 해당된다. 한편, 실란 커플링제도 실리카 조성물의 점도를 감소시키는 역할을 한다. 그러나, CR(chloroprene rubber)의 경우, CR과 반응성이 좋은 mercaptosilane이 사용되었을 때 점도가 상승하기도 한다. 그러나, 반응성이 약한 실란 사용시 실리카 조성물의 점도는 감소하게 된다. 고무쪽 관능기

없이 실리카쪽 관능기만 가지고 있는 실란들은 silica 컴파운드의 점도를 감소시키는 것으로 알려져 있다. 실란의 고무쪽 관능기가 고무와 특별한 반응성이 없는 한(예를 들면, mercaptosilane과 CR과 같이) 고무쪽 관능기는 실란의 점도 감소기능을 방해하지는 않는다.

5.2 가교시스템

실리카 충전된 고무 조성물의 적정 scorch time과 적정 가교를 위해서 촉진제와 활성화제의 선택은 매우 중요하다. 가황촉진제 중 가장 널리 사용되고 있는 것이 benzothiazole sulfenamide 계로, *N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide* (TBBS)와 *N-cyclohexyl benzothiazole sulfenamide* (CBS)를 들 수 있다. 이들 benzothiazole sulfenamide계 가황 촉진제는 아민기를 갖고 있기 때문에 실리카에 쉽게 흡착된다. 이러한 가황 촉진제의 흡착으로 인해 가교 속도가 느려지고 가교 밀도 또한 감소된다. 이러한 이유로 실리카 배합물에서는 카본블랙 배합물보다 더 많은 양의 가황제를 사용한다. 일반적으로, NR, SBR 그리고 BR 실리카 조성물에서 일차 촉진제인 thiazole 또는 sulfenamide계의 사용과 함께 가교지연 현상을 방지키 위하여 2차 촉진제인 guanidine계 촉진제와 glycol계 활성화제를 동시에 사용하는 것이 일반적이다. 촉진제 종류별로 활성화제인 DEG(diethylene glycol)를 사용한 경우와 그렇지 않는 경우에 대한 가교특성, 즉 scorch 및 가교시간에 대한 결과는 표 15에 열거해놓았다.³⁰ 또한 활성화제 종류별로 scorch time 및 가교시간에 미치는 영향을 표 16에 비교하여 놓았다.³¹ 실리카 배합물의 가교지연 현상은 주로 Zn(아연)을 포함한 중간체가 실리카와 먼저 반응함으로써 효과적인 가황반응이 일어나지 않음에 기인하는 것으로 알려져 있다.³² 촉진제인 thiazole/guanidine 사용비율은 고무종류별로 scorch time에 미치는 효과가 다르게 나타나지만, 일반적으로 대부분의 고무에서 thiazole/guanidine

표 14. Viscosity Reduction with Glycols and Glycol Derivatives²⁹

Glycol	None	DEG ^a	OEA ^b	MPD ^c	TMPD ^d	NPG ^e
PHR	-	3.0	5.4	3.3	4.1	3.0
M_L-5 at 100°C	143	93	118	78	57	133
M_S at 135°C						
Minimum viscosity	64	36	46	31	20	35
Scorch, T5, min	27	13.5	28	28	30	-

^a Diethylene glycol

^b Oxybis(2-ethyl acetate)

^c 2-Methyl-2,4-pentanediol

^d 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol

^e Neopentyl glycol

표 15. Accelerator Comparison in Silica-SBR³⁰

	MBT	MBTS	CBS	Thiazole/ Guaidine	MBTS/TM TM(3:1)
Without glycol					
Mooney scorch, T ₁₀ , min at 130°C	7	24	17	13	7.5
Optimum cure, min at 150°C	40	40	18	16	25
With 2 PHR diethylene glycol					
Mooney scorch, T ₁₀ , min at 130°C	1	14	11.5	6.5	5.5
Optimum cure, min at 150°C	16	21	13	9	9

¹⁾ Formulation: SBR-1707, 100; zinc oxide, 3; stearic acid, 2; HS-200 silica, 40; clay, 80; coumarone resin, 4; process oil, 5; antioxidant, 1; sulfur, 2.5; accelerator, 3; glycol, as indicated.

표 16. Effect of Cure Activators in SBR Filled with Silica or Aluminum Silicate³¹

Activator (1.5 PHR)	None	PEG	HMT	DEG	TEA
With HS-100 silica (30 PHR)					
Rheometer at 160°C					
T5, min	9.5	5	4.4	4.6	3.2
T90, min	18.2	9	7.8	9.1	7.2
Mooney scorch, T5, min at 130°C	35.5	11.9	11.6	11.7	7.7

¹⁾ Formulation: SBR-1509, 100; filler, 30; stearic acid, 1; zinc oxide, 3; sulfur, 2.5; MBTS, 1.5; DOTG, 0.6.

비율이 낮을수록 컴파운드 물성에는 유리하다.

일반적으로 실리카의 표면적, 수분함량, 금속산화물 함량 등에 의해서 scorch 그리고 가교시간이 영향을 받는데, 표면적이 작고, 수분함량과 금속산화물 함량이 큰 경우, 가교속도는 빨라진다.

5.3 가교물의 물성

5.3.1 인장물성

유사한 입자크기를 가진 실리카와 카본블랙에 대해서, 실리카 컴파운드가 낮은 모듈러스, 높은 신장율을 나타낸다.

실리카 컴파운드의 모듈러스, 마모성능, 인장강도등 제반물성을 향상시키는데 가장 중요한

역할을 하는 재료인자는 실리카와 반응도가 높은 고분자의 선택과 커플링제의 사용이다. 활성화제인 아연화, DEG등의 모듈러스에 대한 영향을 살펴보면, 활성화제가 실리카와 고무의 흡착을 방해함으로써, 또는 실리카-실리카 수소결합을 방해함으로써 모듈러스가 감소하기도 한다. 그러나, 활성화제를 실리카-고무반응 후에 투입하면, 모듈러스의 상승효과를 얻을 수도 있다.

5.3.2 발열특성

실리카 충전된 컴파운드의 고발열 현상은 약한 실리카-고무 결합력과 낮은 가교밀도에 기인한다. 가교제 사용량을 증가시켜 가교밀도를 상승시킴으로써 발열을 줄일 수는 있으나, 발열을 감소시키는 실질적인 방법은 아니다. 왜냐하면, 가교밀도의 상승은 신장률 감소를 유발시켜 균열성장속도를 빠르게 하기 때문이다.

실리카 충전된 컴파운드의 발열을 감소시키는 방법으로서 가교제 사용량 증가에 의한 가교밀도의 상승에 의해서 보다는 커플링제 사용에 의한 실리카-고무 커플링 결합력 강화가 더 효과적인 것으로 알려졌다. 즉, 모듈러스는 효과적으로 올리면서 신장률 변화량은 작게 하는 것을 의미한다.²⁴

5.3.3 내열특성

실리카를 사용함으로써 나타나는 장점중의 하나로 열노화 성능의 우수성을 들 수 있다. 인장물성 및 인열강도 등에 대한 열노화 성능이 카본블랙대비 우수한 것으로 나타났다.³³

열노화특성에 대한 충전제의 영향에 관한 정확한 실험적인 근거는 없지만, 카본블랙의 경우 표면에 존재하는 산소 또는 quinone groups 등에 의해서 고무 주쇄에 대한 산화촉진제로서 작용하는 반면, 실리카는 상대적으로 산소흡착용량이 적기 때문에 산소와의 반응성이 낮아 열노화 측면에서는 유리한 것으로 보고되었다.³⁴

5.3.4 Cut & chip 성능

실리카 사용으로 cutting & chipping 성능은

향상되지만, 마모성능 및 발열특성의 저하를 유발할 수 있다. 커플링제 사용으로 적절한 cutting & chipping 성능을 유지하면서 마모성능 및 발열특성의 저하를 방지할 수 있다.

5.3.5 회전저항 및 wet traction



실리카 사용으로 카본블랙대비 낮은 회전저항과 높은 wet grip 특성을 나타내지만 마모성능이 하락하는 단점을 보완키 위해 BR의 일부 사용과 커플링제를 사용하는 것이 일반적이다. 실리카 트레드의 젖은 표면에서의 높은 grip력은 실리카 고무의 높은 히스테레시스 및 실리카의 친수성 성질에 기인하는 것으로 생각되었다.^{35,36}

5.4 Mixer type

타이어 산업에서 일반적으로 사용되어온 mixer type은 tangential internal mixer이다. 그러나, 최근 실리카 컴파운드가 출현하면서 intermeshing mixer가 많이 사용되고 있다. Tangential과 intermeshing을 비교한 표 17에 나타난 바와 같이 tangential type이 rotor사이의 공간이 크므로 인해서 filling/discharging기능이 우수한 반면, intermeshing type의 장점은 rotor간의 간격이 좁아 filler의 분산효과가 크며, 냉각표면적이 커서 고무배합물의 온도 조절이 더 용이한 것으로 알려져 있다.³⁷ 실리카 컴파운드 배합시 실란 커플링제와 실리카 표면 사이에 화학적 반응에 의해서 수소결합을 형성하는데 약 140 ~ 160°C 정도의 온도가 최적조건인데, 이 온도범위를 넘게 되면 실란 커플링제내에 함유된 황이 배합과정에서 free sulfur 형태로 있다가 170°C 이상의 온도에서 고무사슬과 조기가교를 이루어 겔상태를 만들 수 있는 실리카 고무 배합상의 문제점을 가지고 있다. 그래서 실리카 고무배합시 배합온도와 시간을 적절한 조건으로 맞추어 주는 작업은 실리카 컴파운드 품질에 영향을 미치는 가장 중요한 요인중의 하나이다.(그림 9참조).

이런 측면에서, 짧은 시간에 충전제를 분산

표 17. Tangential/Intermeshing Internal Mixer Comparison³⁷

Machine type	Energy efficiency	Batch temperature control	Batch temperature uniformity	Mixing efficiency	Intake behaviour	Discharge behaviour
Tangential 	+	+	-	+	++	++
Intermeshing 	++	+++	++	+++	+	+

'+++' = very good, '++' = good, '+' = satisfactory, '-' = not satisfactory

시킬 수 있고, 배합물의 온도조절이 더 용이한 intermeshing type mixer가 실리카 고무 배합에 많이 사용되고 있다.

5.5 충전제-충전제 network의 영향

낮은 변형률에서 반복적인 동적 변형률이 변함에 따른 반발탄성율(E'), 손실 탄성율(E''), tan δ 등의 거동 변화를 Payne effect라고 하는데, 이는 충전제-충전제 network의 분산 또는 재결합에 의한 에너지 변화에 기인한다.³⁸ 특히, 1 ~ 10%의 낮은 변형율은 타이어의 회전저항 특성을 예측할 수 있는 영역이다. 카본블랙은 이 낮은 변형범위에서 높은 tan δ 값을 나타내며, 반면에 실리카는 이 영역에서 상대적으로 낮은 tan δ 을 나타낸다. 실리카는 카본블랙대비 충전제-충전제 결합력이 강하여 반복되는 동적변형에 의해 쉽게 깨어지지 않지만, 카본블랙의 경우 그 충전제-충전제 결합력이 실리카 대비 약하여 반복변형에 의해 쉽게 분산되어 에너지를 발산하게 되어 tan δ 값도 상승하게 된다. 실리카가 카본블랙대비 낮은 회전저항을 나타내는 이유도 여기에 기인한다고 볼 수 있다. 그러나, 변형률이 증가할수록 충전제-충전제 상호반응보다는 충전제-폴리머 상호반응이 주요 기구로 작용하게 되어 실리카와 카본블랙은 tan δ 거동에 있어서 낮은 변형률에서의 거동과 반대되는 경향을 나타낸다.³

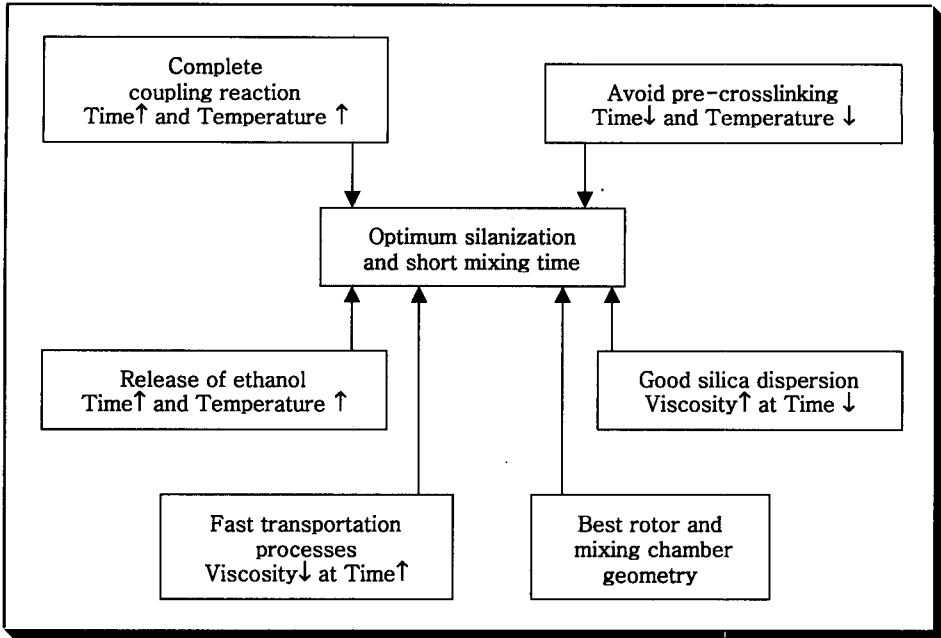


그림 9. Mixing conditions for optimum silanization.

6. 실리카 고무의 단점

실리카 컴파운드가 회전저항 특성에서 장점을 나타내기는 하지만, 가황고무 조성물에서는 다음과 같은 이유로 카본블랙 컴파운드대비 만족스럽지 못하다.

첫째, 실리카표면의 화학적구조는 카본블랙 표면에 비해 고무와의 상호반응 측면에서 열세하며

둘째, 실리카 표면은 가교촉진제와의 반응성이 높아 가교효율이 떨어지며

셋째, 강한 충전제-충전제 상호작용에 의한 실리카의 분산도 하락 등이다.

이러한 실리카 컴파운드의 단점 등이 실란 커플링제의 사용으로 극복되기는 하지만, 보강성, 특히 마모성능이 카본블랙대비 하락하는 것은 사실이다. 최근에는, 실리카의 보강효과를 올리기 위하여 실리카 분산성을 증대시킬 수 있는 고분산성 실리카, 실리카 분산조제 등이 실리카 제조업체등에서 꾸준히 개발되고 있다. 한편, 실리카와 고무의 상호반응을 증대시키기

위해서 실리카 표면개질, 실리카 친화성 고분자합성 등의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 커플링제에 대해서는 현재까지는 TESPT가 주로 사용되고 있으며, 높은 배합온도에서의 조기가교에 의한 겔 형성을 고려한 TESP(D) (disulfide) 도 일부 사용되기도 한다. 그 밖에 실리카가 적용된 타이어 트레드 컴파운드의 단점으로는,

1) 실리카와 TESPT (커플링제)와의 반응이 완전하게 이루어지기 위해서는 높은 온도 (140 ~ 160℃)와 충분한 시간이 필요하며, 너무 높은 온도에서의 배합시 발생가능한 조기가교를 방지하기 위한 배합온도의 조절이 요구되는 즉, 추가의 공정 비용이 들게 된다.

2) 타이어 트레드고무에 대해 실리카 함량이 대부분인 경우, 자동차 차체로부터의 전기가 타이어를 통해 땅속으로 흘러 내려가야 하는데, 실리카가 갖고 있는 비전도성 때문에, 타이어 트레드부에서 정지된 상태로 저장되어있는 즉, 정전기문제를 유발할 수 있다. 이러한 정전기 문제는 자동차의 전자장치의 오작동, 운전자의 불편감, 라디오 소음, 주유시 화재 가능성 등을

유발할 수 있다. 정전기문제를 방지할 수 있는 일반 카본블랙의 최소 사용량은 약 30phr 정도인 것으로 알려져 있다.

3) 실리카 컴파운드는 카본블랙 컴파운드 대비 구성재료비가 비싸다. 일반적으로, 실리카 컴파운드는 용액중합 SBR, BR, 실리카, 커플링제 등의 비싼 재료들과 촉진제의 추가사용, 높은 공정비용 등으로 컴파운드 단가가 높은 단점을 가지고 있다. 실리카가 환경친화적인 재료임에도 불구하고 카본블랙에 비해 세계적으로 널리 쓰이고 있지 않는 이유가 여기에 있다고 할 수 있다.

7. 맺음 말

실리카는 카본블랙과 더불어 타이어 산업에서 빼놓을 수 없는 보강재료로서 최근 들어 연비절감형 고무조성물을 설계하는데 필요한 재료로 각광을 받고 있다. 타이어에 대한 실리카 사용은 유럽지역 뿐만 아니라 미국, 일본 지역에도 그 사용이 확대되고 있으며, 실리카/카본블랙 사용 비율이 증가하고 있는 추세이다. 국내에서도 타이어에 대한 실리카 적용범위가 빠른 속도로 확장되고 있으며, 사용자들의 다양한 요구를 만족시키기 위하여 실리카를 고충전할 수 있는 신재료 개발 및 컴파운딩/공정기술연구 등이 활발히 진행되고 있다. 또한 앞서 언급된 실리카 컴파운드의 비싼 재료비, 높은 공정비용 등의 문제점을 개선하기 위한 많은 연구도 진행되고 있다.

본고에서는 실리카 재료 특성 및 타이어에 대한 실리카 사용기술에 관해 간단히 소개하였다. 역량과 지면상의 한계로 많은 부족한 점이 있지만 본 내용이 실리카 컴파운드 재료 설계 시 기초적으로나마 실질적인 도움이 되었으면 한다.

참 고 문 헌

1. S. Padula, paper presented at the Tire

Industry Conference, Hilton Head, SC, March 9-10, 1995.

2. Patent application EP 0501 227; USP 5,227,425.
3. J. T. Byers, Proc. Int. Tire Exhibition And Conf., Paper #2A, 1996.
4. N. Yoshimura, M. Okuyama, and K. Yamagishi, 122th ACS meeting, Chicago, October, 1982.
5. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
6. F. Bomo, ACS 149th Education Symposium, Paper No. E, 1996.
7. J. J. Pripiat and J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **66**, 800 (1962).
8. J. J. Pripiat, M. C. Gastuche, and R. Brichard, *J. Phys. Chem.*, **66**, 805 (1962).
9. B. I. Tul'bovich and E. I. Priimak, *Russ. J. Phys. Chem.*, **43**, 195 (1969).
10. E. Killmann and H. J. Strasser, *Angew. Makromol. Chem.*, **31**, 169 (1973).
11. G. Ultsch, W. Goyert, and H. Ehrend, *Kautsch. Gummi*, **14**, WT70, 76 (1961).
12. L. Mullins, *J. Rubber Res.*, **16**, 275 (1947).
13. R. A. Botham and C. This, *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 512 (1973).
14. C. E. Scott, J. E. Callan, and W. M. Hess, *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, **22**, 242 (1969).
15. M. Ashida, Y. Inugai, T. Watanabe, and H. Minamiguchi, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **45**, 601 (1972).
16. W. F. Brucksch, Jr., *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 975 (1963).
17. W. F. Brucksch, Jr., *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 453 (1962).
18. G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **73**, 524 (2000).
19. J. Rodriguez and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 286 (1993).

20. K. Ames, D. Gibala, and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 273 (1996).
21. PPG Industries, Inc., *Hi-Sil Bulletin*, No. 41, Jan., 1971.
22. M. P. Wagner, *Rubber World*, **164**, 46 (1971).
23. D. M. Schwaber and F. Rodriguez, *Rubber Plast. Age*, **48**, 1081 (1967).
24. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 697 (1974).
25. A. S. Hashim, B. A. Zahare, Y. Ikeda, and S. K. Ohjiya, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 289 (1998).
26. D. W. Sindorf and G. E. Macial, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3767 (1983).
27. A. Hunsche, U. Goerl, A. Mueller, M. Knaack, and Th. Goebel, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **50**, 881 (1997).
28. D. Dunnom, *Rubber Age*, **100**, 49 (1968).
29. G. C. Derringer, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 825 (1974).
30. D. C. H. Brown and J. Thompson, *Aust. Plast. Rubber J.*, **25**, 36 (1974).
31. A. Ozaneaux and Y. Georget, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, **50**, 389 (1973).
32. D. B. Russell, Paper presented at Spring meeting, Meeting of Div. of Rubber Chemistry, Am. Chem. Soc., San Francisco, 1966.
33. M. Q. Fetterman, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 927 (1973).
34. A. A. Yehia and N. A. Ghanem, *J. Inst. Rub. Ind.*, **2**, 83 (1968).
35. W. F. Kern, Paper presented at International Rubber Conference, Munich, 1974.
36. W. F. Kern, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **19**, 91 (1966).
37. D. Berkemeier, W. M. Haeder, M. Rinker, and G. Heiss, Presented at the 157th meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Texas, April 4 ~ 6, 2000.
38. A. R. Payne and R. E. Whittaker, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).