

## 유기화 클레이의 첨가가 실리카 및 카본블랙을 함유한 SBR 복합체의 동적 특성에 미치는 영향

손민진·김원호<sup>†</sup>

부산대학교 화학공학과

(2006년 11월 2일 접수, 2006년 11월 22일 채택)

### Effect of organoclay on the dynamic properties of SBR compound reinforced with carbon black and silica

M. J. Son and W. Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 2, 2006, Accepted November 22, 2006)

요약 : 유기화 클레이(organically modified layered silicates)가 보강된 SBR 나노 복합체를 라텍스법(latex method)에 의해서 제조하였다. 유기화 MMT는 dodecylamine으로 유기화한 DA-MMT와 dimethyldodecylamine으로 유기화한 DDA-MMT의 두 가지를 제조하였다. 유기화 클레이의 층간거리와 분산도를 확인하기 위하여 XRD와 TEM촬영을 하였다. Na-MMT, DA-MMT, DDA-MMT의 XRD 회절 패턴을 분석한 결과 Na-MMT는  $2\theta=7.2^\circ$ 로써 층간거리가 12.3 Å, DA-MMT는  $2\theta=5.1^\circ$ 로 층간거리가 17 Å를 나타내었으며, DDA-MMT의 경우, 회절 피크는  $2\theta=4.8^\circ$ 로써, 층간거리는 18.4 Å으로 나타났다. 이는 DDA-MMT와 DA-MMT가 각각 5 phr 첨가된 SBR 나노 복합체의 TEM 결과에서도 확인할 수 있었다. SBR 나노 복합체에 filler system (carbon black/silica/OLS)을 적용후 시편을 제조하였다. 제조된 시편의 동적 점탄성 평가(DMTA)는  $-20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$  사이에서 이루어졌으며, loss factor ( $\tan \delta$ )의 거동을 확인하였다. 그 결과, 타이어 트래드용 컴파운드를 대상으로 할 경우, 카본블랙과 실리카의 혼용비가 35:25일 때, 빗길 제동특성과 연비특성을 대변하는  $0^\circ\text{C}$ 와  $50\sim 60^\circ\text{C}$ 에서의  $\tan \delta$ 가 가장 우수함을 알 수 있었다. 또한 이 시스템에 실리카의 일정 부분을 DDA-MMT( $0\sim 10\text{phr}$ )로 대체할 경우,  $0^\circ\text{C}$ 의  $\tan \delta$  값은 높아지는 반면,  $50\sim 60^\circ\text{C}$ 의  $\tan \delta$  값은 감소하였다.

**ABSTRACT** : SBR (styrene-butadiene rubber; 25 wt% of solid contents) nanocomposites reinforced with OLS(organically modified layered silicates) were manufactured via the latex method. Two types of OLS are prepared, i.e. dodecylamine (primary amine) modified montmorillonite (DA-MMT) and N, N-dimethyldodecylamine (tertiary amine) modified MMT (DDA-MMT). X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were employed to characterize the layer distance of OLS and the morphology of the nanocomposites. SBR nanocomposites reinforced with ternary phase filler (carbon black/silica/OLS) systems also manufactured. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) was performed on these composites to determine the loss factor ( $\tan \delta$ ) over a range of temperature( $-20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ ). The results showed that there was significant changes on the values of  $\tan \delta$  with the addition of small amount of the OLS. By increasing the contents of OLS, the values of  $\tan \delta$  at  $0^\circ\text{C}$  increased but those of  $\tan \delta$  at  $60^\circ\text{C}$  decreased with increasing OLS contents.

*Keywords* : organoclay, SBR latex, nanocomposites, loss factor ( $\tan \delta$ )

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : whkim@pnu.edu)

## I. 서 론

전세계 고무 생산량의 대부분은 타이어 산업에 응용되고 있기 때문에 타이어 성능에 관련된 고무 거동을 해석하는 활동이 고무 산업의 주 관심사로 자리 잡아 왔다. 즉 타이어의 주요성능에 해당하는 승차감, 조종안정성, 소음, 연비, 제동, 내구성, 마모성능 등이 그것이다. 이런 이유로 타이어는 예전부터 이론 및 실험적으로 활발하게 연구되어 왔다. 특히, 교통사고에 직접적으로 영향을 미칠 수 있는 자동차의 제동특성과 관계된 타이어의 동적 특성에 대한 연구<sup>1</sup>는 최근에 가장 중요시 되는 연구 중 하나이다. 자동차의 제동은 브레이크 패드에 의해서 가장 크게 영향을 받으며 이는 브레이크 패드의 마찰력이 타이어의 회전을 정지시킴으로서 이루어진다. 이러한 제동특성은 타이어와 지면과의 제동거리에 영향을 미치는 요소이다. 특히 젖은 노면에서의 제동특성은 교통사고와 직결될 수 있는 문제이므로 wet traction을 개선하기 위한 컴파운드의 개발이 필요하다. 또한 타이어에 있어서 에너지 절약 및 환경 보호 관련 회전저항특성은 오랫동안 주목받아 왔다.<sup>1</sup> 회전저항특성에 영향을 주는 타이어 부위 중 트래드(tread) 배합물 층은 노면과 직접 접촉하는 부위로서 타이어 원주의 최외각에 위치하고 있을 뿐만 아니라 전체 부피의 70%를 점유하고 있기 때문에 타이어에서 매우 큰 비중을 차지하고 있다. 이러한 타이어의 물리적 성질을 향상시키는 보강성 충전제로서 카본블랙은 오랜 기간 동안 사용되어 왔다. 그러나 카본블랙을 충전한 가황 고무는 인열 저항성과 wet traction성능 측면에서 실리카를 충전한 경우에 비해 열세이다. 따라서 그린라운드 같은 환경 제약 요인이 강한 경우 실리카를 혼용하여 타이어 트래드에 적용해 왔다. 실제, 실리카로 카본블랙의 일부를 대체한 경우 카본블랙을 단독으로 사용했을 경우보다 탄성률, 내 cutting/chipping 특성 및 인열 저항 등이 현저히 좋아지며, 발열 및 내마모성 역시 개선되는 것으로 보고 되고 있다.<sup>2,3</sup>

실리카는 표면에 상당량의 수산기가 노출되어 있어, 표면의 silanol group(Si-OH)과 가황촉진제 사

이에 화학적 치환반응 또는 수소결합에 의해 촉진제 일부가 그 기능을 상실하는 원인이 될 수 있다. 이와 같은 실리카 표면의 물리적, 화학적 성질로 인해 고무에 실리카를 배합할 경우 실리카의 양이 많으면 많을수록 또는 표면적이 크면 클수록 촉진제의 양을 보정해야 한다. 즉 가교촉진제의 아민기가 흡착되어 가공성 저하의 요인이 있으며, 비극성인 고무와 배합할 경우 실리카는 카본블랙에 비해 분산성이 우수하지 못하므로 기대만큼의 가교물성을 얻기가 쉽지 않은 것으로 알려져 있다.<sup>4</sup> 이러한 실리카와 기질 사이의 상호작용을 향상시키기 위한 방법으로 커플링제(coupling agent)를 적용시켜 보강효과를 높이고 있다.

나노 복합체는 분자 입자가 미세하여 그 분산에 어려움이 있으나 결합 표면적의 증대로 인해 작은 함량에도 불구하고 종래의 보강제 대비 우수한 물성을 나타낸다. 이러한 나노 복합체의 장점으로는 열안정성의 향상, 난연성의 향상, 가스차단성의 향상, 내마모성의 향상, 내용제성의 향상 등이 있으며 이에 대한 연구들은 현재 다양한 고분자를 대상으로 이루어지고 있다.<sup>5,6</sup>

본 연구에서는 실리카이트의 분산도를 극대화할 수 있는 라텍스법을 사용하여, SBR/유기화 montmorillonite 나노 복합체를 제조하였고, 첨가된 clay의 비등방성 형태에 따른 독특한 점탄성 거동과 히스테리시스 특성 연구<sup>7</sup> 결과를 토대로 통상적인 충전제 대비 가황특성, 기계적물성, 동적점탄성 특성(tan  $\delta$ )을 평가하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

본 실험에서는 SBR latex (SBR 1502, 금호석유화학: solid content 25 wt%)를 사용하였으며, 카본블랙은 ISAF (N220), 실리카는 Zeosil 175, Na-MMT는 일본 Kunimine사의 KUNIPIA-F(양이온 교환능력: 98 mequiv./100 g)를 각각 사용하였다. 클레이의 양이온 교환능(cation exchange capacity (CEC) value)이 119 mequiv./100 g인 경우, 유기화제의 알킬기의 탄소 수 12까지는 층간 거리가 증가하지만, 탄소

수 13이상이 되면 층간 거리의 증가 폭이 아주 미미하기 때문에 알킬기의 탄소 수가 12인 유기화제를 사용하였고, 그 중 1급 아민 (dodecylamine: DA) 과 3급 아민 (dimethyldodecylamine: DDA)을 각각 사용하였다.<sup>8</sup>

산화아연(ZnO), 스테아린산, 오일, 황 등은 일반 고무용을 사용하였으며 촉진제로 *N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide* (TBBS) 그리고 커플링제로 Si-69 (TESPT: bis(3-triethoxysilylpropyl)tetra-sulfane)를 사용하였다.

## 2. 시편제조

### 2.1 클레이의 유기화

Na-MMT (Na<sup>+</sup>-montmorillonite) 10 g을 80 °C, 500 ml 증류수에 6시간 교반시켰다. 그리고 dodecylamine (DA) 2.1 g (dimethyl-dodecylamine(DDA) 2.8 g) 과 HCl 2.0 ml를 80 °C, 200 ml의 증류수에 섞고 3시간 교반시킨 후, 팽윤 된 Na-MMT 현탁액 500 ml 에 섞은 뒤 12시간 동안 강하게 교반시켰다. 교반 후 염소 이온을 제거하기 위해 3~4회 증류수로 세척하였다.

### 2.2 라텍스 응고

SBR 라텍스 425 g에 DA-MMT(DDA-MMT) 현탁액 200 ml을 넣은 뒤, 60 °C에서 400 rpm으로 3시간 동안 교반 시킨 후, 증류수 500 ml, HCl용액 20 ml를 혼합한 용액을 넣고 응고시켰다. SBR 라텍스 /DA-MMT(DDA-MMT)를 pH 값이 약 7이 될 때까지 세척하고, 오븐에서 70 °C, 24시간 건조시켰다.

### 2.3 천연고무 나노 복합재료 제조

응고 된 SBR/DA-MMT(SBR/DDA-MMT) 컴파운드를 two-roll mill (roll speed ratio: 1:1.4)에서 충전제 외에 1차 첨가제인 산화아연(ZnO), 윤활제로 stearic acid(Su/A), 산화방지제로2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline(TMDQ)을 첨가하였다. 2차 첨가제로는 가교제인 황, *N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfonamide*(TBBS)를 첨가하여 마스터 배치와 함께 혼합하였다. 제조된 배합물은 유압 프레스를 이용하여 160 °C에서 ODR(Oscillatory Disk Rheometer)을 30분간 측정하여 적정가황 시간( $t_{90}$ )을 결정하였다. 상술한 바에

**Table 1. Experimental formulations (Amounts; phr)**

Compounds		A	B	C	D	E	F
Base rubber		SBR latex (100)				SBR latex + OLS (5, 10)	
Filler	Silica	60	25	15	-	20	15
	Carbon black	-	35	45	60	35	
Activator	Zinc Oxide	3					
	Stearic acid	1.5					
Antioxidant	RD	1					
Process oil	Oil	10					
Crosslinking agent	Sulfur	1					
Accelerator	TBBS	1.8					

따른 실험 배합표를 Table 1에 나타내었다.

## 3. 실험 방법

### 3.1 가황 특성 측정 (ODR)

Two-roll mill에서 제조된 고무 배합물을 curemeter (MYUNG-JI Tech, Model; ODR 2000)에서 진동 각도 1°, 온도 160 °C에서 미가황 고무 시편의 토크값을 30분간 측정하여 가황 적정 시간( $t_{90}$ )을 결정하였다.

### 3.2 DDA-MMT의 박리 정도 측정

실험에 사용된 클레이의 삽입 정도 및 박리 정도의 측정은 X-Ray Diffractometer (Philip사, Model ; XRERT-PRO)를 사용하였으며, 실온에서 1°/min의 속도로 2θ의 범위를 1.5°부터 10°까지 측정하였다.

### 3.3 모듈러스 및 인장시험

ASTM D412에 따라 Figure 1의 (a)와 같은 아령형 시편을 만들어 UTM(Universal Testing Machine, Instron 4485, USA)에서 1000 N의 load cell로 500 mm/min의 속도를 적용하여 인장강도(tensile strength)를 측정하고 그에 따른 신율(elongation)을 측정하여 기계적 물성을 평가하였다.

### 3.4 인열강도 측정

Figure 1의 (b)와 같이 ASTM D624의 die C에 의해 제조된 시편을 UTM을 이용하여 500 mm/min의

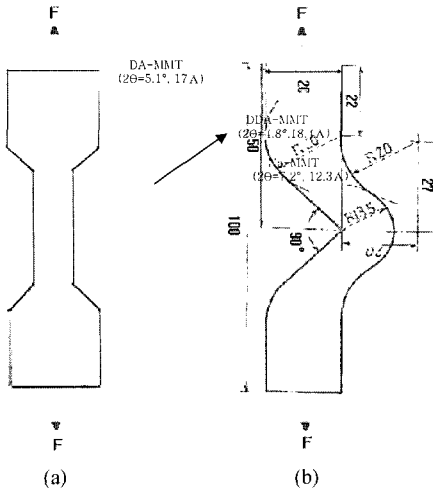


Figure 1. The shape of test specimens; (a) tensile and (b) tear.

속도로 max load(F) 값을 측정 후, 시편의 두께(d)로 나눈 값을 인열에너지  $G_T$ 로 구하였다. 인열에너지(tearing energy:  $G_T$ )는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$G_T = F/d$$

### 3.5 동적 점탄성 측정

가교된 시편의  $\tan \delta$  측정은 (TA사; Model; DMA Q800) amplitude  $30 \mu m$ , 진동수(frequency) 10 Hz 와 승온속도  $2 \text{ }^\circ C/min$ 의 조건으로  $-20 \text{ }^\circ C \sim 80 \text{ }^\circ C$ 의 온도범위에서 실시하였다.

### 3.6 TEM 분석

실험에 사용된 클레이의 기질내에서의 분산 및 박리 상태를 살펴보기 위하여 샘플을 질소 분위기에서  $70 \text{ nm}$  두께 처리 후, Transmission Electron Microscopy (Philips사; Model CM 200)을 사용하여 표면을 촬영하였다.  $120 \text{ kV}$ 의 가속전압과 액체질소 분위기로 열화 방지를 하여 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. XRD 패턴과 가교특성

Figure 2에서 Na-MMT, DA-MMT, DDA-MMT의

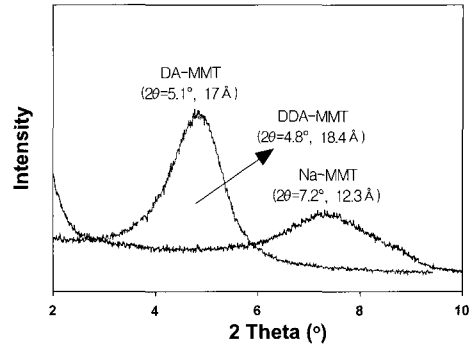


Figure 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of Na-MMT, DA-MMT, and DDA-MMT.

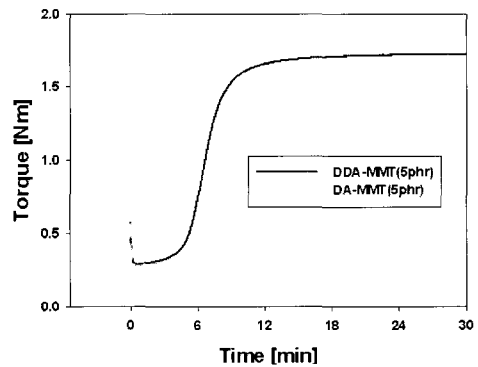


Figure 3. Cure characteristics of SBR/OLS compounds measured by oscillating disc rheometer (ODR).

XRD 회절 패턴을 분석한 결과 Na-MMT는  $2\theta = 7.2^\circ$ 로써 층간거리가  $12.3 \text{ \AA}$ , DA-MMT는  $2\theta = 5.1^\circ$ 로써 층간거리가  $17 \text{ \AA}$ 를 나타내었으며, DDA-MMT의 경우, 회절 피크는  $2\theta = 4.8^\circ$ 로써, 층간거리는  $18.4 \text{ \AA}$ 이다. 이는 dimethyldodecylammonium ion과  $\text{Na}^+$  이온과의 이온교환으로 Na-MMT층 사이로 들어가 삽입된 구조를 형성하여 DA-MMT의 경우보다 약 1.5배 정도 층간거리가 넓어짐을 알 수 있다. 이 삽입된 alkyl chains 은 클레이의 친수성을 감소시켜, 고무와 클레이의 상용성을 증가시킨다. 또한 층간 거리가  $12.3 \text{ \AA}$ 인 Na-MMT의 금속 이온( $\text{Na}^+$ )을 크기가 큰 유기화제(DA-MMT, DDA-MMT)로 치환하면 층 사이의 간격이 증가되고, 그 정도는 1급 아민(dodecylamine: DA)을 사용할 경우 보다 3급 아민(dimethyldodecylamine: DDA)을 사용

할 경우 더욱 증가됨을 확인할 수 있었다.

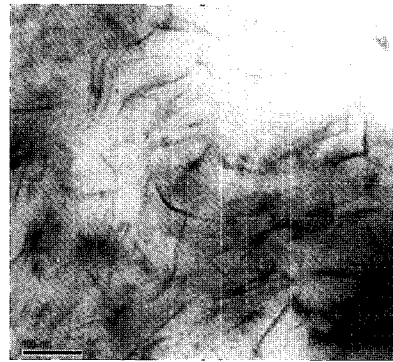
DDA-MMT와 DA-MMT를 5 phr 첨가하였을 경우의 ODR에 의한 가황곡선을 Figure 3에 나타내었다. DDA-MMT로 보강된 배합 고무의 경우, DA-MMT로 보강된 배합 고무보다 빠른 가황 반응 시간을 나타내는 것은, DDA-MMT에 포함된 3급 암모늄 염이 황의 개환 속도를 촉진하기 때문이라 판단된다. 또한 SBR/DDA-MMT 컴파운드의 경우 SBR/ DA-MMT 컴파운드 보다 더 높은 토크값을 보였으며, 이는 DDA-MMT의 높은 분산성과 박리 정도에 의한 것으로 판단되어 진다.

2. 모폴로지

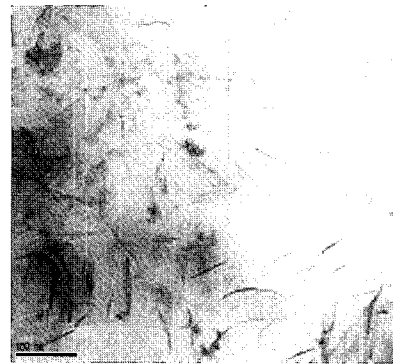
Figure 4에 DA-MMT와 DDA-MMT 나노 복합재료를 TEM촬영으로 비교 관찰하였다. Figure 4(a)의 SBR/DA-MMT 나노 복합체에서는 DA-MMT의 응집현상이 SBR/DDA-MMT 나노복합체 보다 더 많았는데, 이는 클레이가 팽윤시 박리되고, 응고 시 재몽침이 보다 현저히 일어났기 때문이라고 판단된다.<sup>9</sup> 이에 반해, SBR/DDA-MMT 나노 복합체는 실리케이이트 층이 1~4층으로 분리됨을 확인하였다. 이는 1급 암모늄염(dodecylammonium ion)을 사용할 경우보다 3급 암모늄염(dimethyldodecylammonium ion)을 사용함에 따라 재몽침 과정에서 분산성이 더 높아진 결과라고 판단되며, 이러한 경향은 Figure 2의 XRD 회절 피크에서 나타나는 층간거리의 증가 결과와 잘 일치하고 있다.

3. 모듈러스

Figure 5에 DA-MMT/DDA-MMT의 첨가에 따른 컴파운드의 인장 강도 및 모듈러스(100%, 300%)를 나타내었다. 그 결과 SBR/DA-MMT 컴파운드는 낮은 인장 강도를 보였으며, 이에 비해 SBR/DDA-MMT 컴파운드는 파단 시 인장강도가 다소 높음을 알 수 있었다. 이는 Na-MMT의 금속이온(Na+)을 dodecylamine보다 크기가 큰 유기화제(dimethyldodecylamine)로 치환시킴으로서 그 사이에 고분자가 삽입되어 층간 거리가 증가했기 때문이라고 판단된다. 유체역학적 보강은 충전제 부피 분율 및 형상 계수의 함수로써 충전제의 표면적, 표면 에너지



(a)



(b)

Figure 4. TEM micrographs of the SBR/DA-MMT (a) and the SBR/DDA-MMT (b) nanocomposites.

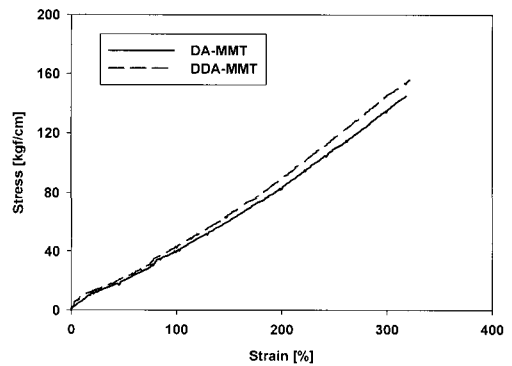


Figure 5. Stress-strain curves of the SBR/DA-MMT and the SBR/DDA-MMT nanocomposites (filler contents: 5 phr).

지, 응집구조에 영향을 받는다. 형상 계수는 충전제의 가장 긴 치수와 가장 짧은 치수와의 비로써,

광범위하게 박리된 클레이의 경우 아주 큰 형상 계수 값을 가지며 광범위하게 박리된 클레이의 인장방향으로의 배열 또한 높은 인장강도를 유발하는 이유라 할 수 있다.<sup>10</sup> 1~4층의 실리케이트를 포함하고 있는 DDA-MMT는 비등방성 형태를 지니는 클레이에 의한 보강효과가 보다 우수한 경우라고 할 수 있다.

#### 4. 동적 점탄성 평가

낮은 변형율에서 반복적인 동적 변형에 따른 저장탄성율(E'), 손실탄성율(E''),  $\tan \delta$  등의 거동 변화는 보강제-보강제 네트워크의 분산 또는 재결합에 의한 에너지 변화에 기인한다.<sup>11</sup> Payne effect에 따르면 보강제 네트워크 효과는 응집체에서 응집 집단 형태로 갈수록 증가하는 경향을 나타내며, 이러한 미립자 사이의 네트워크는 일반적으로 동적 변형에 의해 잘 깨어진다. 실리카 컴파운드의 경우 높은 보강제-보강제 상호작용 및 낮은 보강제-고분자 상호작용으로 인해 높은 Payne effect를 나타내며 이로 인해 높은  $\tan \delta$  값을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>11-15</sup> 하지만 유리전이온도 이상에서(-80 °C~20 °C)의 배합고무의  $\tan \delta$  값은 카본블랙으로 보강된 경우가 실리카로 보강된 경우보다 높은  $\tan \delta$  값을 나타낸다.<sup>13-15</sup> 즉, 실리카의 경우 카본블랙에 비해 충전제-충전제 결합력이 강하여 반복되는 동적변형에 의해 쉽게 깨어지지 않지만, 카본블랙의 경우 충전제-충전제 결합력이 상대적으로 약하여 반복변형에 의해 쉽게 깨어져서 에너지를 발산하게 되며 이로 인해  $\tan \delta$  값도 상승하게 된다. 하지만 변형률이 증가할수록 충전제-충전제 상호작용 보다는 충전제-고분자 상호작용이 주요 기구로 작용하게 되어 실리카와 카본블랙의  $\tan \delta$  거동에 있어 낮은 변형률에서의 거동과 반대 현상을 나타내게 된다.

타이어의 성능과 트래드 컴파운드의  $\tan \delta$  값과의 상관관계를 살펴보면 유리전이 온도 영역에서의  $\tan \delta$  값은 내마모성, 0 °C에서의  $\tan \delta$  값은 젖은 노면에서의 제동력과 관련된 특성을 나타낸다. 또한 50~60 °C에서의  $\tan \delta$  값은 타이어의 회전저항성과 관계를 가지고 있다. 즉 0 °C에서의  $\tan \delta$

는 높을수록 젖은 노면에서의 제동성이 우수하며, 50~60 °C에서의  $\tan \delta$  은 낮을수록 회전저항성이 우수하다.<sup>16</sup>

Figure 6에 카본블랙과 실리카의 혼용비에 따른  $\tan \delta$  측정 결과를 나타내었다. 그 결과 카본블랙과 실리카의 혼용비가 35:25일 때, 0 °C에서는 가장 높은  $\tan \delta$  거동을 보였으며, 50~60 °C에서는 실리카 60 phr에서 가장 우수한  $\tan \delta$  거동을 보였지만 다른 제반물성이 떨어지고, 0 °C의  $\tan \delta$  를 고려시 그 다음으로 우수한 혼용 시스템 35:25의 결과가 가장 적절하다고 판단된다.

Figure 7에 카본블랙과 실리카의 혼용비(35:25)를 기준을 실리카의 일부를 DDA-MMT(0~10phr)로 대체한 SBR 나노 복합체의  $\tan \delta$  측정 결과를 나타내었다.

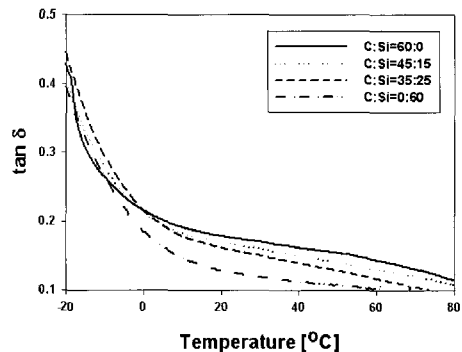


Figure 6. Loss factor of SBR compounds filled with dual phase filler systems.

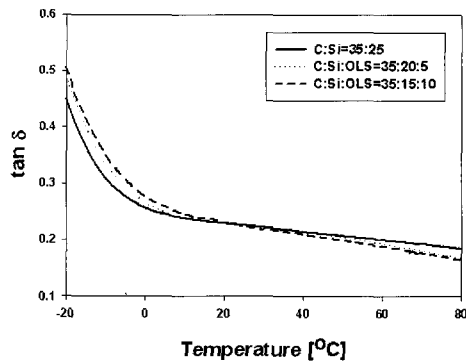


Figure 7. Loss factor of SBR nanocomposites filled with ternary phase filler systems.

그 결과 DDA-MMT의 함량이 증가 할수록, 0 °C의  $\tan \delta$  값은 높아지고 50~60 °C의  $\tan \delta$ 는 낮아짐을 보였으며, 이로 인한 타이어 트래드의 젖은 노면에서의 제동성 향상과 회전저항성의 개선으로 인한 연비절감 효과를 가져올 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 라텍스법을 사용하여, SBR/유기화 montmorillonite 나노 복합체를 제조하였다. 유기화 MMT(DA-MMT, DDA-MMT)가 각각 5 phr첨가된 컴파운드의 물성을 비교 평가하였다. 그 결과 SBR/DDA-MMT 나노 복합체가 동일 함량의 DA-MMT가 충전된 배합고무 대비 높은 인장 강도, 모듈러스를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 DDA-MMT가 채용되면서 형성된 실리케이트의 높은 형상계수와 인장방향으로의 배열에 따른 결과이다.

또한 카본블랙/실리카의 함량비에 따라 시편을 제조 후, 동적 점탄성 평가를 거쳐 타이어 트래드에 가장 적합한 카본블랙/실리카의 비율이 35:25인 것을 확인할 수 있었다. 이 충전제 시스템에서 실리카 함량을 줄이고 DDA-MMT(0~10 phr)를 첨가한 컴파운드의 동적 점탄성 평가 결과, 0 °C에서는  $\tan \delta$  값이 높아지는 반면, 50~60 °C에서는  $\tan \delta$  값이 낮아졌다. 이는 카본블랙/실리카가 충전된 SBR에 실리케이트(DDA-MMT)를 소량 첨가하면 낮은 온도(0 °C)에서의  $\tan \delta$ 는 보강제-보강제 상호작용이 증가하여 히스테리시스가 증가한 반면 고온부(50 °C~60 °C)의  $\tan \delta$ 는 보강제-보강제 상호작용이 감소한 결과 히스테리시스가 감소하였다고 판단된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

1. M. J Wang, W. L. Patterson, "A new generation

reinforcing agent for rubber", paper presented at the ACS Meeting, Anaheim, California, May 6, (1997).

2. 정연채, "카본블랙과 실리카의 혼합사용", *Elastomer*, **20**, 229 (1985).
3. S. Wolff, "Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Filler", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
4. 박성수, 박병호, 송기찬, 김수경, "실리카 및 카본블랙이 충전된 천연 고무 가황물에서 배합방법이 파열특성에 미치는 영향", *Polymer(Korea)*, **24**, 220 (2000).
5. Y. Wang, L. Zhang, C. Tang, and D. Yu, "Preparation and Characterization of Rubber Clay Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1879 (2000).
6. A. Okada, and A. Usuki, "The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids", *Mater. Sci. Eng.*, **3**, 109 (1995).
7. Markus Ganter, Wolfram Gronski, Peter Reichert, and Rolf Mulhaupt, "Rubber Nanocomposites: Morphology and Mechanical Properties of BR and SBR Vulcanizates Reinforced by Organophilic Layered Silicates", *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 221 (2002).
8. Jae-Young Lee, Hyung-Ryul Rim, Mi-Ja Shim, and Hong-Ki Lee, "Characteristics of Natural Bentonite Used for Nanocomposites", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 769 (2003).
9. Wang, Y.; Zhang, H.; Wu, Y.; Yang, J.; Zhang, L., "Preparation and properties of natural rubber/rectorite nanocomposites", *European Polymer Journal* **41**, 11 (2005).
10. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, "Synthesis and Properties of Two-dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates", *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
11. Payne, A. R.; Whitaker, R. E., "Influence of Hysteresis On Tensile and Fatigue Failure in Rubbers", *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 1191 (1972).
12. Donnet, J. B., "Carbon Black properties and the Parallelism between Mechanical and Dielectric Behavior", *Rubber Chem. Technol.*, **153**, 47 (1998).
13. Wang, M. J., "Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520 (1998).

14. Wang, M. J.; Tan, E. H.; Wolff, S., "The role of the distance between filler aggregates in the dynamic properties of filled vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 178 (1993).
15. Wang M. J., "Improved elastomers through control of network chain-length distributions" *Rubber Chem. Technol.*, **72**, 470 (1999).
16. N. Kobayashi, I. Furuta, H. Akrema, Y. Isono, "The Comparison between Silica and Carbon Black Loaded Compounds as a Tire Tread in Time-Temperature Superposition of Tangent", *PAPERS-AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, DIVISION OF RUBBER CHEMISTRY*, **154**, 697 (1999).