

化學處理 Silica의 SBR에 대한 補强效果에 關한 研究

朴 健 綠 · 柳 綜 善* · 崔 世 永
淸州大學校 化學科, *韓國신발研究所

Study on the Chemical Treatment of Silica for SBR Reinforcement

Gun-Rok Park, Chong-Sun Yoo*, Sei-Young Choi
Department of Chemistry, Chongju University, Chongju, Korea

*Korea Institute of Footwear Technology, R. C. O., P. O. BOX 38, Pusan, Korea

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate reinforced effect between silica treated by coupling agents and rubber matrix under the configuration chemical bonds, and the effect of silica particles coated by organic polymers using aluminum chloride as the catalyst.

In vulcanization characteristics were tested by Curastometer. The M-series vulcanizates were reached to the fastest optimum cure time(t_{90}) and R-series vulcanizates with the same formula had the shorted optimum cure times.

Tensile characteristics measuring with a tensile tester revealed that the M-series vulcanizate was the best in the physical properties, such as tensile strength. In 100% modulus, however, the S-series vulcanizates appeared to be better than the other vulcanizates. Also, hardness showed the following order: S-series>R-series>M-series with the order of elongation R-series>M-series>S-series.

In SEM test, shapes of chemical treated silicas were observed. The dispersion of filler in the SBR composite appeared uniformly.

In RDS test for the dynamic characteristics, G' indicates that S-3 shows the highest value with the next order M-3>R-3, and the order of damping values are as followe: S-3>M-3>R-3.

I. 緒 論

Carbon black이나 white carbon과 같은 補强性 充填劑는 고무에 配合되어 고무의 容積을 增大시켜 주거나 加黃고무의 物理的 性質을 向上시켜 준다. Carbon black은 天然 및 合成고무의 補强劑로서 매우 優秀하나, 白色이나 着色 고무에는 使用할 수 없기 때문에 carbon black과 類似的한 補强성을 지닌 白色

補强性 充填劑가 要望되어 美國에서 Hisil(含水硅酸)이 開發되어 廣範圍하게 利用되어 왔다.^{1,2)} 그러나, white carbon과 같은 無機質 充填劑는 carbon black에 비해 補强力이 顯著히 떨어지기 때문에 이들의 補强力을 向上시키기 위하여 充填劑 表面에 物理化學的인 處理를 하여 補强성을 向上시켜 왔다.^{3,4)} 그 중에서도 silica는 白色 補强性 充填劑로서 carbon black 다음으로 優秀한 補强力을 나타내고 있으나 充填劑 配合

量에 따른 殘留應力이나 粘度上昇, 그리고 動的發熱性 등의 問題가 있으며, 促進劑의 種類 및 量, 水分의 含有가 顯著한 物性次異와 加黃速度에 큰 影響을 주는 등 加工性에도 問題가 되고 있다.^{5,6)} 이러한 問題들을 解決하기 위하여 SBR, NBR, EPDM 등의 合成고무와 carbon black, silica, kaolin 등의 充填劑와의 補强性에 關한 研究에 있어서 充填劑와 彈性體 matrix와의 相互作用을 充填劑 및 生成된 polymer gel의 體積效果를 利用한 膨潤度 測定에서 얻은 結果와 物理的인 面에 대해서는 상당히 많은 研究가 되었으나,^{7~10)} 表面處理된 silica와 合成고무(SBR)와의 相互作用 및 補强效果에 關한 研究는 극히 드물다.

한편, 고무 充填劑 分野에서 1970年代의 石油波動以後 石油를 原料로 한 carbon black을 代身하여 silica와 CaCO₃ 등의 無機充填劑가 使用되고 있으나 이들의 補强效果가 顯著히 떨어지므로 反應성이 큰 silane coupling劑의 作用基를 導入시켜 고무의 補强性을 向上시키는 研究가 發表되고 있으며 특히, siliceous 表面은 아주 좋은 補强性을 일으키는 親水性 作用을 한다고 報告되고 있다.^{11~15)} M.P. Wagner의 研究에 依하면 silane coupling劑의 作用基를 利用하여 silica를 改質시키고 SBR에 充填하였을 때 物理的인 物性이나 heat build-up 등이 아주 優秀하게 改善되었다고 하였다.¹⁶⁾ 또한, silica表面에 polybutadiene을 graft하거나 telechelic polybutadiene으로 化學處理하여 補强效果를 높이는 등의 研究로 silica의 問題點을 解決하려 하고 있다.^{17,18)} 近年에 行하여진 J. Hutchinson의 研究에서는 carbonylated polybutadiene coated CaCO₃ 充填劑를 合成고무에 加黃시켜 架橋할 수 있다고 報告하였으며, H. Konishi와 S. Yamashita 등의 研究에서는 觸媒 AlCl₃를 使用하여 1, 2-polybutadiene으로 CaCO₃ 粒子들을 coating한 改質 CaCO₃ 表面과 rubber polymer 사이에 黃에 依한 架橋가 發生한다고 하였다. 따라서, 物理的인 物性도 크게 向上시킬 수 있고, 이와 같은 方法은 carbonium ion 形態의 有機 polymer에도 便利한 改質 技術이라고 發

表한 바 있다.^{19~21)}

本 研究에서는 첫째, silane coupling劑로서 γ -mercaptopropyltrimethoxy silane을 使用하여, silica 表面의 酸性水酸基(-OH)에 反應성이 큰 silane coupling劑의 作用基를 導入하여 室溫의 메탄올溶液 中에서 反應시켜 silica의 表面에 silane coupling劑를 表面吸着 시켰다. 둘째, silica 表面의 酸性水酸基(-OH)에 Friedel-Crafts 反應으로 觸媒反應을 하는 AlCl₃를 利用하여 1, 2-polybutadiene을 톨루엔溶液 中에서 固定化 시켰다. 이러한 方法으로 表面處理한 silica들을 SBR에 配合하여 그 補强效果를 比較檢討 하였다.

II. 實 驗

1. 實驗材料 및 試藥

- 1) SBR(styrene butadiene rubber) : 韓國合成고무(株), KOSYN 1502, 結合 styrene : 23.5wt %
- 2) 市販 silica(unmodified silica) : 韓佛化學(株), Zeosil-155
- 3) RB(1,2-polybutadiene) : Japan Synthetic Rubber社(日), JSR RB820
- 4) MPS(γ -mercaptopropyltrimethoxy silane) : 신에쓰化學(日)
- 5) TBBS(N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide) : Am. Cynamid社(美)
- 6) Stearic acid : 千光油脂(株), Zinc oxide : 國際化成(株)
- 7) DEG(diethylene glycol) : 加黃遲延防止劑
- 8) Sulfur : 고무用 1種
- 9) 其他 試藥類 : 觸媒 AlCl₃, methylene chloride, toluene, methanol 등은 市販 特級試藥을 精製하여 使用.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1 Silica의 MPS 處理

Silane coupling劑인 MPS 15ml를 메탄올 500ml에投入하여 1hr동안 加水分解 시킨 後, 乾燥된 silica 100g을 少量씩 攪拌하면서 넣은 다음 室溫에서 1hr 동안 silica 表面에 加水分解된 silane을 表面吸着 시켰다. 이 混合物의 液狀成分을 反應物의 윗면으로부터 걸른 後, 젖은 silica를 室溫에서 24hr동안 熟性시킨 다음 110°C dry oven에서 24hr동안 乾燥하고, 眞空 오븐에서 24hr동안 乾燥하였다.

2.2 Silica의 RB 處理

Friedel-Crafts 反應으로 觸媒作用을 하는 $AlCl_3$ 에 불활성의 methylene chloride 500ml 溶液중에 乾燥된 silica 100g과 精製된 觸媒 $AlCl_3$ 0.13g 및 RB 15g을 各各 投入한 後, 室溫에서 2hr동안 攪拌하여 分散을 良好하게 한다. 이 溶液을 걸른 後 窒素분위기 下의 60°C 톨루엔溶液 700ml중에 混合物를 넣고 攪拌하여 silica에 RB를 固定시킨 다음, 濾過하여 메탄올 溶液 700ml중에서 長時間 동안 세척한다. 이 化學處理 silica를 걸른 後 dry oven에서 110°C/24hr동안 乾燥하고, 眞空오븐에서 24hr동안 乾燥하였다.

2.3 配合表

本 實驗에서 適用한 고무配合은 Table 1과 같이

Table 1. Recipe for SBR compounds

Recipe No. Material	(unit : phr)												
	U-0	M-1	M-2	M-3	M-4	S-1	S-2	S-3	S-4	R-1	R-2	R-3	R-4
SBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DEG	-	0.5	1	2	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Unmodified SiO_2	-	5	10	20	40	-	-	-	-	-	-	-	-
15% RB-silica	-	-	-	-	-	5	10	20	40	-	-	-	-
15% MPS-Silica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10	20	40
Sulfur	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
TBBS*	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25

*TBBS (N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide)

配合하였다.^{22,23)}

2.4 混練

混練은 지름 203.2mm, 길이 406.4mm, 回轉比 1:1.14의 open mill을 使用하여 混練하였다. 로울러의 間隔을 1.4mm로 하고 溫度를 $40 \pm 5^\circ C$ 로 하여 고무와 酸化亞鉛을 넣은 다음 스테아르酸, 充填劑를 各各 넣고 混練하고 나서 黃과 促進劑 順으로 配合하였다. 全體 配合에 所要된 時間은 15分으로 統一하였다. 이렇게 하여 얻어진 未加黃 고무를 Curastometer의 加黃特性 測定 試料로 使用하여 Curastometer에서 測定한 適定加黃 時間에 따라 電氣加熱式 프레스에서 3호형 試驗片 및 RDS用 試驗片을 加黃하였다.

2.5 Curastometer에 依한 加黃特性 分析

本 研究에서의 加黃試驗은 Zwick社 製의 Curastometer를 使用하였다. 먼저 디스크의 溫度를 試驗溫度까지 올리고 recorder의 펜을 차아트의 제로 torque線에 맞춘 後 上部 다이스를 열고 未加黃고무 試料를 디스크 위에 놓은 다음 2秒 以內에 上部 다이스를 닫고 디스크의 振動이 始作되도록 하였다. 試驗溫度는 $160^\circ C$ 로 하고, 振幅角度 1° 로 하여 時間에 따른 maximum torque(Mmax), minimum torque (Mmin), optimum cure time(t_{90})을 求하였다.

2.6 加黃고무의 物理試驗²⁴⁾

硬度試驗은 스프링식(Shore A) 硬度計로 測定하였으며, 引張試驗은 3호형 試驗片으로 引張速度 500 ± 25mm/min으로 하고 표선 거리 20mm로 하여 引張試驗機로 引張強度, 100%, 300% 引張應力 및 伸張率을 測定하였다.

2.7 Scanning electron spectroscopy(SEM)

本 研究에서는 化學處理 silica들의 形狀을 SEM으로 觀察하고, 加黃고무를 液體窒素(-196°C)에 凍結하여 破斷한 後, 그 破斷面에서 充填劑의 分散狀態를 觀察하였다.

2.8 Rheometrics dynamic spectroscopy(RDS)

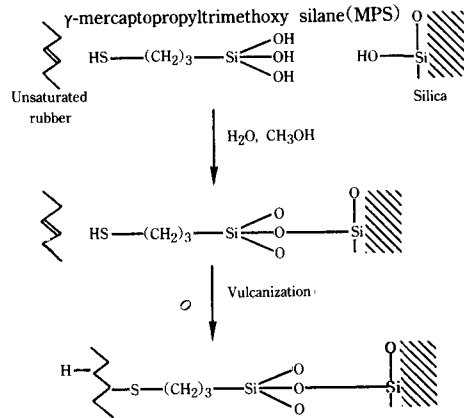
에 依한 動的粘彈性 試驗

本 研究에서는 Rheometrics社의 RDS-7700을 使用하였다. 動的性質 試驗은 加黃고무의 試驗片을 試料대에 裝着시킨 後 strain 1%, frequency를 1Hz로 하고 試驗溫度 範圍를 20°C에서 100°C로 하여 動的性質인 彈性 modulus(G') 및 damping(tan δ)의 값을 測定하였다.

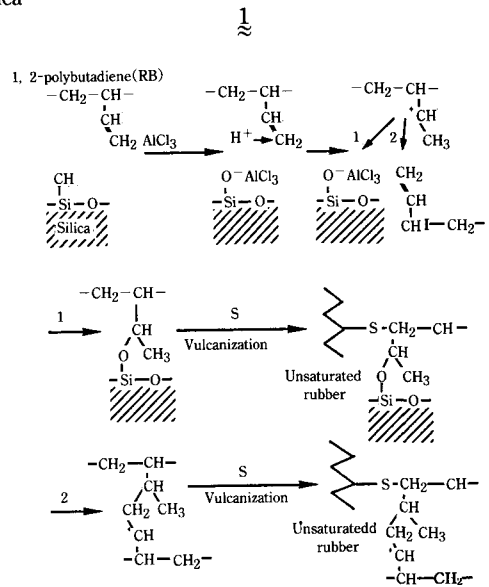
III. 結果 및 考察

1. 加黃特性

室溫의 메탄올 溶液 中에서 silica는 silane coupling劑와 加水分解에 依한 結合을 하게 되며, 反應성을 띄게 된 MPS處理 silica(以下 MPS-silica이라 함)의 表面은 고무彈性體와 1과 같이 反應을 하게 된다. 이와같이 加水分解에 依해 結合된 MPS-silica는 加黃에 依해서 SBR의 二重 結合에 反應하여 水素 라디칼에 依한 -SH基의 脫水素 反應으로 架橋가 이루어진다. 또한, 高溫의 톨루엔溶液 中에서 觸媒 AlCl₃의 反應으로 RB를 silica 表面에 固定化시킨 RB處理 silica(以下 RB-silica이라 함)는 고무彈性體와 2와 같이 反應을 한다. Friedel-Crafts 反應으로 觸媒作用을 하는 AlCl₃이 silica 表面의 酸性水酸基(-OH)와 反應하여 酸素 陰이온과 proton이 生成된



A typical crosslinking in SBR with 15% MPS-silica



A typical crosslinking in SBR with 15% RB-silica

다. 이 proton이 Markownikoff 法則에 依해 RB의 炭素를 攻擊하여 二重結合에 添加됨으로서 carbocation을 生成한 다음, 이 carbocation이 silica의 酸素 陰이온과 또는 RB에 親核性攻擊을 하여 silica에 pendent를 生成하는 親核性 添加反應을 한다. 이러한 親核性 添加反應으로 結合이된 RB-silica는 SBR과

황에 의한 架橋反應이 進行되었다고 생각된다. 以上과 같은 反應經路로 表面處理가 된 化學處理 silica들과 市販 silica를 SBR에 變量 配合한 後 Curastometer로 測定한 加黃特性을 Fig. 1, 2, 3과 Table 2에 나타내었다. M系列(以下 市販 silica配合 加黃系인 M-1~M-4는 M系列이라 함), S系列(以下 MPS-silica配合 加黃系인 S-1~S-4는 S系列이라 함) 및 R系列(以下 RB-silica配合 加黃系인 R-1~R-4는 R系列이라 함)의 最大 torque값은 S系列이 配合量의 增加에 따라서 R系列과 M系列보다 全體적으로 높은 torque값을 나타내었으며, R系列도 M系列보다 높은 torque값을 나타내고 있다. 이것은 加黃이 進行되는 동안 고무의 架橋密度가 增加하여 硬度, 引張強度, 引張應力이 上昇한다는 것을 意味하며, 最大 torque에서 고무의 架橋密度가 最大인 狀態를 나타낸다. 이와 같이 最大 torque값이 加黃系에 따라 달라 나타나는 것은 고무가 加黃될 때 生成된 有效網目鎖濃度の 差異에 따른다고 생각되며, 最大 torque값이 큰 加黃系는 有效網目鎖濃도가 큰 加黃系라는 事實을 알 수 있다. 한편, S系列과 R系列은 M系列보다 完만한 加黃曲線을 보여주고 있다. Table 2에 나타낸 適定 加黃時間(t_{90})에 있어서 M系列은 silica 配合量의 增加에 따라서 加黃時間이 거의 一定하게 나타내고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 M系列의 silica에 配合된

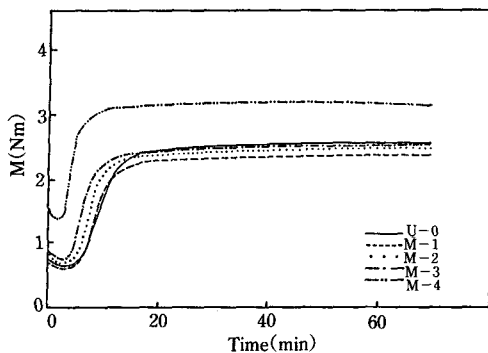


Fig. 1. Comparison of cure curve for unmodified silica filled SBR compounds with cure system. curing temperature, 160°C.

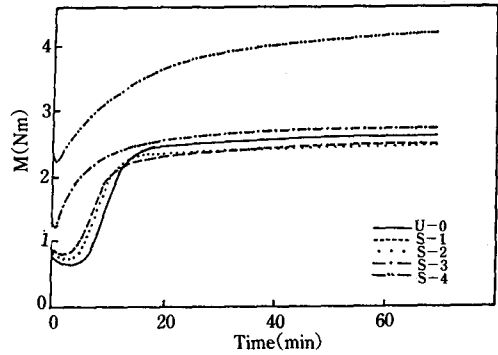


Fig. 2. Comparison of cure curve for 15% MPS-silica filled SBR compounds with cure system. curing temperature, 160°C.

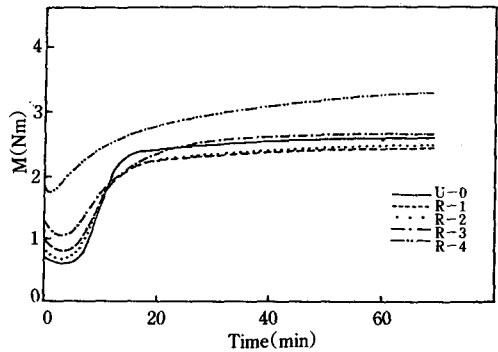


Fig. 3. Comparison of cure curve for 15% RB-silica filled SBR compounds with cure system. curing temperature, 160°C.

加黃遲延防止劑인 DEG의 反應效果 때문이라고 생각된다. 그러나, S系列 및 R系列에서는 配合고무 中の 處理 silica의 增加에 따라 t_{90} 이 急激히 遲延되는 것을 볼 수 있다. 여기에서 MPS-silica를 5phr로 抵配合한 S系列 加黃系의 경우에는 M系列의 加黃系보다 最大 torque값이 크고 t_{90} 이 빠른 傾向을 보여주고 있는데, 이는 反應성이 큰 silane coupling劑가 表面改質 反應에 依해서 活性인 silica가 反應성을 띠면서 고무分子와의 架橋反應이 이루어졌기 때문이다.²⁵⁾ 또한, MPS-silica의 配合量이 20phr 以上の 高配合일수록 t_{90} 이 急激히 遲延되는 것은 促進劑나 架橋劑와 같은 配合物의 種類와 量과 같은 物理的 物性的 影響 때

문에 加黃遲延效果가 나타난다고 생각되며, E. M. Dannenberg는 加黃反應에서 충전제 含量이 增加할 때 加黃이 느려지는 것은 충전제 表面의 酸性인 hydroxyl group의 影響을 받기 때문에 加黃遲延效果가 나타난다고 하였다.¹⁷⁾ R系列의 境遇에는, RB-silica 配合量의 增加에 따라서 M系列과 S系列에 비해 t_{90} 이 遲延되고 있는데, 이는 RB-silica의 增加에 따른

SBR matrix 中에서 黃의 減少에 의해 基因되었다고 보며, 促進劑나 架橋劑와 같은 配合物의 量과 같은 物理的 物性的 影響때문에 加黃이 遲延되는 것이라 생각된다. 그러나, SBR 및 RB의 solubility parameter(SP)는 約 8.4로서 黃이 RB層에서 많이 所費된 原因에 대해서는 아직 分明치 않다.

2. 引張特性

市販 silica配合 SBR 및 化學處理 silica들을 配合한 SBR 加黃系의 機械的 特性을 引張試驗機로 測定한 結果를 Table 3에 나타내었다.

Fig. 4는 引張強度로서, M系列의 引張強度는 20 phr에서 S系列, R系列보다 引張強度가 높게 나타났으며, 그 以上の 高配合에서도 높은 값을 보여주고 있다. S系列도 配合量의 增加에 따라 引張強度가 增加하는 것을 볼 수 있고, 40phr에서 R系列보다 높은 값을 나타내었다. 또한, R系列은 10phr 以下の 低配合에서 M系列과 S系列보다 높은 引張強度 값을 나타내고 있으나, 그 以上の 高配合에서 S系列보다 引張強度 값이 크게 低下되는 것을 볼 수가 있다.

Fig. 5는 100% modulus로서, S系列이 配合量의 增加에 따라 M系列과 R系列보다 높은 引張應力 값을

Table 2. Effect of cure characteristics on SBR compounds

Cure value Recipe No.	Mmin(Nm)	Mmax(Nm)	t_{90} (min)
U-0	0.59	2.49	13'00"
M-1	0.61	2.33	12'30"
M-2	0.70	2.42	11'00"
M-3	0.74	2.38	9'00"
M-4	1.35	3.13	8'30"
S-1	0.71	2.41	12'00"
S-2	0.76	2.39	14'00"
S-3	1.21	2.90	35'00"
S-4	2.12	4.58	50'00"
R-1	0.65	2.31	15'00"
R-2	0.78	2.36	17'00"
R-3	1.09	2.70	25'00"
R-4	1.80	3.19	59'00"

Table 3. Physical properties of vulcanizates

Test Item Recipe No.	Tensile strength (kg/cm ²)	100%Modulus (kg/cm ²)	300%Modulus (kg/cm ²)	Ultimate elongation(%)	Hardness(HS)
U-0	5	4	4	1453	24
M-1	13	6	6	1275	31
M-2	62	9	14	849	38
M-3	131	10	17	1009	45
M-4	143	14	31	864	60
S-1	23	6	9	718	34
S-2	50	11	24	506	41
S-3	93	17	52	445	50
S-4	136	30	95	395	63
R-1	30	8	14	672	34
R-2	67	10	17	835	42
R-3	95	12	24	870	48
R-4	74	15	28	838	60

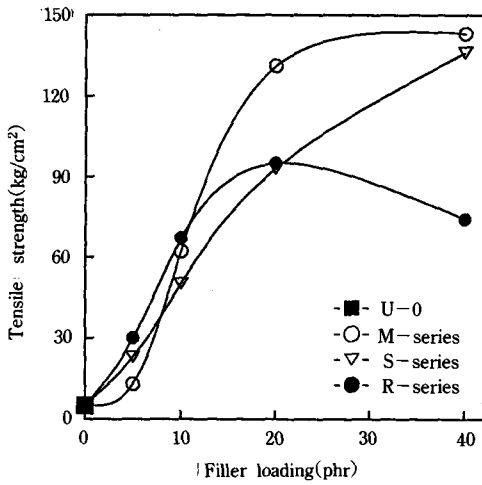


Fig. 4. Tensile strength of SBR sulfur vulcanizates.

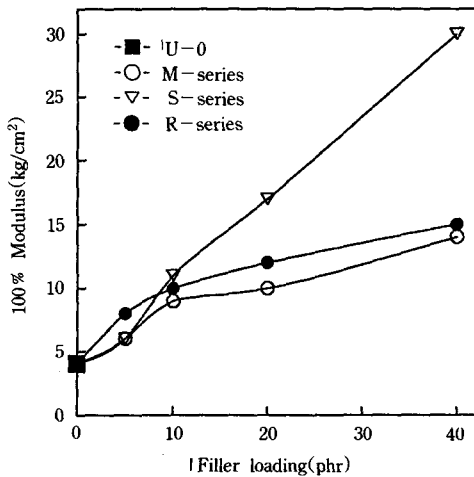


Fig. 5. 100% Modulus of SBR sulfur vulcanizates.

보이고 있으며, R系列도 配合量의 增加에 따른 引張應力 값이 M系列보다 높은 값을 보이고 있으나 40 phr로 配合된 境遇에는 M系列과 그 差異가 적게 나타내었다.

이와 같은 結果로 볼 때, M系列의 引張強度와 引張應力 등의 物理的物性은 向上되었다. 이는 silica에 대한 SBR의 物理吸着과, silica의 表面作用基인 酸性水酸基(-OH)의 水素와 SBR 中の 벤젠 고리가 π電子에 의한 강한 相互作用이 생겼기 때문이라 생

각된다. 後者의 境遇, Diaz-Barrios는 SBR 中の butadiene에 대한 styrene의 mol比가 크기 때문에 silica의 補強效果가 向上된다고 하였다.²⁶⁾ 한편, S系列은 引張強度와 引張應力의 物理的物性이 아주 優秀하였는데, 이는 加黃過程에서의 높은 溫度와 coupling activity의 效果로 볼 수 있으며,^{27,28)} MPS의 作用基(-SH)를 導入함으로써 混和性이 增大되어 SBR 中에서 處理 silica의 分散이 向上되었기 때문이라 생각된다. 또한, R系列의 境遇에도 良好한 補強性を 나타내었다. 이는 silica 表面에 固定화된 RB層과 SBR과의 사이에 黃에 의한 架橋가 形成되어 고무와 充填劑間에 結合이 生成되었기 때문이며,²¹⁾ 고무 매트릭스에 대한 餘分の 變形이 關係되었기 때문이다. 이러한 變形으로 인해서, 고무와 充填劑 사이에 미끄러짐이 發生하여 空間이 생길 境遇에는 고무 매트릭스 部分에 應力이 集中되어 補強에 惡影響을 끼치게 되며, 고무와 充填劑 사이에 結合이 生成되면 應力은 고무 matrix에서 한 方向으로 分散하기 때문에 높은 補強性を 나타낸다고 생각된다.

Fig. 6은 伸張率로서, S系列이 M系列과 R系列보다 아주 낮은 伸張率을 보여주고 있다. 또한, R系列의 伸張率은 5phr의 底配合에서는 M系列, S系列보다

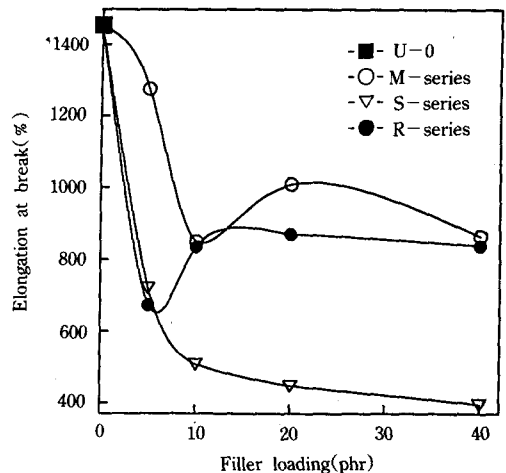


Fig. 6. Elongation at break of SBR sulfur vulcanizates.

낮은 값을 나타내었다. 이보다 高配合인 10phr과 40 phr에서는 M系列과는 差異가 적게 나타나는 것을 보여주고 있으며, S系列보다 높은 伸張率을 나타내었다. 따라서 充填劑 配合量에 따른 伸張率은 M-series>R-series>S-series順으로서, 引張應力이 높을 수록 伸張率은 낮아지는 傾向을 볼 수 있다. 이는 silica와 SBR 사이에 架橋結合이 增大 됨으로써 고무 매트릭스 移動性이 減少하기 때문이라 생각된다.

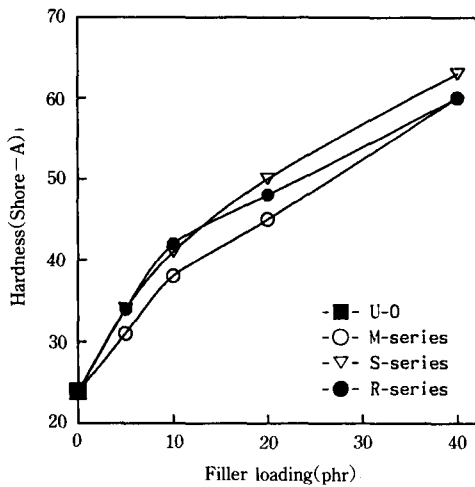


Fig. 7. Hardness of SBR sulfur vulcanizates.

Fig. 7은 硬度로서, S系列과 R系列이 M系列보다 높은 값을 나타내고 있다. 이는 S系列 및 R系列 加黃系가 M系列 加黃系보다 높은 torque값을 나타냈기 때문에 加黃이 進行되는 동안 고무의 架橋密度가 增加 하였으리라 생각된다.

3. SEM

Fig. 8은 化學處理 silica들과 市販 silica의 形狀을 比較하기 위하여 SEM으로 觀察한 것으로서, silica 表面의 酸性水酸基(-OH)에 加水分解에 依해 表面 吸着이 된 MPS-silica의 形狀과, Friedel-Crafts 反應으로 觸媒作用을 하는 $AlCl_3$ 을 利用하여 RB를 silica 表面에 coating한 形狀을 SEM으로 觀察 할 수가 있었다. 또한, 市販 silica의 粒徑보다 化學處理 silica들의 粒徑이 크게 나타나는 것을 볼 수가 있는데, 이는 市販 silica의 本來 粒徑이 $20\mu m$ 이라는 점을 考慮해 보면, 市販 silica나 化學處理 silica들을 고무에 加하면 커다란 凝集 덩어리를 形成할 것이다. 그러나, Fig. 9에서 보는 바와 같이 市販 silica와 化學處理 silica들을 變量 配合한 SBR 加黃系의 分散 狀態에서 silica의 커다란 凝集 덩어리는 觀察되지 않았으며, 모두 均一한 分散狀態를 나타내고 있다. 이는 市販

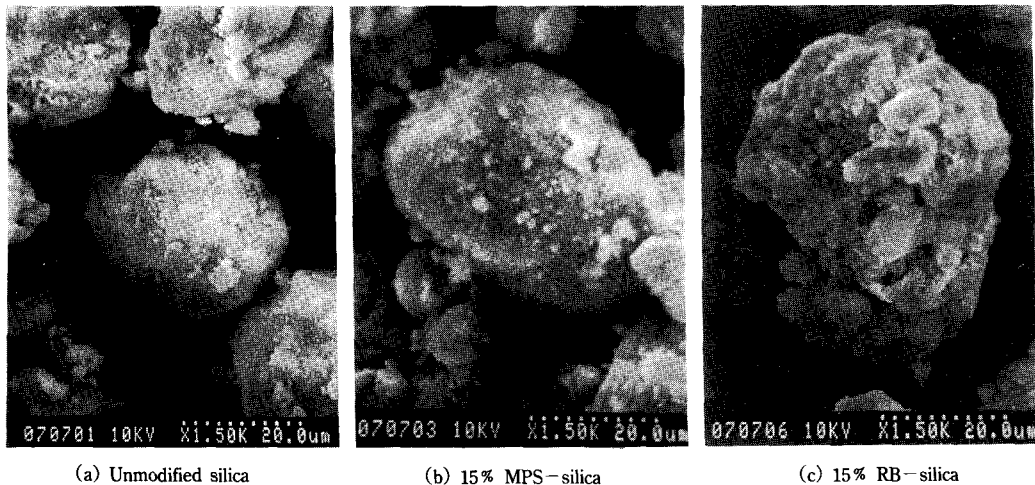


Fig. 8. SEM photographs of silica.

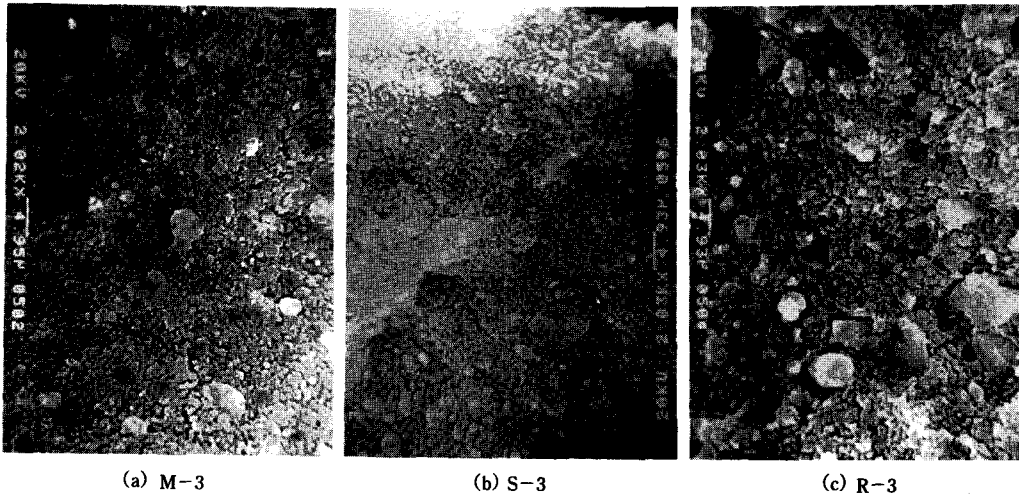


Fig. 9. SEM photographs of silica filled SBR compound.

silica의 높은 比表面的($140-170\text{m}^2/\text{g}$)으로 인한 影響과, silane coupling劑를 使用하여 고무와 充填劑간의 相溶性을 改善 시켰기 때문에 SBR 매트릭스 中에서 MPS-silica의 分散이 均一하게 나타났다고 생각된다.^{17,29)} 또한, RB-silica는 活性인 市販 silica를 RB로 coating하였기 때문에 粒子間的 相互作用이 緩和되어 分散이 均一하게 나타났다고 생각된다.

4. 動的粘彈性

Fig. 10과 Table 3에서 보는 바와 같이 SBR 고무 配合物의 G' 를 比較해 볼 때, 初期의 G' 는 R-3가 가장 크고 그 다음이 S-3>M-3의 順位를 보이고 있으며, 溫度가 100°C 附近까지 增加함에 따른 G' 는 S-3 > M-3 > R-3의 順位를 나타내고 있다. 또한, M-3와 S-3 加黃體의 G' 는 75°C 附近에서 조금씩 減少하는 傾向을 보이고 있으나, R-3 加黃體는 거의 變化하지 않고 一定하게 나타내는 것을 볼 수 있다. 一般적으로 고무의 力學的 充填劑의 配合濃度, 粒子의 形態 및 크기, 比表面積, 粒子表面의 物理化學的 性質, 化學的인 結合, 고무에의 分散 등이 고무의 補強性에 影響을 주는 因子이다. 또한, 補強性 充填劑의 特徵은

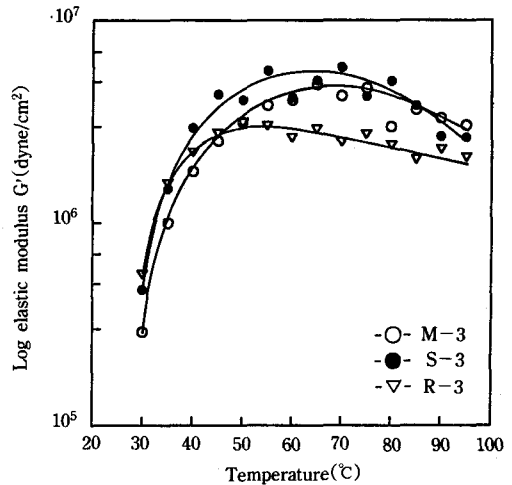


Fig. 10. Log elastic modulus (G') of SBR sulfur vulcanizates.

Table 4. Comparison of elastic modulus(G') and $\tan \delta$ values for silica 20phr filled SBR compounds

Recipe No. Values	M-3	S-3	R-3
$G'_{\text{mas}}(\text{dyne/cm}^3)$	4.865×10^6	5.676×10^6	3.155×10^6
$G'_{\text{mas}}(\text{dyne/cm}^3)$	2.912×10^5	4.686×10^5	5.586×10^5
$\tan \delta_{\text{max}}$	1.292×10^0	1.382×10^0	0.863×10^{-1}
$\tan \delta_{\text{min}}$	0.127×10^{-1}	0.190×10^{-1}	0.125×10^{-1}

充填劑의 表面積과 構造에 따라 區分이 된다. 通商 粒子의 表面積이 넓을수록 機械的物性이 增加하지만, hysteresis 損失이 增大되고 混練中の 溫度相乘과 動的인 條件下에서 使用되는 製品의 溫度上昇이 增大된다.^{30~32)}

SBR 加黃體에서 補強效果가 높은 S-3의 G'가 높은 값을 보이고 있으며, R-3의 G'는 낮은 값을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 充填劑와 고무分子에서 生成되는 bound rubber量에 따른다고 생각되며, bound rubber의 生成量이 많은 고무加黃體는 相對的으로 G'가 높게 나타났다고 본다. 또한 S-3와 M-3 加黃體는 溫度가 增加할 수록 G'가 減少하는 特性을 보여주고 있는데, 이는 S-3, M-3 加黃體가 R-3 加黃體보다 溫度變化에 더욱 敏感하게 反應하는 polysulfide 架橋라는 것을 알 수가 있고, 溫度가 上昇됨에 따라 고무의 分子運動이 活潑해짐으로써 silica와 고무 또는 silica 사이의 弱한 物理的 結合이 破壞되는 現象이라 생각된다.

Fig. 11은 SBR 加黃體에 따른 damping으로, 初期의 damping값은 R-3가 가장 작고 그 다음이 M-3 > S-3의 順位를 보이고 있다. 또한, S-3 加黃體는 60°C 附近에서 damping값이 0.190×10^{-1} 으로 낮아지며, 溫度의 增加에 따라 damping값이 變化하는

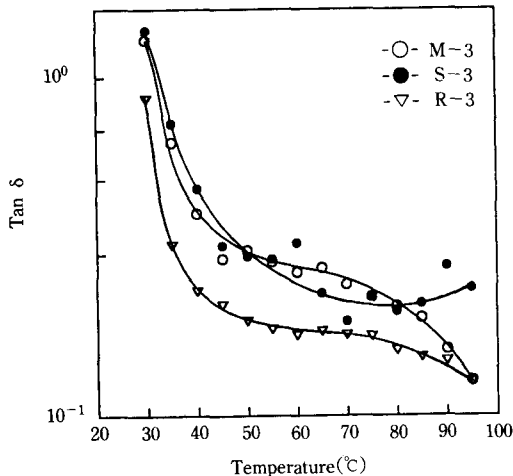


Fig. 11. Tan δ of SBR sulfur vulcanizate.

것을 볼 수 있다. 이는 앞서 記述한 바와 같이 S-3 加黃體는 溫度에 敏感한 反應을 보이기 때문이라 생각된다.

이와 같은 결과를 볼 때, 補強性이 優秀한 S-3 加黃體는 damping값이 높은 反面 R-3 加黃體는 damping값이 낮게 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이것은 MPS-silica의 粒子表面積이 市販 silica에 비해 넓기 때문에 S-3 加黃體의 補強性은 增加하였지만, 고무分子와 充填劑間의 摩擦이 커지고 發熱이 심해져서 hysteresis 損失이 增大되어 S-3 加黃體의 damping이 커졌다고 생각된다. 그러나, RB-silica는 고무와 黃에 衣한 結合을 形成하여 有效網目鎖濃度가 높기 때문에, R-3 加黃體의 bound rubber의 量이 적고 고무分子와 充填劑間의 摩擦力이 減少하여, M-3, S-3 加黃體보다 damping값이 적게 나타내고 G'의 값이 낮아졌다고 생각된다.

IV. 結 論

本 研究에서는 고무彈性體에 대한 無機系充填劑의 補強을 充填劑의 粒子 表面과 고무分子間의 相互作用에 依한 化學的 結合 側面에서 silica 充填에 依한 SBR 고무 加黃體의 補強效果를 向上시킬 目的으로 市販 silica에 MPS로 表面處理하여 얻어진 加黃體와, 市販 silica에 觸媒 $AlCl_3$ 와 RB로 表面處理하여 얻은 加黃體인 化學處理 silica와 市販 silica를 變量 配合한 SBR 加黃系의 加黃特性 및 物理的 物性を 比較檢討 하였다. 또한, 고무加黃體에 대한 充填劑의 分散狀態와 充填劑의 形狀을 SEM을 통해 觀察하였으며, RDS에 依한 動的 特性을 檢討하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Curastometer에 나타난 各 加黃系의 適正加黃時間(t_{90})은 市販 M系列이 가장 빠르게 나타났으며, R系列이 가장 느리게 나타냈다.

2. 引張特性에 있어서의 引張強度는 M系列이 가장 높은 값을 보이고 있으며, 100%引張應力은 S系列이

가장 큰 값을 나타내었다. 또한, 硬度는 S계열>R계열>M系列 順으로 나타났으며, 伸張率에 있어서는 가장 낮은 값을 보이고 있다.

3. SEM으로 表面處理된 化學處理 silica의 形狀을 觀察할 수가 있었으며, 充填劑 配合量에 따른 SBR 加黃體의 分散은 모두 均一하게 나타나는 것을 볼 수 있다.

4. 動的特性에 있어서 G'는 S-3가 가장 큰 값을 나타내고 그 다음이 M-3>R-3의 順으로 나타났으며, damping값은 S-3>M-3>R-3의 順으로 나타내었다.

化學處理 silica 表面과 polymer matrix사이의 相互作用 level이 改善이 되면, 低費用의 white filler는 産業적으로 아주 重要한 役割을 할 것이다. 그러나, silica 表面과 polymer matrix사이의 相互作用 level이 아직까지는 낮게 나타나고 있으므로, 확확적인 改質 方法의 改善은 앞으로도 계속 要求된다.

참 고 문 헌

1. 韓國고무學會編, 基礎고무技術, p110 (1983)
2. Raymond E. Carraher, Polymer Chemistry 2nd., p431 (1988).
3. 水度英二, 荒川正文, 工業化學雜誌, **66**, 11, 1614 (1963)
4. 水度英二, 日本ゴム協會誌, **34**, 441 (1962)
5. 日本ゴム協會編, ゴム技術의 基礎, **34**, 441 (1962)
6. シリカ工業(株)編, 『Nipsil Technical Report, No. 1, 東京 (1984)
7. A. K. Bhowmick and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 960 (1980).
8. P. K. Pal, A. K. Bhowmick and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 23 (1982).
9. S. K. Chakraborty and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 990 (1982).
10. P. K. Pal and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1370 (1982).
11. P. K. Pal, S. N. Chakravarty and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 659 (1983).
12. 松尾唯男, 筧雅典, 池田定, 松木恒隆, 山下晋三, 日本ゴム協會誌, **58**, 240 (1985)
13. 松尾唯男, 筧雅典, 池田定, 松木恒隆, 山下晋三, 日本ゴム協會誌, **58**, 94 (1985)
14. 松尾唯男, 筧雅典, 池田定, 松木恒隆, 山下晋三, 日本ゴム協會誌, **58**, 88 (1985)
15. 兒玉總治, 光石一太, 西勝志, 川崎仁士, 日本ゴム協會誌, **64**, 522 (1991)
16. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
17. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 410 (1975).
18. D. C. Edwards and K. Sato, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 66 (1980).
19. J. Hutchinson, J. D. Birchall, *Elastometrics*, **112/7**, 17 (1980).
20. H. Konishi, T. Taninaka, J. Kiji, Preprint of the 46th Annual Meeting of Rubber Industry, Osaka, **43** (1979).
21. J. Kiji, H. Konishi, T. Taninaka, T. Okano, S. Yamashita, S. Kohjiya, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **111**, 53 (1983).
22. ASTM-D3185 : Evaluation of SBR(Styrene-Butadiene Rubber) Including Mixtures With Oil
23. ASTM-D3185 : Evaluation of SBR(Styrene-Butadiene Rubber) Including Mixtures With Carbon Black or Carbon Black and Oil
24. KS M6518 : 加黃 고무 物理試驗方法
25. 李相鉉, 碩士論文, "Silane coupling제 처리 Glass fiber에 의한 탄성체의 보강효과에 관한 연구" 慶熙大學校, 韓國(1987)
26. A. Diaz-Barrios, E. Paredes, *J. Appl. Polym. Sc.*, **27**, 4387 (1982)
27. 山下晋三, 日本ゴム協會誌, **26**, 804 (1954)

28. 高川淳三, 日本ゴム協會誌, **29**, 475 (1956)
29. A. Voet, J. C. Morawski, J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 342 (1977)
30. L. Mullins, *J. Rubber Reserch*, **16**, 275 (1947)
31. 山下晋山, 榑谷信三, 田村正之, 日本ゴム協會誌, **49**, 518 (1976)
32. A. R. Payne and R.E. Whittacker, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1043 (1972)