

아민계 분산제가 실리카 고무배합물의 물성에 미치는 영향

박성수[†] · 길상규 · 장병만* · 송기찬** · 김수경**

금호산업(주) 연구소, *대영화학 연구부, **전남대학교 고분자공학과

(2001년 2월 7일 접수)

Influence of Amine Base Dispersing Agent on Properties of Silica Filled Rubber Compounds

Sung Soo Park[†], Sang Gyu Kil, Byung Man Jang*, Ki Chan Song**, and Su Kyung Kim**

Department of R&D Center, Kumho Industrial Co., Ltd, 555. Sochon-dong, Kwangsan-gu, Kwangju, Korea

*Department of R&D, Daeyoung Co., Ltd, 349-8. Koyun-ri, Ungchon-myun, Ulju-gun, Ulsan, Korea

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

[†]e-mail : jangbm@hanimail.com

(Received February 7, 2001)

요약: 기존 실리카 분산제는 주로 Zn, K의 지방산 유도체이며 지방산과 금속비누의 혼합물은 활성을 높이는데 사용되었다. Zn-K 비누 형태의 실리카 분산제는 탄화수소 사슬의 유동성을 증가시켜 실리카가 함유된 고무 배합물의 점도를 낮추어 주며 그 결과 가공성이 향상된다. 실리카 분산제는 가류 특성에 영향을 미쳐서는 안되는데 Zn-K 비누형태의 분산제는 스코치 및 가류시간을 단축시켰다. 그러나 새로이 개발된 분산제의 경우 금속을 함유하지 않은 non-metal 형태이며 분산제가 실리카와 고무간의 interaction을 유도하여 실리카 분산도를 크게 향상시켰으며 이로 인해 경도 및 점도 저하를 유도하였다. 또한 새로운 분산제는 실리카 고무배합물의 가교특성 및 스코치 안정성에 영향을 미치지 않았다.

ABSTRACT: Present silica dispersing agents are based mainly on fatty acid derivatives of Zn, K and mixture of fatty acid and metallic soaps are used to increase activity. The viscosity of silica filled rubber is lowered by Zn-K soap type silica dispersing agent, thus fluidity of hydrocarbon chains and processibility is improved. Silica dispersing agent should not exert an influence on characteristics of vulcanization. But scorch and curing time is shortened by Zn-K soap type silica dispersing agent. A newly developed silica dispersing agent, which is a non-metal type agent, reduced the viscosity and hardness of silica compounding rubber, and the highly increased degree of dispersion of silica is caused by interaction of silica and rubber. Also it did not affect the curing characteristics and scorch stability of silica compounding rubber.

Keywords: dispersing agent, curing characteristic, viscosity, non-metal type, silica.

서 론

실리카는 1994년 미국에서 Hisil로 발표된 이래 여러 분야에서 응용이 검토되고 있다. 특히 타이어와 같은 고무제품의 경우, 심한 굴신과 발열을 받게 되

면 가교결합의 파괴와 연쇄분해반응으로 급격한 초기 물성 하락을 초래하는데, 이런 현상을 개선하기 위하여 실리카의 도입이 검토되었다. 또한 실리카 충전 고무계의 물성에 미치는 영향이 연구되었으며, 실리카를 고무에 사용할 경우 인열특성, 모듈러스, 경도,

찢김성, 굴신 및 발열 특성이 향상된다고 보고되었다.¹⁻⁷ 실리카는 주로 타이어의 트레드 고무, 벨트복합체, 사이드월 고무배합물에 단독 또는 카본블랙과 병용하여 사용되고 있다.⁸⁻¹² 아울러 신발바닥, 엔진 마운트, 와이어 코팅 색상, 그리고 투명한 고무를 원하는 제품에도 응용되고 있다.¹³ 타이어 특성중 저온에서의 제동 특성과 고온에서의 회전저항 특성은 트레드 부위에 사용되는 고무배합물의 중요한 특성들이다.¹⁴ 이러한 부위에 실리카를 도입할 경우, 타이어의 성능은 카본블랙을 사용한 경우에 비해 저연비 특성과 젖은 노면에서의 제동특성이 우수하고 마모율이 동등한 장점이 있는 반면, 높은 재료비, 배합공정의 증가, 가공 속도의 저하 등의 단점을 가지고 있다고 알려져 있다.^{15,16}

실리카는 카본블랙과 달리 실리카 표면에 수산기가 결합되어 있는 실라놀기(Si-OH)가 존재하여 약 5~7%의 수분을 결합 또는 흡착하고 있으며 높은 극성도와 친수성을 띠고 있다. 이에 따라 비극성 고무와의 혼화성은 카본블랙에 비해 나쁘며, 고무와의 상호작용이 약하고 충전제-충전제의 응집성이 강하여 가공성 면에서도 아주 불리하다.¹⁷⁻²⁰ 특히 실리카를 함유한 미가황 고무는 점도가 상승하고 분산성이 현저히 감소하는 등의 단점을 가지고 있다. 이와 같은 실리카의 단점을 극복하기 위해서는 실리카의 입자경을 작게 하고 비표면적을 크게 하여야 하며, 표면의 실라놀기(Si-OH) 및 친수성을 띠고 있는 실리카 입자와 소수성인 고무 매트릭스 사이의 낮은 상용성을 증진하기 위해 실리카 표면을 물리적, 화학적 방법에 의해 소수성으로 개질하여 실리카-고무 매트릭스간에 상용성을 향상시켜야 된다고 제시하고 있다.²¹⁻²³

실리카의 특성 변경 및 개질방법에 의한 가공성과 분산성을 개선하기 위하여 고무배합물의 화학성분과 보강제간의 상호작용, 필러와 고무간의 반응 및 물성과의 관계 등이 연구되고 있다. 고무배합물의 동적 점탄성 측면에서 고성능 타이어의 요건에 부합할 수 있는 이상적인 재료는 회전 저항 감소 및 에너지 절약을 위하여 50~80 °C 온도에서 $\tan \delta$ 값이 낮아야 한다. 또한 낮은 온도에서는 높은 히스테리시스를 보여주어야 한다. 예를 들면 -20~0 °C에서 높은 skid 저항과 젖은 제동력(wet traction)을 얻기 위해서는 $\tan \delta$ 값이 높아야 한다.

그러나 skid 저항성과 관련된 인자들은 단일 고무 배합물의 동적 성질, 특히 동적 히스테리시스는 그들의 온도뿐만 아니라 보강제에 의해 영향을 받을 수 있다.

기존 실리카 분산제의 경우 주로 Zn-K soap 형태로 고무배합물의 점도 및 경도를 저하시켜 가공성을 향상시키나 알칼리 금속을 함유하고 있어 고무배합물의 노화를 촉진하는 단점을 가지고 있다.²⁴ 또한 실리카 분산도를 향상시켜 경도 및 점도를 저하시키는 것이 아니라 soap 형태이므로 고무 분자간 slip성을 유도하여 이런 현상을 유도한다고 생각되고 있다.

따라서 본 연구에서는 새로이 개발된 분산제의 경우 금속을 함유하지 않은 non-metal 형태이며 분산제가 실리카와 고무간의 interaction을 유도하여 실리카 분산도를 크게 향상시켰으며 이로 인해 경도 및 점도 저하를 유도하여 가공특성 향상을 유도하고자 한다. 또한 분산제 도입으로 인한 가류곡선 및 scorch time에 영향을 미치지 않아 안정적인 사용이 가능할 뿐 아니라 그동안 미해결 문제로 남아있던 실리카 분산도 향상으로 고무물성에 크게 기여할 것으로 기대되며 이로 인해 실리카를 보강제로 사용한 고무가공품의 고부가가치화, 고기능화가 기대된다.

실 험

재 료. 본 실험에서 사용된 고무재료는 천연고무인 SMR-CV60 (Standard Malaysian Rubber, 세보화학)을 사용하였으며 silica는 Zeosil-175 (한불화학)을 사용하였다. 고무에 첨가된 재료는 PEG-4000 (Polyethylene glycol-4000, 한국 폴리올), stearic acid (평화유지), ZnO (한일화학), insoluble sulfur (Flexsys, 미국), process oild (극동유화), TBBS (*N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide*, 동양화학), DPG (diphenylguanidinephthalate, 동양화학), 6-PPD (*N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine*, Monsanto, 미국)를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 커플링제로는 Si-69 (bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide, Degussa 독일)을 사용하였다. 또한 실험에 사용된 분산제는 Zn-K계 soap형 분산제, maleic anhydride, 새로운 분산제인 아민계 KSD-01을 사용하였다.

Table 1. Formulation of Silica Filled NR Compound with Different Type Dispersing Agent

| | blank | Zn-K SDA | new SDA | maleic anhydride |
|------------------|-------|----------|---------|------------------|
| SMR-CV 60 | | | 100 | |
| Zeosil-175 | | | 50 | |
| Si-69 | | | 4 | |
| PEG-4000 | | | 2 | |
| Zn-K SDA | - | 1 | 3 | 5 |
| new SDA | - | - | - | 1 |
| maleic anhydride | - | - | - | - |
| ZnO | | | 5 | |
| stearic acid | | | 3 | |
| Kumanox-13 | | | 2 | |
| wax | | | 2 | |
| DPG | | | 1 | |
| TBBS | | | 1.4 | |
| sulfur | | | 1.2 | |

사용기기. 고무의 물성을 측정하기 위해 사용한 기기는 Rheometer-100 (Monsanto, 미국), Mooney viscometer-1500, Instron-6012 (상온, crosshead 속도: 500 mm/min, load cell: 100 kgf), Qualimeter (Gabo Co., 독일), DMFC (Demattia flex cracking tester, Getty Inc.) (50 °C, 굴곡속도: 분당 300회, 굴곡 회수: 20000회)이었고 실리카의 분산성을 관찰하기 위해 EPMA-1400 (Electron Probe Micro Analyzer, Shimadzu, 일본)(배율: 200배, Si에 mapping하였고 얻어진 mapping data를 color imaging 처리)을 사용하였다.

고무시편의 제조. 시편을 제조하기 위해 Table 1의 조성비와 같이 SMR-CV60과 분산제를 30초간 preblending 하였고 여기에 silica, Si-69, process oil을 넣고 시험용 Banbury mixer에 넣고 5분간 혼합하였다. PEG-400, stearic acid, 6-PPD, wax, DPG, NS를 위의 배합물에 넣고 3분간 더 배합한 후 배합물을 dump하여 1차 배합물을 제조하였으며 이 고무배합물을 24시간 이상 충분히 방치후 유허과 가황촉진제를 넣고 open mill에서 100 °C 이하를 유지하며 최종배합을 실시하였다.

배합이 완료된 고무를 레오메타를 이용하여 최적 가교시간을 기준으로 11×11 cm 평판 몰드에서 170 °C, 10분간 가류하여 각종 물성을 비교할 수 있

는 물성 측정용 시편을 제조하였다.

분산제의 합성. Monoethanol amine과 다가 유기산을 1:1 비율로 *n*-hexane에 녹여 5시간 동안 reflux하여 1차 반응을 종료하였으며 이때 촉매로는 PTSA (*p*-toluenesulfonic acid)를 사용하였다. 반응기의 온도가 상온이 될 때까지 냉각한 후 separation funnel에 용액을 옮기고 촉매제거를 위해 물을 투입하였다. 층분리가 일어나도록 반응액을 정지한 후 층분리가 완전히 일어나면 물층을 제거하고 유기층을 건조하기 위해 Na₂SO₄를 투입한 후 2시간 동안 정치시켰다. Filtering을 하여 Na₂SO₄를 제거하고 감압증류를 통해 *n*-hexane을 제거하였다. 여기에 phenol계 resin을 넣고 140 °C에서 2시간 동안 반응한 후 반응을 종료하였다. 생성물은 Figure 1에서와 같이 FT-IR로 확인하였으며 3448 cm⁻¹에서 N-H stretching이, 1736 cm⁻¹에서 ester의 peak이 확인되었고 이 결과에 의해 monoethanol amine과 다가 유기산이 잘 반응 하였음을 알 수 있었다.

결과 및 고찰

제품의 작용기전. 신분산제는 amine 구조를 기본으로 하고 있으며 여기에 기능을 나타낼 수 있는 관능기를 도입하였다. Figure 2에서와 같이 신분산제 구조에서 질소에 인접한 위치에 있는 전자끄는기 (electron withdrawing group)인 dicarbonyl group에 의해 질소에 δ⁺, 그리고 R로 표시된 위치에 aliphatic 및 aromatic group을 도입하여 δ⁻ 전하를 가지도록 설계하였다. Silica는 구조적 특성상 silanol 구조가 표면에 발달해 있으므로 silanol의 δ⁺로 하전된 수소와 신분산제에 도입된 관능기에 유도된 δ⁻ 전하간에 수소결합이 일어나도록 하였으며 질소에 유도된 δ⁺는 고무 매트릭스의 전자밀도가 높은 부분 (electron rich)과 Van der Waals 힘에 의한 상호작용이 일어나도록 하였다. 신분산제의 경우 커플링제인 Si-69와 같이 silica와 고무간에 화학결합을 유도하는 것이 아니라 silica 배합시 silica와 고무간에 약한 물리적 결합을 유도, 분산성 향상을 유도하였다.

가교특성. 분산제는 고분자 사슬의 브라운 운동을 촉진시켜 점성유동을 용이하게 하며 분자간 윤허체로

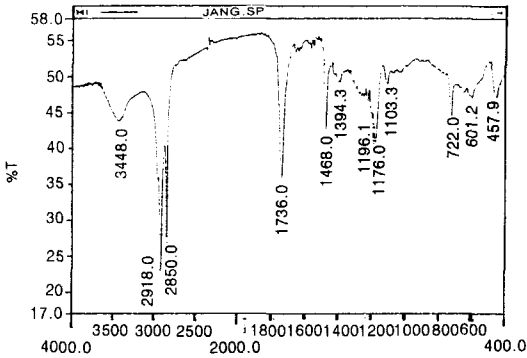


Figure 1. FT-IR Spectra of newly developed silica dispersing agent.

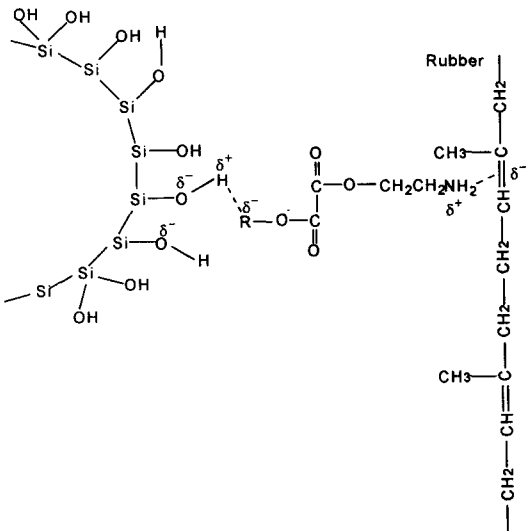


Figure 2. Compatibilizing mechanism of newly developed silica dispersing agent.

작용하여 보강제 입자의 분산성을 증진시키고 가공성을 향상시키는 것으로 고무배합물에서는 일반적으로 zinc계 분산제를 많이 사용하고 있다. Zn-K soap은 고무에 용해되어 약한 결합으로 고무사슬의 유동성을 쉽게 하며 아주 낮은 전단에서 multilayer lamellar micelle을 형성하여 분산과 흐름성을 촉진해주게 된다. Zn-K계 분산제를 사용할 경우 micelle 형성에 의한 소수성을 지닌 탄화수소 사슬의 유동성 증가 및 실리카와의 결합력 약화에 따라 고무와의 결합력이 감소되며 이에 따라 최대 토오르크도 감소한다. Rhe-

ometer를 사용하여 가류특성을 측정한 결과 Table 2와 같이 스코치 시간 (scorch time)을 나타내는 토오르크 값인 T_{min} 은 blank의 경우 11.90 lbs.in, 적정 가류시간을 나타내는 토오르크 값인 T_{max} 는 45.30 lbs.in을 나타내었으며 Zn-K soap계 분산제와 maleic anhydride에 비해 KSD-01이 T_{min} 과 T_{max} 에서 훨씬 안정된 가류곡선을 나타내었으며 blank와 유사한 수치를 나타내었다. 이는 KSD-01이 Zn-K soap 형태의 분산제와 달리 고무배합물에 들어있는 각종 첨가제와 반응하지 않으며 산이나 염기의 특성을 나타내지 않으므로 배합시에 훨씬 안정한 상태로 사용 가능함을 나타내고 스코치 시간에 영향을 주지 않기 때문에 장기간 고무배합물을 저장할 수 있다.

유변학적 거동. Mooney 점도계를 이용, 고무배합물의 점도를 측정하여 보았다. 측정 결과 Table 2에서와 같이 Zn-K계 분산제의 사용량 증가에 따른 점도 감소폭이 가장 컸으며 KSD-01은 Zn-K계 분산제와 유사한 양상을 보였으나 MAH의 경우 사용량 증가에 따라 오히려 점도가 증가하는 경향을 나타냈다. 대부분의 현용 silica 분산제는 Zn-K soap 형태이므로 점도 저하폭이 큰 것으로 판단되나 KSD-01 역시 점도 저하가 현저히 나타남을 알 수 있다. Blank의 점도는 64.1 ML₁₊₄ (100 °C)이었다.

Silica를 사용할 경우 silica간 수소결합에 의한 뭉침 현상으로 인해 균일한 분산이 어려우며 이로 인해 점도가 상승하는 현상을 나타내지만 Zn-K계 분산제를 사용할 경우 micelle 형성에 의한 소수성을 지닌 탄화수소 사슬의 유동성 증가를 통해 점도가 감소한다. 반면에 KSD-01은 고무배합물내에서 micelle을 형성하기 보다는 고무와 silica간에 약한 결합을 유도하여 silica 뭉침 현상을 감소시켜 점도를 감소시킨다.

기계적 물성. 인장물성, elongation at break 및 인열강도는 ASTM D-412에 따라 인장시험기를 이용하여 상온에서 500 mm/min의 crosshead 속도와 100 kgf의 load cell 조건으로 측정하였다. 인장강도의 경우 Table 3에서와 같이 KSD-01은 사용량 증가에 따른 급격한 물성의 변화가 나타나지 않았으나 Zn-K계 분산제와 MAH는 사용량에 따라 인장강도가 일정한 경향성 없이 증감하였다. Zn-K계 분산제와 MAH는 충전제-충전제, 충전제-고무간의 상호작용이 달라져 고무탄성이 변화한다고 판단된다. 즉 1,

Table 2. Rheological Properties of Silica Filled NR Compounds with Different Amount of Various Silica Dispersing Agents

| rheological properties | unit | blank | EF-44 | | | KSD-01 | | | maleic anhydride | | |
|--|-----------|----------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|------------------|-------|-------|
| | | PEG 4000 | 1 phr | 3 phr | 5 phr | 1 phr | 3 phr | 5 phr | 1 phr | 3 phr | 5 phr |
| rheometer (160 °C)-torque (1 bs.in) | T_{min} | 11.90 | 11.30 | 9.90 | 8.40 | 10.80 | 10.90 | 10.3 | 11.2 | 13.00 | 12.5 |
| viscosity (ML ₁₊₄ @ 100 °C) | T_{max} | 45.30 | 44.00 | 41.50 | 39.90 | 43.40 | 42.10 | 41.6 | 44.4 | 45.50 | 44.2 |
| scorch time (T5) | (unit) | 64.1 | 63.8 | 60 | 52.5 | 62.2 | 60.7 | 58.3 | 62.9 | 65.6 | 67.6 |
| | (min) | 14 | 13.47 | 12.53 | 11.73 | 13.87 | 14.67 | 13.2 | 13.07 | 12.93 | 11.07 |

Table 3. Mechanical Properties of Silica Filled NR Compounds with Different Amount of Various Silica Dispersing Agents

| mechanical properties | unit | blank | EF-44 | | | KSD-01 | | | maleic anhydride | | |
|--|--------------------|----------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| | | PEG 4000 | 1 phr | 3 phr | 5 phr | 1 phr | 3 phr | 5 phr | 1 phr | 3 phr | 5 phr |
| tensile strength initial/Aged-1 day (aging con. 95 °C) | kg/cm ² | 263/246 | 282/252 | 251/232 | 285/241 | 274/243 | 277/249 | 273/246 | 268/227 | 213/196 | 231/- |
| elongation break | % | 544/472 | 572/484 | 523/458 | 581/483 | 581/469 | 579/504 | 562/489 | 551/427 | 491/401 | 531/- |
| tear resistant (Initial/Age-1) | kg/cm ² | 97/87 | 107/87 | 111/79 | 103/87 | 95/91 | 110/87 | 117/86 | 113/91 | 102/81 | 113/84 |
| H.B.U (ΔT) | °C | 15.2 | 15.2 | 13.8 | 14.2 | 15.6 | 14.5 | 14.4 | 15.5 | 16.3 | 16.6 |
| D.M.F.C (2 × 10 ⁴) | (mm) | 6.9/5.6 | 6.8/5.2 | 11.4/7.0 | 6.1/5.1 | 8.0/6.1 | 6.0/6.1 | 4.5/5.3 | 7.2/5.9 | 7.1/5.3 | 6.0/5.2 |
| tan δ (E''/E') | 0 °C | 0.113 | 0.103 | 0.1 | 0.113 | 0.103 | 0.104 | 0.104 | 0.108 | 0.098 | 0.107 |
| | 60 °C | 0.049 | 0.049 | 0.047 | 0.057 | 0.051 | 0.05 | 0.049 | 0.05 | 0.05 | 0.051 |

3, 5 phr에 따라 일정한 경향이 나오지 않는 것은 Zn, K계 분산제가 사용량이 증가함에 따라 micelle 형성에 의한 소수성을 지닌 탄화수소 사슬의 유동성 증가를 통해 점도가 감소하지만 고무사슬 사이에서 연화제로 작용하여 사슬간, 사슬과 충전제간의 결합력을 약화시켜 물성이 변화한다고 보여진다. 특히 Zn, K계 분산제가 3 phr에서 1, 5 phr에 비해 인장 물성이 감소된 것은 고무 배합시에 약간씩 변화할 수 있는 rotor 속도, 온도 등에 따라 민감하게 물성이 변화함을 나타낸다. 반면에 KSD-01의 경우 첨가량에 따른 물성 변화가 심하지 않은 것은 silica-분산제-고무간에 Van der Waals 힘에 의한 상호작용이 일어나 사용량 증가에 따라 Zn-K soap 분산제와 달리 연화제로 작용하지 않고 silica의 분산성을 증가시킴을 알 수 있었다.

KSD-01의 경우 분산제 사용량의 증가와 함께 인열강도가 증가하였으나 Zn-K soap 분산제는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. Zn, K soap 형태의 분산제는 silica 배합 고무의 점도, 경도를 낮추는 경향을 나타내지만 분산도에 도움을 준다면 사용량에

따라 인열강도가 증가하는 경향을 나타내야 할 것이다. 그러나 오히려 인열강도가 낮아지는 것은 Figure 3에 나타난 것과 같이 silica가 제대로 분산되지 못하고 silica간 뭉침 현상이 일어난 취약 부위가 많기 때문에 사용량 증가에 따라 인열강도가 저하한 것으로 생각된다.

균열성장속도. ASTM-D813에 따라 50 °C, 일정 응력하에서 반복굴곡에 의해 발생하는 균열정도를 DMFC시험기를 사용하여 측정하였다. 굴곡속도는 분당 300회로 하였으며 총 굴곡 회수는 20000회였다.

고무와 충전제의 계면결합력은 고무가교물에 대한 반복적인 응력에 의해 균열 성장속도에 영향을 준다. 이때 고무-충전제의 계면결합력은 물리화학적 결합에 의존하게 되며, 입자의 크기 분산성, 균일성에 영향을 받는다. 여기에서는 silica를 동일한 종류를 사용하였으므로 입자의 크기에 의한 영향보다는 분산성 및 균일성에 영향을 받는다고 할 수 있다. 충전제의 고무 내 분산성이 양호하다고 하더라도 부분적으로 silica가 응집될 경우 부분적으로 불균일하고 응집된 입자 때문에 충전제 및 고무간의 상호작용이 상대적



Figure 3. EPMA photograph of silica filled NR compounds with different silica dispersing agent (center).

으로 약해 이런 부위에서 균열 성장이 빨라진다고 할 수 있다. Table 3과 같이 기존 제품인 Zn-K soap 분산제의 경우 KSD-01에 비해 월등히 균열 성장이 빨랐으며 그 정도도 컸다. 이는 기존제품을 silica 분산에 이용할 경우 실제적인 실리카 분산에 기여하기 보다는 고무의 점도 및 경도를 낮추는 역할이 더 크다고 할 수 있다. 반면 KSD-01의 경우 고무내 silica를 균일하게 분산시켜 silica 뭉침 현상으로 인한 균열의 성장을 억제한다고 할 수 있다.

점탄성 거동변화. 손실계수 ($\tan \delta$)는 저장탄성율에 대한 손실탄성율의 비로 정의한다.

$$\tan \delta = E''/E'$$

동적 저장탄성율 (E')은 주기적인 변형하에서 측정된 탄성에너지와 관련이 있고, 손실탄성율 (E'')은 변형의 주기당 에너지손실 (또는 열로 발산된 에너지)

와 관련이 있어 손실계수가 클수록 고무재료의 감쇄능(damping)은 커지게 된다.

보고된 바에 의하면 0 °C와 60 °C에서 측정된 컴파운드의 손실계수 값이 실제 노면상에서 주행하는 완제품 타이어의 젖은노면 구동력이나 회전저항 특성과 어느정도 상관관계를 갖는다고 하며, 따라서 타이어의 이러한 특성을 예측하는데 이들 온도에서 측정된 손실계수 값을 이용하여 특성을 고찰하였다.²⁵ 일반적으로 0 °C에서의 손실계수 값이 크면 젖은 노면에서의 타이어 구동이나 제동 특성이 좋아지고, 60 °C에서의 손실계수 값이 감소하면 고무의 히스테리시스 감소로 인하여 타이어의 회전저항이 감소하게 된다.²⁶

측정결과 Table 3과 같이 0 °C에서의 $\tan \delta$ 는 3 phr일 경우 KSD-01이 가장 높으며 5 phr에서는 Zn-K계 분산제, MAH가 다소 높은 값을 나타내었다. 그러나 Zn-K계 분산제나 MAH 경우 분산제 사

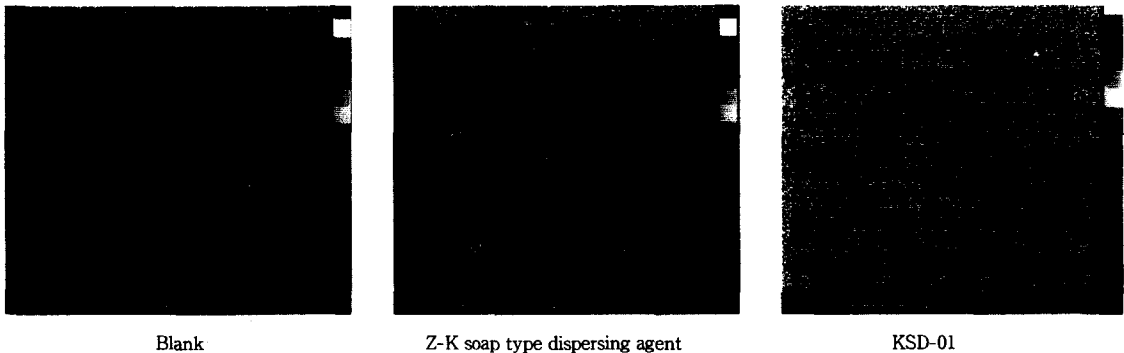


Figure 4. EPMA photograph of silica filled NR compounds with different silica dispersing agent (edge).

용량에 따라 $\tan \delta$ 값이 변화가 심하였으나 KSD-01의 경우는 안정된 경향을 나타내었다. 60 °C에서의 $\tan \delta$ 는 1, 3 phr에서는 KSD-01과 MAH가 Zn-K계 분산제에 비해 다소 높은 값을 나타내나 5 phr에서는 Zn-K계 분산제의 $\tan \delta$ 값이 급격히 상승하는 경향을 나타내었다. KSD-01의 경우 투여량이 증가할수록 그 폭은 작으나 $\tan \delta$ 가 꾸준히 하강하는 경향을 나타내므로 보다 안정한 작용을 고무배합물내에서 하고 있다고 판단된다.

Silica 분산도의 측정. 고무배합물 내에 silica 분산도를 측정하기 위해 Table 1에서 분산제 3 phr을 기준으로 배합을 한 후 고무를 11×11 cm 평판 몰드에서 170 °C, 10분간의 최적 가류조건으로 시편을 제조하였다. 얻어진 시료를 EPMA로 200배의 배율로 측정 후 Si에 mapping하였고 얻어진 mapping data를 color imaging 처리하였다. 사진에서 파란색으로 갈수록 Si 밀도가 적은 것이고 흰색으로 나타날수록 Si의 밀도가 큰 것을 나타낸다. 시료는 평판 가류물의 면과 단면을 찍어 분산도를 비교하였다. 시료의 sampling은 면을 측정할 경우 시료의 가운데 부분과 외곽 부분 두군데를 하였으며 이는 가류시에 몰드에서 고무 밀립현상이 있으므로 분산제가 silica와 고무간의 상호작용에 도움을 준다면 가운데와 외곽 부분의 분산도가 비슷할 것이고 만약 분산제가 상호작용에 영향을 주지 못한다면 두 부분의 분산도가 다를것이라 예측하였기 때문이다. 단면을 측정할 것은 평판 가류물의 가운데 부분을 sampling하여 측정하였다 (Figure 3, 4).

위의 mapping 사진에서 보는 바와 같이 Zn, K

금속을 함유하는 기존 soap 형태의 분산제의 경우 분산제가 들어가지 않은 것보다 가운데와 외곽 부분의 Si 밀도차이가 심하였다. 이는 기존 Zn, K soap 형태의 분산제가 silica 배합 미가류 고무의 점도 및 경도를 낮춰줘서 가공성을 향상시켰으나 기타 물성에서는 blank 대비 별다른 물성의 향상을 주지 못한 결과와 일치한다. 기존 분산제의 경우 soap 형태이므로 고무배합물 내에서 고무 사슬간, 고무-충진제간 slip 현상을 일으켜 가공성은 향상시켰지만 Si와 고무 사이에 물리화학적 인 힘이 불충분하여 가류시 고무 밀립 현상에 의해 두 부분에서 커다란 차이가 났다고 판단된다. Blank의 경우 오히려 기존 분산제에 비해 가운데와 외곽 부분의 차가 적었는데 이는 soap에 의한 slip 현상이 없었기 때문이라 생각된다. 그러나 새로운 분산제의 경우 두 부분에 차이가 거의 없으며 이는 새로운 분산제의 경우 작용기전에서 예상대로 Si와 고무 사이에 작용해서 Si와 고무가 분산제에 의해 약한 물리화학적 인 힘이지만 결합된 상태로 존재한다는 것을 뒷받침 해준다.

단면의 경우 Zn, K soap 형태의 분산제가 blank 대비 약간 우세하게 나오나 새로운 분산제의 경우 고무 전체에 Si가 골고루 분산되어 있음을 알 수 있었다. 이런 결과는 면에 대한 측정과 함께 신분산제가 기존분산제와 달리 silica 분산도를 증가시킴을 알 수 있다 (Figure 5).

MAH는 전반적으로 분산도가 blank와 유사한 경향을 나타내고 있으므로 분산성에 도움을 주지 못하는 것으로 판단된다.

신분산제의 경우 기존분산제에 비해 안정된 가류곡

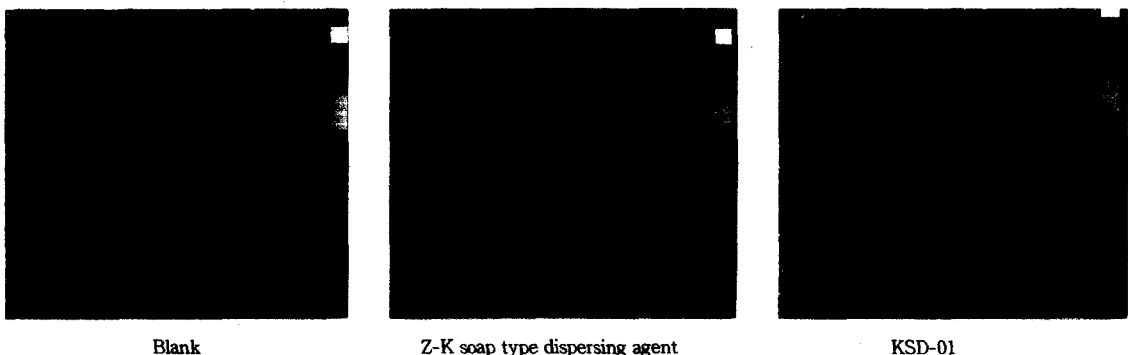


Figure 5. EPMA photograph of silica filled NR compounds with different silica dispersing agent (cutting surface).

선을 보이며 스코치 시간 역시 blank와 유사하므로 고무배합물에 함유된 각종 컴파운드와 어떤 반응이 일어나지 않으면서 분산도 및 물성을 증가시키는 특성을 가지고 있다.

결 론

1. Zn, K soap 형태의 분산제는 분산제 사용량에 따라 일정한 경향을 보이지 않았으나 새로운 분산제의 경우 분산제 사용량에 따라 일정한 경향성을 나타내었다. 또한 새로운 분산제는 blank와 유사한 가류곡선을 나타내고 사용량에 따라 가류곡선에 영향을 미치지 않았으며 고무 스코치에 영향을 미치지 않아 기존분산제에 비해 고무배합물에서 안정적인 사용이 가능하다.

2. 새로운 분산제의 경우 분산제 사용량 증가에 따른 물성 변화가 적었다. 이는 새로운 분산제가 Zn, K계 분산제에 비해 사용량 증가에 따른 고무물성 저하가 적으므로 분산제 사용 비율 변화에 폭을 넓혀줄 수 있다

3. 새로운 분산제의 경우 3 phr을 사용할 경우 Zn, K계 분산제 분산제에 비해 물성이 전반적으로 향상되었다.

4. 새로운 분산제의 경우 반복적인 신장운동에서 Zn, K계 분산제 분산제에 비해 고무탄성이 잘 유지되었다. 이는 새로운 분산제가 silica의 고무내 균일한 분산을 유도하여 silica가 보강제로써의 역할을 수행하도록 하였음을 알 수 있었다.

5. 분산도 측정결과 기존 Zn, K soap 형태의 분산제는 silica의 고무내 분산을 향상시키지 못하였음을 알 수 있었다.

6. 새로운 분산제의 경우 면과 절단면의 분산도를 측정된 결과 silica가 고무에 균일하게 분산됨을 알 수 있었다. 이는 새로운 분산제가 silica와 고무 사이에 약한 결합을 유도해 배합시에 silica와 고무가 잘 섞일 수 있도록 유도하였음을 알 수 있었다.

7. 새로운 분산제의 경우 silica 분산제 시장의 주류를 이루었던 Zn, K soap 형태의 분산제에 비해 각종 물성이 안정하게 향상되었고 고무 노화도 촉진하지 않았다. 또한 분산도 역시 증가시켰으므로 silica 분산제로써 새로운 가능성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
2. J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner, and R. F. Wolf, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 1286 (1959).
3. N. L. Hewitt, *American Chemical Society Rubber Division 135th Meeting*, Paper No. 27, 1989.
4. W. H. Waddell, L. R. Evans, and T. A. Okel, *Tire Technol. Int.*, **22** (1994).
5. L. R. Evans and W. H. Waddell, *Rubber Plastics News*, **23**, 19 (1994).
6. T. A. Okel and W. H. Waddell, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 217 (1994).
7. W. H. Waddell and L. R. Evans, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 377 (1996).
8. M. Hensel, K. H. Menting, and H. Umland, *American Chemical Society Rubber Division 149th Meeting*, Paper No. 3, 1996.
9. L. R. Evans and W. C. Fultz, *American Chemical Society Rubber Division 150th Meeting*, Paper No. 15, 1996.
10. W. H. Waddell, I. B. Douglas, T. A. Okel, and L. J. Snodgrass, *American Chemical Society Rubber Division 141th Meeting*, Paper No. 41, 1992.
11. L. R. Evans, J. C. Hope, T. A. Okel, and W. H. Waddell, *American Chemical Society Rubber Division 147th Meeting*, Paper No. 16, 1995.
12. W. H. Waddell, L. R. Evans, and J. R. Parker, *American Chemical Society Rubber Division 145th Meeting*, Paper No. 19, 1994.
13. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
14. B. L. Stuck, *American Chemical Society Rubber Division 148th Meeting*, Paper No. 7, 1995.
15. F. Bomo, P. H. Cochet, M. Fernandez, and Y. Bomal, *International Tire Exhibition Conference*, Paper No. 21B, 1996.
16. L. R. Evans and W. H. Waddell, *International Tire Exhibition Conference*, Paper No. 12, 1994.
17. J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon black, Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement", Marcel Dekker, New York, 1976.
18. G. Kraus, "Reinforcement of Elastomer". John Wiley & Sons, New York, 1965.
19. G. Kraus, "Science and Technology of Rubber", ed. by F. R. Eirich, chapter 8, Marcel Dekker, New York,

- 1976.
20. E. M. Dannenberg, "Les Interactions Entre les Elastomeres et les Surface Solides Ayant une Action Reinforcante", CNRS, Paris, 1975.
21. M. Zaborski, L. Slusarski, and A. Vidal, *Int. Polym. Sci.*, **20**, 99 (1993).
22. Y. Shiroki, *Int. Polym. Sci.*, **20**, 6 (1993).
23. G. R. Park, C. S. Yoo, and S. Y. Choi, *J. Korean Inst. of Rubber Ind.*, **29**, 18 (1994).
24. S. S. Park, "Influence of Silica and Ingredients on Properties of Natural Rubber Compounds", Ph. D. Dissertation, Chonnam National University (2000).
25. S. D. Patkar, J. E. Bice, and T. A. Okel, *American Chemical Society Rubber Division 151th Meeting*, Paper No. 40C, 1997.
26. S. S. Park, "Influence of Silica and Ingredients on Properties of Natural Rubber Compounds", Ph. D. Dissertation, Chonnam National University (2000).