

## SBR에 대한 Silane Coupling Agent 처리한 Kaolinite의 보강효과에 관한 연구

김기주·김종석·안병국·최형진\*·장영재\*\*

국립공업시험원 고분자화학과

\*인하대학교 고분자화학과

\*\* (주) 벽송 파우테크

(1990年 12月 13日 接受)

### Effect of Kaolinite Treated with Silane Coupling Agent on the Reinforcement of SBR

Ki-Joo Kim, Jong-Seok Kim, Byung-Kook Ahn, Hyoung Jin Choi\*  
and Young-Jae Chang\*\*

*Polymer Chemistry Div., National Industrial Research Institute*

*\*Dept. of Polymer Science and Technology, Inha University*

*\*\*Byuk Song Powtec Co., LTD*

*(Received December, 13, 1990)*

### ABSTRACT

The effect of surface treatment of kaolinite with silane coupling agent on the reinforcement of SBR was investigated. The possibility of the practical use of kaolinite as an organic filler was also scrutinized and it was found that the reinforcement of SBR was improved by modifying surface of the cheap inactive inorganic filler with organic silane coupling agents.

3-Chloropropyltrimethoxysilane(C-series), 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(M-series) and 3-aminopropyltriethoxysilane(A-series) were used as coupling agents. To test the material properties of vulcanized and unvulcanized SBR, Mooney viscosity, modulus, elongation and fractured surface measurements by SEM were carried out by changing the amount of silane coupling agents.

Torque of the unvulcanized SBR following the measurement of the degree of vulcanization was to be increased as the amount of silane was increasing, and Mooney viscosity of M-series and A-series was also increased.

### I. 서 론

최근 재료물성에 대한 요구는 점차 고도화, 다양화되어 가며 자원절약의 측면에서도 유효한 재료의 활용이 더욱 요구되어지는 바, 고분자

복합재료는 2종 이상의 소재를 이용하여 새로운 재료를 만들어 내려는 시도로 부터 나온 것으로 이러한 일반적인 보강 고분자 복합재의 의미는 반발탄성, 강인성의 손상 및 가공성의 저해없이 고분자 물질의 기계적 강도와 강성을 향상시키

려는 것으로 이 개념은 고무에도 그대로 적용되어 왔다.<sup>1,2)</sup>

천연고무, IR, CR 등과 같이 신장시 결정화하는 고분자는 원료고무 자체의 강도가 대단히 높아서 충전제나 보강제를 배합하지 않은 순고무 배합물의 가황체만으로도 사용이 가능하나, SBR, NBR, BR, EPDM 등 원료고무는 자체의 강도가 매우 약하며 인장강도, 내마모성 등의 물성도 낮아 그대로는 실용성이 없으므로 보강제나 충전제의 배합이 불가피하다. 이러한 이유로 신장시 결정화를 동반하지 않는 고무의 충전제 보강은 고무공업에 있어서 대단히 중요하며, 이때 고무 물성에 영향을 주는 인자로 충전제의 배합량, 입자의 크기, 비표면적, 입자표면의 물리 화학적 성질, 고무분자 간의 친화성, 결정구조 및 혼합상태 등 여러가지가 알려져 있다.<sup>3~5)</sup>

충전제로서는 현재 탄산칼슘류와 점토광물인 클레이류가 많이 사용되고 있는데 이중 클레이는 결정학적인 면<sup>6)</sup>에서 크게 2층 구조와 3층 구조로 나누어 지며 이들 클레이중 중요한 광물은 kaolinite로서  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 의 화학식을 가지고 있고, 제지, 페인트, 고무 및 플라스틱 공업분야에 이용된다. 그동안 국내에서는 육각 판상 결정인 kaolinite가 거의 없는 것으로 알려졌으나, 최근 전남 화순지역에서 kaolinite 광물이 다량 발견되어 실용화되고 있다.<sup>7)</sup>

한편 점토류, 탄산칼슘 및 탄산마그네슘 등의 충전제는 비활성 무기재료로서 elastomer matrix와의 상호 작용이 carbon black보다 떨어져 고무에 대한 보강성이 낮으므로, 고무탄성체에 첨가되는 무기충전제에 carbon black보다 떨어져 고무에 대한 보강성이 낮으므로, 고무탄성체에 첨가되는 무기충전제에 carbon black처럼 표면 입자의 화학활성이 풍부하여 보강성을 나타내도록 하기 위한 연구개발이 진행되고 있다.<sup>8~12)</sup> 즉, 무기충전제의 친수성 표면과 탄성체와의 상호작용에 큰 결합이 있기 때문에 보강성이 나타나지 않은 것이므로 이 점을 개선하기 위하여 비활성 충전제를 표면 처리하며, 이러한 방법으로는 열처리, glycol, amino 및 organosilane에

의한 표면 처리, 이온 활성화 처리와 관능기 도입 등 여러가지가 있다.<sup>13)</sup>

국산 탄산칼슘류, 클레이류 및 미국산 하드클레이를 대상으로 충전제의 물리, 화학적 특성을 비교 연구한 국산 kaolinite의 경우도 지방산, silane 등으로 표면처리하면 미국산 하드클레이에 가까운 물성 상승이 있다고 보고<sup>3)</sup>되었다.

Silane coupling제는 유리섬유와 고무 matrix 간의 화학결합을 유도하는 방향으로 연구되었으며 여러종류의 silane계 coupling제가 있으나 그 중 silane기에 -OR, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -SH와 같은 기들이 분자 양쪽 끝에 있는 것이 많이 사용된다. Silane은  $X-SiY$ 의 일반식을 가지며, X는 alkoxy (methoxy, ethoxy) 또는 halogen(Cl)으로 이들은 물 존재 하에서 silanol기로 변하고 무기계 분체의 수산기와 축합에 의한 공유결합을 한다. Y는 유기 matrix와 친화성을 갖는 작용기로서 amino alkyl, mercapto alkyl, vinyl 등이다.<sup>14~16)</sup>

본 연구에서는 무기 충전제로서 국산 kaolinite를 선택하였는데 이것의 요업원료로서의 연구는 상당히 발전되어 왔으나 고무 충전제로서의 연구는 silane coupling제를 이용한 연구가 부분적으로 보고되어 있을뿐 다른 무기 충전제에 비하여 상대적으로 뒤져있으므로 무기 충전제를 silane coupling제(3-aminopropyltriethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane)들의 양을 변화하여 표면 처리한 후 SBR에 배합하여, 충전제와 elastomer의 상호관계를 측정하여 그 특성을 규명하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

#### 1.1 원료고무 및 고무배합약품

- \* SBR : SBR 1500 (주)금호석유화학
- \* 산화아연 : (주)한일화학공업 공업용 1호
- \* 스테아르산 : (주)청광유지
- \* 황 : 신도화학(주) 공업용
- \* 가황촉진제

BBS(*N-tert-butyl-2-benzothiazylsulfena-*

mide) Monsanto Co.

MBT(2-Mercaptobenzothiazole) (주)동양화학

\* 고무충전제 : Kaolinite (주)벽송파우테크

## 1.2 시약

\* 3-Aminopropyltriethoxysilane : Aldrich Chemical Co.

\* 3-Chloropropyltrimethoxysilane : Aldrich Chemical Co.

\* 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane : Aldrich Chemical Co.

\* Methyl alcohol : (주)동양화학

\* Hydrochloric acid : Yakuri Pure Chemical Co.

\* Benzene : Yakuri Pure Chemical Co.

## 2. 시료제조

### 2.1 Kaolinite의 Silane Coupling제 처리

#### i) 3-Chloropropyltrimethoxysilane 처리

무기 충전제인 kaolinite 분말을 105°C에서 3시간 동안 건조한 후 데시게이터속에서 상온까지 냉각하였다.

3-Chloropropyltrimethoxysilane(C-series)을 methyl alcohol에 용해시키고 증류수와 염산을 약간 가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하여 분산을 양호하게 한 다음, 이 용액에 건조된 kaolinite분말을 서서히 투입하면서 3시간 동안 교반하였다. 이것을 48시간 동안 숙성시킨 다음에 methyl alcohol을 회수하고, 100°C에서 건조한 후 ball mill로 4시간 분쇄하여 C-series의 시료를

얻었다.

이때 넣는 3-chloropropyltrimethoxysilane의 양에 따라 Table 1과 같이 5가지의 시료를 제조하였다.

#### ii) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane 처리

3-Mercaptopropyltrimethoxysilane(M-series)을 i)과 같은 방법으로 처리하여 M-series의 각각의 시료를 얻었다. 이 경우도 Table 1에서와 같이 silane coupling제의 양에 따라 5가지의 시료를 제조하였다.

#### iii) 3-Aminopropyltriethoxysilane 처리

3-Aminopropyltriethoxysilane(A-series)의 0.5~2.5w% kaolinite 수용액을 만들어서 1시간 동안 교반시킨 후 건조된 kaolinite 100g을 서서히 가하며, 상온에서 3시간 동안 교반후 여과하였다.

그후 상온에서 24시간 동안 숙성시키고, 70°C에서 24시간동안 건조한 다음 ball mill로 4시간 분쇄하여 A-series의 각각의 시료를 제조하였다.

## 2.2 고무 배합

SBR을 KSM 6517(합성고무 SBR의 물리시험 방법)에 따라 시험용 open roll(8"×16")을 사용하여, Table 2와 같이 배합하였다. 이때 roll의 표면 온도는 약 50°C로 하였으며, KSM 6520(합성고무 SBR의 화학분석방법)에 의한 SBR 1500의 분석 결과는 Table 3과 같다.

## 3. 실험방법

### 3.1 Kaolinite particle size분석

Micrometrics Instrument Co.의 X-ray radia-

Table 1. Mixing recipe of kaolinite with silane coupling agent

Item	Sample No.	1	2	3	4	5
Methyl alcohol	(ml)	1000	1000	1000	1000	1000
HCl	(ml)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
H <sub>2</sub> O	(ml)	30	30	30	30	30
3-Chloropropyltrimethoxysilane or 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane		1	3	5	7.5	10
Kaolinite	(g)	100	100	100	100	100

Table 2. Compounding recipe

Mixture	Ingredient loading(phr)
SBR 1500	100
ZnO	4
Sulfur	2.25
BBS	1.5
Stearic acid	1
MBT	0.5
Kaolinite*	50

\*Kaolinite treated with silane coupling agent

Table 3. Analytical data of SBR-1500

Analysis item	Concentration(%)
Volatile matter	0.12
Ash content	0.29
Organic acid	0.53
Soap content	0.02
Bound styrene	23.50
Antioxidant(phr)	1.25
Butadiene	74.29

tion방법에 의한 sedigraph(Model 1302)를 사용하여 silane coupling제를 처리한 kaolinite와 처리하지 않은 kaolinite를 비교 측정하였고, 주사전자현미경(SEM: Alkashi Co. Model ISI-DS-130)으로 입자 형태를 관찰하여 분석하였다.

### 3.2 열분석

Daini Seikosha(Model TG-TDA 30 SSC 580)인 시차열분석장치를 사용하여 측정하였다. 이때 시험조건은 100°C에서 항량이 되게 한후 22.3 mg을 취하고, 측정온도는 1000°C까지 가열속도를 20°C/min로 하여 공기 분위기에서 실험하였으며 표준시료로는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다.

### 3.3 가황시간측정

Table 2와 같이 배합된 미가황고무를 시료로 하여, Rheometer(Monsanto-100)로 측정하였으며, 가황온도를 160°C로하여 가황곡선을 그려 적정가황시간( $t_{90}$ )을 구하였다.

### 3.4 Mooney 점도측정

미가황고무의 Mooney 점도를 측정하기 위하여, Table 2와 같이 배합된 미가황 고무를 pneumatic Mooney viscometer(Yasuda No. 242-MR type)로 KSM 6605(미가황고무 물리시험방법)에 따라 측정하였으며, 이때 rotor는 L형을 사용하였다.

### 3.5 물성시험

2.2에서 배합된 미가황고무를 ASTM mold를 사용하여, hot press 온도를 160°C로 하여 가황시켜 물리시험용 가황고무 시험편을 만들었다.

이 가황고무 시험편으로 부터 KSM 6518(가황고무 물리시험방법)에 따라 인장강도, 200%와 300%의 modulus 및 경도를 측정하였다.

### 3.6 노화시험

고무노화방지제를 첨가하지 않은 상태에서 공기가열식 노화시험기(Gear type: Toyoseiki)를 사용하였으며, KSM 6518에 따라 70°C에서 96시간 연속 가열 노화시킨 다음 인장강도와 신장률을 측정하였다.

### 3.7 인장파단면관찰

3.5에서 시험한 가황고무의 인장 파단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 사용하여, kaolinite와 rubber의 상호관계를 관찰하였다.

## III. 시험결과 및 고찰

### 1. 충전제의 특성

본 연구에서 사용한 국산 kaolinite는 비중이 2.6으로서, silane coupling제를 처리하지 않은 kaolinite(N)와 처리한 kaolinite(C, M, A)의 평균 입자 크기는 Fig. 1과 같으며, silane coupling제를 처리하지 않은 kaolinite의 입자의 크기에 비해 처리한 kaolinite의 경우 큰 입자가 많은 것은 입자들이 뭉쳐있기 때문이다. SEM에서 배율 10000으로 확대하여 관찰한 결과는 Fig. 2와 같다. 처리하지 않은 N이 판상으로서 층상 구조로 되어 있음을 알 수 있는데, 이는 서론에서 설명한

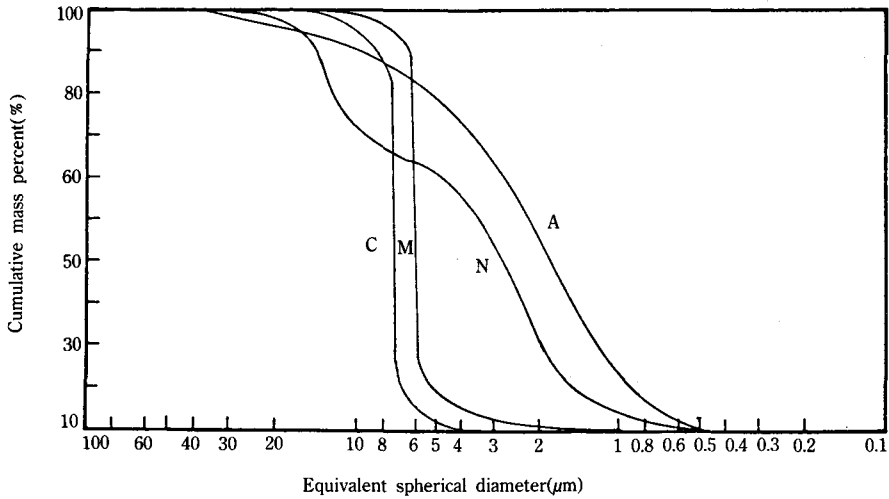


Fig. 1. Particle size distribution curves of kaolinite.

N : Not treated, A : 3-Aminopropyltriethoxysialane treated, C : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated, M : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated

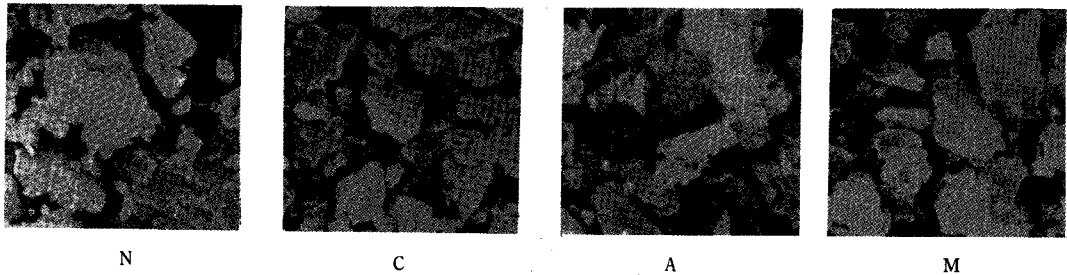


Fig. 2. Scanning electron micrographs of kaolinite powder.

N : Not treated, A : 3-Aminopropyltriethoxysialane treated, M : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated, C : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated

바와 같으며, 분쇄과정에서 고유의 형태가 파괴된 것으로 보인다. 처리한 C, M, A는 kaolinite의 Silica와 silane coupling제 표면처리로 입자들이 겹쳐 있거나, 뭉쳐 있는 것으로 생각된다.

한편, kaolinite의 화학조성은 미국산 Dixie clay<sup>11)</sup>와 비슷하며, 하드 클레이와 비교하면  $Al_2O_3$  함량이 약간 많았다. 또  $K_2O$ 가 존재하고 있으며,  $Fe_2O_3$ 를 함유하고 있어서 pyrophyllite나 탄산칼슘보다 백색도가 좋지 않기 때문에 제지용으로는 적합하지 못한 것으로 판단된다.

## 2. Kaolinite의 확인

Fig. 3의 열분석 결과를 보면 TGA(thermal gravimetric analysis)측정에 의해서는  $1000^{\circ}C$ 까지 15.8%의 중량 감소가 나타났으며, DTA(differential thermal analysis) 측정에서는  $521^{\circ}C$  부근에서  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 중 2mole의 결정수가 탈수하면서 생긴 흡열 peak와  $980^{\circ}C$ 에서  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 인 mullite와 여분의  $SiO_2$ 가 cristoballite결정으로 전이하는 발열 peak가 고유의 kaolinite임을 보여주고 있다.

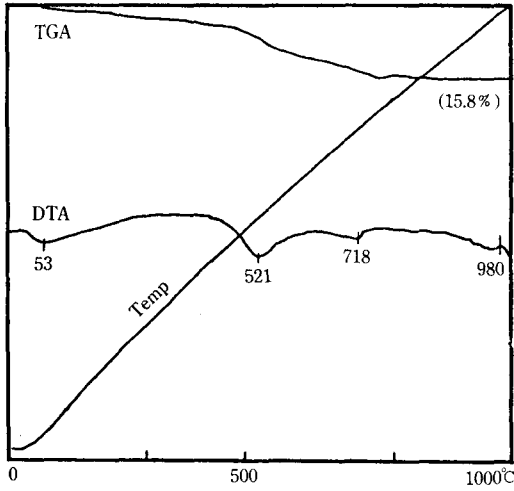


Fig. 3. DTA-TGA thermograms of kaolinite.

### 3. 미가황고무의 특성

Silane coupling제를 표면처리한 kaolinite(C-series, M-series, A-series)와 처리하지 않은 kaolinite(N)를 SBR에 배합한 시료의 가황 시간을 측정하기 위해 rheometer로 측정한 결과는 Fig. 4와 같다.

Silane coupling제로 표면처리한 kaolinite가 처리하지 않은 것보다 높은 torque값을 나타내었다. 이것은 가황이 진행되는 동안 고무의 가교 밀도가 증가하여 경도 modulus와 인장강도가 상승한 것을 의미한다.<sup>17)</sup>

M-series와 C-series는 silane coupling제를 처리하지 않은(N) 것보다 완만한 가황상승곡선을 보여주며, A-series는 silane coupling제의 양이 증가함에 따라 scorch time이 짧고, 가황곡선이 빨라지는 경향을 나타낸다.

이는 silane coupling제가 가황촉진제와 같은 역할을 하여 가교반응을 활성화한다고 생각되며, 또한 혼련시에 고무중에 생성된 radical이 silane coupling제의 유기작용기의 radical반응에 의하여 빠른 가황을 한다고 생각된다.

Mooney점도는 입자경이 작은 충전제 일수록 점도가 높아지며, 따라서 보강효과가 커지는 것

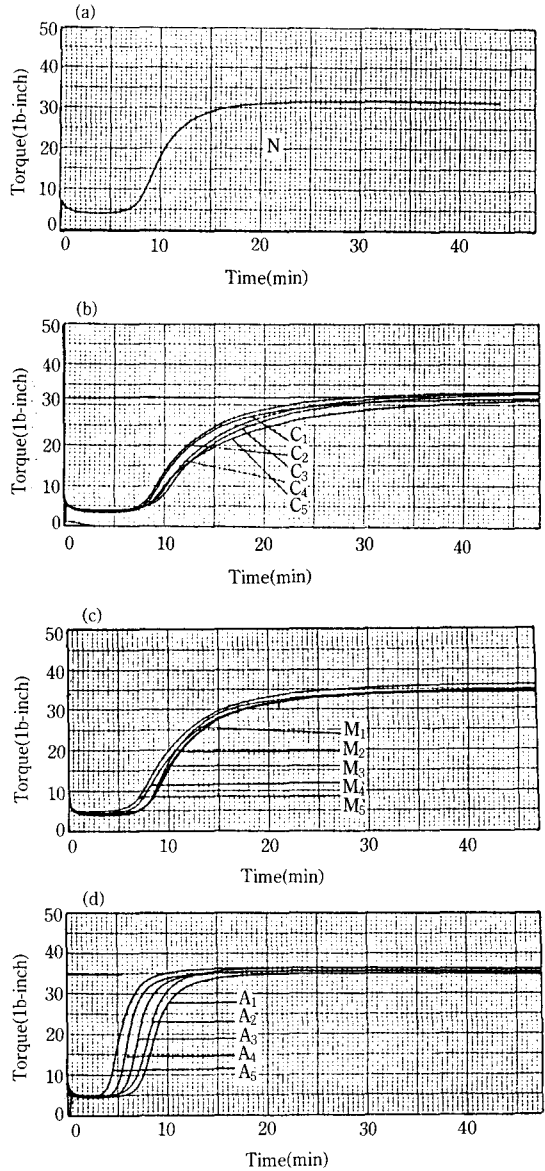


Fig. 4. Comparison of cure curves of SBR's compounded with kaolinite.

(a) N : Not treated

(b) C : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated

(c) M : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated

(d) A : 3-Aminopropyltriethoxysilane treated

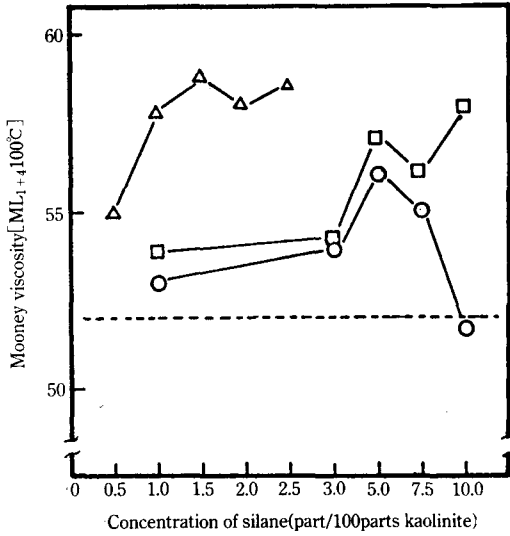


Fig. 5. Comparison of Mooney viscosity curves of SBR's compounded with kaolinite.

- : Not treated
- : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated
- : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated
- △ : 3-Aminopropyltriethoxysilane treated

으로 알려져 있는데, silane coupling제의 양을 변화하여 처리한 kaolinite(C-series, M-series, A-series)와 처리하지 않은 kaolinite(N)를 비교 측정 한 결과를 Fig. 5에 나타냈는데, 여기서 점선은 처리하지 않은 kaolinite의 Mooney점도를 표시 하였다. 또 silane coupling제 변화량에 따른 Mooney점도를 보면, C-series, M-series, A-series 모두가 증가하는 경향을 보여주고 있는데, 그 중에서 silane coupling제를 처리하지 않은 것보다 낮은 점도는 충전제의 분산에서 발생한 것으로 생각된다.

#### 4. 가황고무에 대한 물리적 성질

Table 2에 따라 배합된 가황고무에서 silane coupling제를 처리한 kaolinite가 고분자에 미치는 영향을 알아 보기 위해 인장강도, 신장률, 강도 및 modulus 등의 시험결과를 Fig. 6-9에 나타

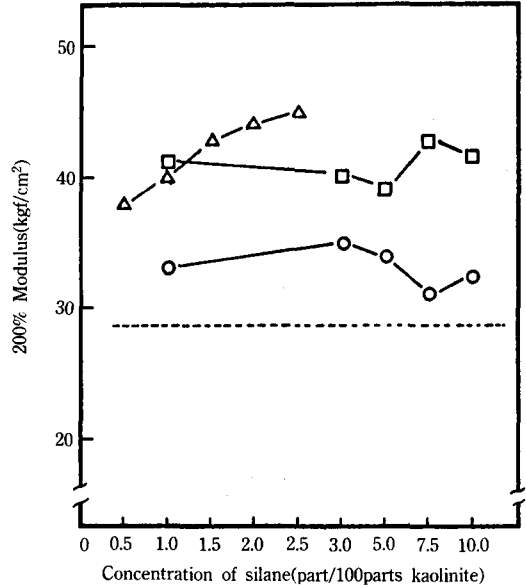


Fig. 6. 200% modulus of SBR vulcanizates compounded with kaolinite.

- : Not treated
- : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated
- : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated
- △ : 3-Aminopropyltriethoxysilane treated

내었다. Fig. 6과 7은 200%와 300% modulus이며, 여기서 점선은 silane coupling제를 처리하지 않은 kaolinite가 배합된 가황고무의 modulus이다.

Silane coupling제의 변화량에 따른 경향을 보면 200%의 modulus는 Fig. 6과 같이 silane coupling제를 처리한 C-series, M-series는 silane coupling제의 양에 따라 modulus가 크게 변하지 않았으나, A-series는 silane coupling제의 양에 따라 증가하는 경향을 보였으며, Fig. 7는 300%의 modulus를 측정 한 것인데, 200%의 modulus와 같은 경향을 나타내고 있다.

Fig. 8은 silane coupling제를 처리한 kaolinite를 SBR에 배합된 가황고무의 인장강도를 시험한 결과이며, 점선은 처리하지 않은 인장강도이다.

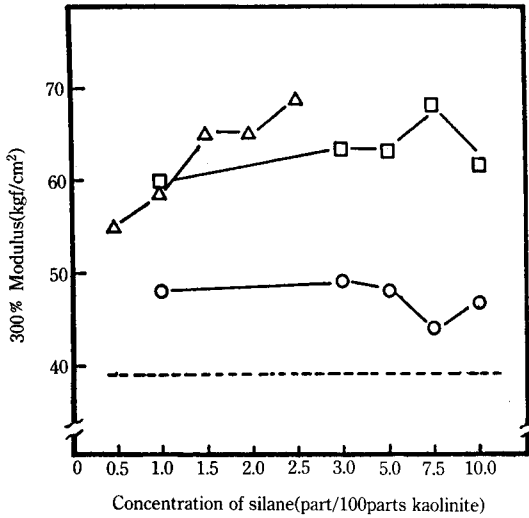


Fig. 7. 300% modulus of SBR vulcanizates compounded with kaolinite.

- : Not treated
- : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated
- : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated
- △ : 3-Aminopropyltriethoxysilane treated

한편, C-series는 silane coupling제가 증가할수록 인장강도가 감소하는 경향을 보이며, A-series는 인장강도가 높아지는 경향을 잘 보여주고 있다. 또한 M-series는 silane coupling제의 양이 증가하여도 인장강도에 별 영향을 미치지 못한다.

Silane coupling제를 처리한 kaolinite를 시험한 경우의 이러한 결과들은 가황과정에서 높은 온도와 coupling activity의 효과로 볼 수 있으며, 무기충전제와 elastomer 사이의 상호 작용이 silane coupling제 역할로 나타나 인장강도 및 modulus가 상승한 것으로 생각된다.<sup>18, 19)</sup>

Silane coupling제를 처리한 kaolinite(C-series, M-series, A-series)와 처리하지 않은 kaolinite(N)를 SBR에 배합된 가황고무의 신장률을 시험한 결과는 Fig. 9과 같으며, silane coupling제를 처리하지 않은 것보다 신장률이 낮게 나타났다.

그리고 silane coupling제의 양이 증가할수록

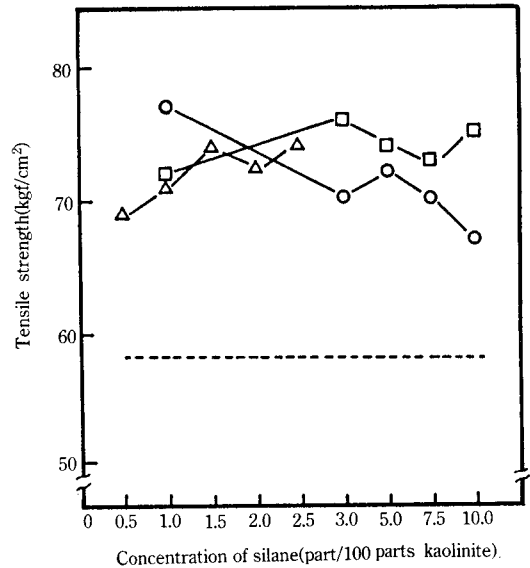


Fig. 8. Tensile strength of SBR vulcanizates compounded with kaolinite.

- : Not treated
- : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated
- : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated
- △ : 3-Aminopropyltriethoxysilane treated

신장률은 C-series > M-series > A-series 순서로서, 인장강도가 높을수록 신장률은 낮은 경향을 볼 수 있었다. 이것은 충전제인 kaolinite와 elastomer 사이에 가교결합이 증가됨으로서 elastomer의 이동성이 감소하기 때문이라 생각된다.

한편 경도 시험에서는 silane coupling제를 처리한 (C-series, M-series, A-series) 가황고무보다 처리하지 않은(N) 가황고무의 경도가 2~3도 낮았다.

### 5. 가황고무에 따른 열노화 특성

Fig. 10과 11은 silane coupling제를 처리하지 않은 kaolinite(N)와 처리한 (C-series, M-series, A-series) 것을 3.6과 같이 열노화 시험하여, 열노화 시험전에서 열노화 시험후를 뺀 인장강도와 신장률의 차이를 나타냈는데, 점선은 처리하지



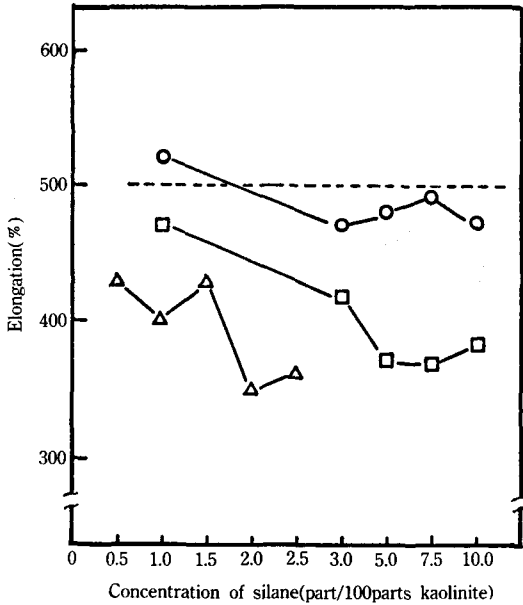


Fig. 9. Elongation at break of SBR vulcanizates compounded with kaolinite for different silane coupling agent.  
 --- : Not treated  
 ○ : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated  
 □ : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated  
 △ : 3-Aminopropyltriethoxysilane treated

않은 인장강도와 신장률이다.

Fig. 10은 인장강도의 열노화전후의 차를 보여주는데, silane coupling제를 처리하지 않은 N의 열노화전후의 인장강도의 변화는 거의 없으며, 처리한 C-series, M-series, A-series는 열노화전보다 인장강도 값 차이가 2~12kgf/cm<sup>2</sup> 낮았으며, silane coupling제 양이 증가할수록 M-series와 C-series는 별 차이는 없었고, A-series는 약간 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 11은 열노화 전후의 신장률 차를 보여주는데, silane coupling제를 처리하지 않은 N과 처리한 C-series, A-series, M-series는 열노화전보다 최소 70%에서 최고 140%까지 신장률이 낮았다.

Silane coupling제 양이 많음에 따라 C-series와

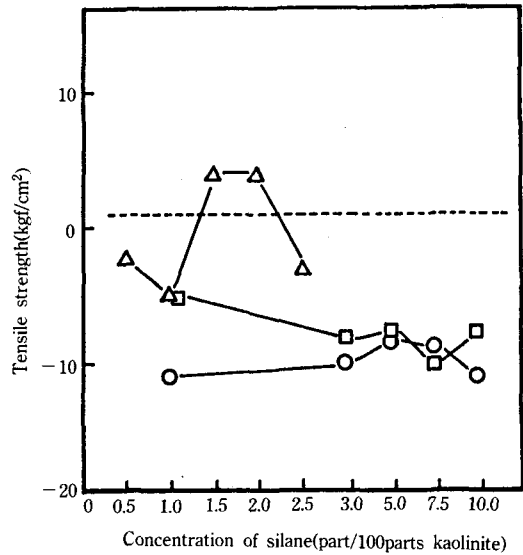


Fig. 10. Effect of silane amount on the difference of tensile strength between aged SBR and non-aged SBR.  
 --- : Not treated  
 ○ : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated  
 □ : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated  
 △ : 3-Aminopropyltriethoxysilane treated

A-series는 신장률의 차이가 증가하는 경향이고, M-series는 거의 차이가 없었다.

이러한 현상들은 silane coupling제의 가황촉진제 역할을 하며, 노화 방지제 역할도하나, 그 효과가 적기 때문이라 생각된다. 한편 열노화 후의 경도값은 노화전 보다 2~3도 높았다.

### 6. 인장강도 파단면의 SEM 관찰

Silane coupling제를 처리한 kaolinite(C-series, M-series, A-series)와 처리하지 않은 kaolinite(N)를 배합한 가황고무의 인장강도 파단면을 SEM으로 관찰한 결과는 Fig. 12와 같다.

처리하지 않은(N)것과 처리한(C-series, M-series, A-series)것을 비교하면 충전제와 고무

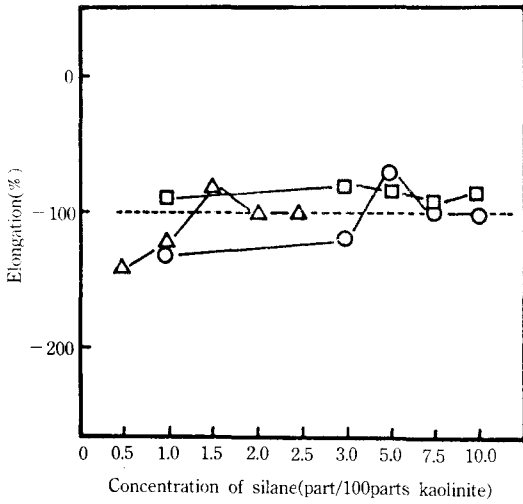


Fig. 11. Effect of silane amount on the difference of elongation between aged SBR and non-aged SBR. --- : Not treated  
 ○ : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated  
 □ : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated  
 △ : 3-Aminopropyltriethoxysialane treated

matrix 사이에 현저한 차이가 있음을 알 수 있었다.

Silane coupling제를 처리하지 않은 (N)것은 심한 dewetting성과 부착성 그리고 vacuole 생성을 볼 수 있으며, 그 반면 silane coupling제를 처리한 C-1, M-1, A-1는 과단면의 wetting성이 양호하게 보이나, vacuole 생성은 볼 수 있었다.

또 C-2, M-2, A-2는 과단면이 물결 모양의 파문과 wetting성이 현저하게 향상됨을 알 수 있었다. 이로 인한 무기충전재와 고무 matrix 상호간에 wetting성의 양호함과 vacuole 생성이 감소됨으로서 보강효과의 특성을 나타내는 물결 모양의 파문과 flow line을 형성하고 있다는 것을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 silane계 coupling agent인 3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 3-aminopropyltriethoxysilane의 양을 변화시키면서, 비활성 충전제인 kaolinite를

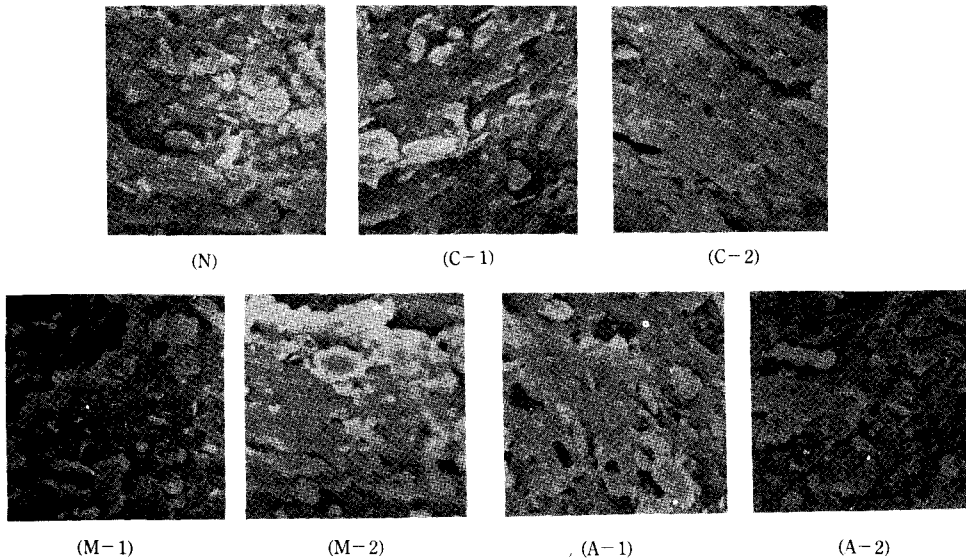


Fig. 12. Comparison of scanning electron micrographs of tensile fractured surfaces. --- : Not treated, C-1, C-2 : 3-Chloropropyltrimethoxysilane treated, M-1, M-2 : 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane treated, A-1, A-2 : 3-Aminopropyltriethoxysialane treated

화학적으로 표면개질화 하였다. SBR에 표면개질화된 kaolinite는 각각 50phr씩 배합하여 무기충전제와 고무 matrix간의 상호작용을 연구한 결과로부터, 점토류 등 무기충전제의 표면처리 또는 화학적인 표면개질화를 통하여, 보강성을 얻을 수 있다는 가능성을 발견하였으며, 다음의 결론을 이끌어 내었다.

1) 미가황고무의 경우 silane coupling제의 양이 증가할수록 가황도 측정에서 torque 값이 증가하였고 Mooney점도는 silane coupling제의 양이 증가할수록 C-series의 경우는 증가하였다가 감소하고, M-series와 A-series의 경우는 증가하는 경향을 나타내었다.

2) 가황고무의 경우 200%, 300%의 modulus는 silane coupling제를 처리하지 않은(N) 것보다 처리한(C-series, M-series, A-series) 것을 배합했을 때 높은 경향을 나타내며, 인장강도는 적게는 10kgf/cm<sup>2</sup>, 최고로는 25kgf/cm<sup>2</sup>로 높게 나타나 무기충전제와 고무 matrix의 상호작용에 의한 보강효과가 있음을 확인하였다. 신장률은 silane coupling제의 양이 증가할수록 낮은 경향을 나타내며, 경도는 2~3도 높았다.

3) 인장 파단면을 관찰한 결과 silane coupling제를 처리하지 않은 것보다 처리한 것이 충전제와 고무의 matrix와의 wetting이 양호하고, vacoule생성이 감소하여 상당한 보강효과가 있음을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- 이교성 편, "복합재료화학", 광화출판사 (1989).
- 여중기; 화학과 공업의 진보, **23**, 583 (1983)
- 김기주, 김종석, 안병국, 서수교, 장영재, 강경호; 한국고무학회지, **24**, 276 (1989).
- 허동섭, 홍철석, 최재운; 한국고무학회지, **20**, 13 (1985).
- 한국고무학회지편, "기초고무기술", 시사출판사 (1985).
- 金子秀男; ホリマの友, **17**, 89 (1980).
- 양지현, 조철윤; 요업학회지, **8**, 87 (1971).
- 水渡英二, 荒川正文, 長谷川博, 古澤米正; 日本ゴム協會誌, **26**, 216 (1953).
- 水渡英二, 荒川正文, 長谷川博, 古澤米正; 日本ゴム協會誌, **30**, 251 (1957).
- W. D. Bascom; *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 327 (1977).
- 권동용, 홍성일, 이용무; 한국고무학회지, **18**, 87 (1983).
- 권동용, 홍성일, 김선호, 이용무, 허동섭; 한국고무학회지, **18**, 135 (1983).
- D. C. Edwards and K. Sato; *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 66 (1982).
- 유종성, 민병권; 한국고무학회지, **25**, 211 (1989).
- S. Gartasegana; *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 722 (1986).
- C. H. Chiang and J. Koenig; *J. Poly. Sci. : Poly. Phys. Ed.*, **20**, 2135 (1982).
- 이상현, 유종선, 백남철; 한국고무학회지, **22**, 204 (1987).
- 高川淳三; 日本ゴム協會誌, **29**, 475 (1956).
- 山下普三; 日本ゴム協會誌, **26**, 804 (1954).