

고무물성 향상을 위한 실리카 및 실란 커플링제의 최적배합에 관한 연구

오 세 철 · 고 진 환 · 이 석 · 박 남 국*

(주)금호연구소, *전남대학교 물질화학공학과

The Study of Optimized Compounds Containing Silica and Coupling Agent to Improve the Physical Properties of Rubber Compounds

Sae Chul Oh, Jin Hwan Go, Seag Lee, and *Nam Cook Park

Kumho Research and Development Center, Kwangju, P. O. Box 180, 506-040, Korea

*Department of Material Chemical Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea

ABSTRACT

The physical properties of rubber compounds containing silica and silane coupling agent in order to replace the carbon black and prepare for environmental regulation showed improved dynamic properties(rebound, heat build-up, 60 °C $\tan \delta$), but the abrasion resistance did not improve compared with the compounds containing carbon black. Also, curing retardation because of coherent structure of silica improved by the addition of DEG, but the mixing step change of activators did not so much improve the static and dynamic properties of the compounds containing high synthetic rubber, the status of mixing and dispersion showed that the compounds containing carbon black was much better than the compounds containing silica by TEM investigation.

I. 서 론

카본블랙과 실리카는 고무에 배합되어 고무의 용적을 증대시키거나 가황고무의 물리적성질을 향상시키는 보강성충전체로서 고무산업에 널리 사용되고 있다. 이중 카본블랙은 천연 및 합성고무의 보강재료로서 매우 유용하나 천연가스와 나프타를 원료로하는 석유화학 제품으로서 향후 원유가격 변동에 따른 가격상승 및 석유고갈, 그린 라운드 같은 환경제약요인이 있어

이를 대체할 수 있는 보강성충전체를 개발하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾

한편 실리카는 찢김과 굴신저항, 발열저항 등과 같은 고무물성에 좋은 영향을 나타내므로 1949년 미국에서 함수규산 제품(Hisil)이 발표된 이래 많은 품종이 광범위하게 개발되어 사용되고 있다.^{5,6)} 특히 타이어와 같은 고무제품 경우 심한 굴신과 발열을 받게되면 가교결합파괴와 연쇄 분해반응으로 급격한 초기물성 하락을 초래하는데 이런 현상을 방지하기 위해 실

리카가 사용되고 있다.^{7,8)} 그러나 실리카가 높은 보강성을 발휘하기 위해서는 입자경이 작고 비표면적이 큰 제품을 다량 사용하여야 하나 입자들끼리 응집체를 형성하려는 특성때문에 미가황고무 점도가 상승되어 가공이 곤란하고 분산성이 현저히 감소하는 등의 단점을 갖고 있어 그 사용량이 극히 제한되어 있다.

이와같은 단점들은 실리카표면에 존재하는 실라놀기(Si-OH) 및 수분에 의해 친수성을 띠고있는 실리카입자와 소수성인 고무 매트릭스사이의 낮은 상용성이 원인이며 실리카 표면을 적절한 화학처리에 의해 소수성으로 개질하여 실리카-고무 매트릭스간의 상용성을 크게 개선함으로써 해결될 수 있다.⁹⁻¹¹⁾

일반적으로 실리카표면을 개질하는 방법은 실란 커플링제로 처리하여 분산성을 향상시키고 있지만 커플링제 처리로는 양호한 분산성이 얻어지지 않는 경우나 물리적인 강도가 충분치 않는 경우가 많다.

따라서 실리카를 고분자로 capsule화 또는 그래프트화 시킴으로써 분산성을 향상시키려는 연구가 계속되고 있다.¹²⁻¹⁸⁾ M. P. Wanger에 의하면 실란 커플링제의 작용기를 이용하여 실리카를 개질시키고 SBR에 충전하였을때 물리적인 물성이나 발열특성(Heat build-up) 등이 아주 우수하게 개선되었다는 연구결과를 발표하였다.⁷⁾ 또한 실리카표면에 polybutadiene을 그래프트하거나 telechelic polybutadiene 등으로 화학처리하여 보강효과를 높이는 등 실리카의 문제점을 해결하려고 하고 있다.^{19,20)}

S. Wolff에 의하면 고무의 제반물성을 최적화할 수 있는 카본블랙과 실리카의 배합비율은 6:4, 실리카와 실란 커플링제 사용시 적정비율은 실리카 100 Parts 기준(BET에 의한 표면적 175m²/g) 14~15 Parts 실란커플링제가 최적비율이며 실리카에 가장 유효한 커플링제는 bis(3-triethoxy-silypropyl)tetrasulfane[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃]₂S₄라는 연구결과를 발표하였다.²¹⁻²³⁾

타이어의 주행수명 연장, 연료소모량 감소, 소음 및 진동이 적은 타이어를 제조하기 위하여는 polymer, 보강제 및 유기, 무기첨가제에 대한 연구가 필수적이며 이중 polymer 보강제의 물리, 화학적특성은 가황고무조성물의 energy loss중 내마모도, 반발특성, 발열특성 및 $\tan \delta$ (traction and rolling resistance) 등 동적특성 개선과 밀접한 관계가 있다. 이에 관한 연구는 보강성재료인 실리카 특성변경 및 개질방법에 대하여 연구가 활발히 진행되고 있음은 주지의 사실이나 이와같은 방법에 의한 개질실리카 및 실란 커플링제는 가격이 아주 고가여서 적용에 어려움이 있을 뿐만 아니라 연구결과도 실용화에는 다소 시간이 필요하다. 또한 모든 제품에 가격과괴 전략이 가지화되고 있는 이때 제품의 품질향상 및 원가하락을 위해서는 고가의 제품을 사용하는 것보다는 현실적인 방법으로 최적화를 달성하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 첫째 카본블랙만을 사용한 배합물의 보강물성과 둘째 카본블랙, 실리카, 실란 커플링제, 가교지연방지 및 실리카 배합방법 변경을 사용한 배합물의 보강물성을 상호 비교검토하여 실리카의 최적적용에 대해 연구하였다.

II. 실험

1. 시 료

실리카는 최근 타이어용 보강제로 개발된 한불화학제 Zeosil-175을 카본블랙은 주)럭키회사제 N-234(ASTM기준)제품을 사용하였으며 고무중 합성 고무는 금호석유화학제 SL-599를 천연고무는 Malaysia Felda 회사제 SMR 10을 사용하였다.

한편 실리카의 보강성향상을 위해 사용한 Couling Agent는 독일 Degussa제 Si-69를 실리카의 가황지연현상을 방지하기 위해 호남석유화학제 디에틸렌글리콜(DEG)를 사용하였다.

또한 polymer간 blend성 개선을 위해 용진유화제

40MS를 사용하였으며 그의 활성제는 한일아연화제 ZnO 및 천광유지제 stearic acid를 가황제는 미원상사제 Sulfur를 가황촉진제는 동양화학제 Cure-NS를 사용하였다.

2. 시편제조

본 연구에 이용된 모든 시편은 ASTM D3184-80에 의해 1차 혼련, 2차 혼련 및 3차 혼련으로 나누어 배합하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.6L 밀폐식 혼합기(BR LAB. Banbury mixer, Farrel Co.)를 이용하여 40rpm 속도로 초기온도 85℃, 최종온도 155℃를 유지하였으며 고무, 충전제 및 약품순으로 넣어 4분 45초 동안 혼합하였다. 1차 배합물은 상온에서 24시간 이상 충분히 방치한 후 2차 혼합도 1차 혼합과 동일하게 밀폐식 혼합기를 이용하여 혼합한 후 2차 배합물도 상온에서 24시간 동안 충분히 방치시켰다. 3차 혼합은 밀폐식혼합기에서 2차 배합물과 가황약품을 넣어 100℃에서 1분 40초 동안 균일하게 혼합하여 최종배합물을 제조하였다. 제조된 시편은 수축변화 고무의 탄성구조적인 열적 안정성을 고려하여 상온에서 충분히 방치시켰다.

Table 1. Test recipe for each experiments

Item	Unit : phr						
	A	B	C**	D**	E	F**	G**
S-SBR	←—————			60.0	—————→		
NR	←—————			40.0	—————→		
40MS	←—————			2.0	—————→		
ZnO#S*	←—————			3.0	—————→		
S/A*	←—————			1.5	—————→		
Oil	←—————			11.0	—————→		
Sulfur	←—————			1.9	—————→		
Cure-NS	←—————			1.0	—————→		
CB	52.0	32.0	32.0	32.0	22.0	22.0	22.0
Silica	—	20.0	20.0	20.0	30.0	30.0	30.0
DEG	—	—	—	2.0	—	—	3.0
Si-69	—	3.5	3.5	3.5	5.25	5.25	5.25

* : Indicate the activators

** : Indicate the test recipe for the change of mixing step by activators

CB : Carbon black

S/A : Stearic acid

Si-69 : Coupling agent

DEG : Diethyleneglycol

Cure-NS : Accelerator

최종배합 시편은 레오미터(Rheometer, Monsanto; ODR 2000)를 이용하여 160℃에서 가황특성을 조사하였으며, 무늬점도계(Mooney viscometer, Monsanto; R-100)를 이용하여 125℃에서 공정안정성을 조사하였다. 여러 물성측정을 위한 각 시편은 160℃에서 최종 가교점을 기준으로 적정 가교시간을 선정하였고 압력평판식 전열기(한일종합)를 사용하여 제조하였다. 이때 압력은 단위면적당 500 psi이었다.

본 연구의 실험에 사용한 각 고무배합물의 배합 구성은 Table 1에 나타내었다.

3. 물성측정

3.1 인장특성

노화 전 및 노화 후(105℃, 24hr)의 인장특성은 ASTM D-412에 따라 시편을 제조하여 인장시험기(Instron 6012)를 사용하여 25℃에서 500mm/min의 crosshead속도와 100kgf의 load cell 조건으로 측정하였다.

3.2 발열특성

가황체의 진동피로에 따른 온도상승은 발열시험기(BFG flexometer, Ferry Co.)를 이용하여 ASTM D623-78의 방법으로 측정하였다.

3.3 마모특성

마모시험기(Pico abrasion tester, B Model)를 이용하여 ASTM D2228 방법으로 시편의 무게감소를 측정하였다.

3.4 반발특성

Plunger형 시편을 제조하여 vertical steel ball을 낙하시켜 충돌시 단단한 고무의 충격탄성을 반발탄성시험기(steel ball rebound tester)를 이용하여 ASTM D2632-92 방법으로 측정하였다.

3.5 동적특성

가황고무에 강제적인 변형이나 응력을 반복적으로 가하였을때 나타나는 응답은 동적점탄성시험기(GABO Qualimeter, Eplexor-150)를 이용하여

ASTM D2231-87 방법으로 측정하였다.

3.6 Morphology특성(TEM 관찰)

카본블랙 및 실리카를 함유한 미가황고무를 냉동 상태에서 microtome을 이용하여 얇게 자른 후 단면을 전자현미경(Tokal R&D Center, Japan)을 이용하여 측정하여 분산 및 배합상태를 관찰 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 실리카 및 실란 커플링제 적용에 따른 영향

실리카 및 실란커플링제의 효과를 고찰하기 위하여 카본블랙(이하 CB), CB 및 실리카를 6:4 및 4:6의 비율로 각각 혼합적용(A, B & E)하여 물성을 비교평가하였다. 가황특성, 내마모특성, 반발특성 및 발열특성, $\tan \delta$ 는 Fig. 1-4에 인장특성은 Table 2에 각각 나타내었다.

Fig. 1의 가황특성을 살펴보면 실리카를 적용(B & E)한 경우 최적가황시간이 길어지고 가황속도가 늦어질 뿐만 아니라 최대 토크도 증가하고 있음을 나타내고 있다. 이는 실리카 입자자체의 응집특성 및 흡착특성뿐만 아니라 입자의 응집특성에 의해 형성된 응집체 구조속으로 가황제 및 촉진제가 흡수되거나 또는 입자의 흡착특성에 의해 가황제 및 촉진제가 실리카표면에 흡착되어 가황제 및 촉진제가 배합물의 가황반응에 참여하지 못하기 때문으로 생각된다. 한편 실리카 배합량 증가(B & E)에 의해서는 배합물의 최대 토크만 조금 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 2의 내마모특성은 실리카를 배합(A & B)하면 마모손실량이 약간 증가하지만 실리카 배합량 증가(B & E)에 따라서는 큰 변화를 보이고 있지 않다. 이는 실란커플링제의 보강작용에 의한 것으로 생각되며 S. Wolff의 결과와도 일치하고 있다.²¹⁻²³⁾

Table 2의 인장특성은 실리카 배합량에 따라 상이한 결과를 나타내고 있는데 배합량이 20 phr(A & B)인 경우 인장강도 및 신장율이 증가하고 모듈러스가 약간 감소했으나, 배합량이 30 phr(A & E)인 경우 인장강도 및 신장율은 감소하였으나 모듈러스는 유사하게 나타났다. 이는 가교특성 및 결합고무와 밀접한 관계가 있는 성질로서 실란커플링제가 고무조성물의 기계적강도에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Table 2. Mechanical properties of rubber compounds with silica loading

ITEM	A	B	E
Unaged			
Hardness[J I S]	63	64	68
300% modulus[kgf/cm ²]	113	98	114
Tensile strength[kgf/cm ²]	189	187	146
Elongation at break[kgf/cm ²]	446	507	368
Aged*			
Hardness[JIS]	68	68	73
300% modulus[kgf/cm ²]	139	139	-
Tensile strength[kgf/cm ²]	188	198	135
Elongation at break[kgf/cm ²]	389	411	251

* : Aged at 105°C, 1 day

A : Carbon black only

B : Carbon black/silica(32/20)

E : Carbon black/silica(22/30)

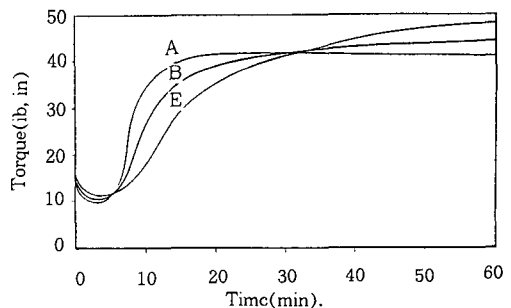


Fig. 1. Rheographs of rubber compounds containing silica, silane coupling agent.

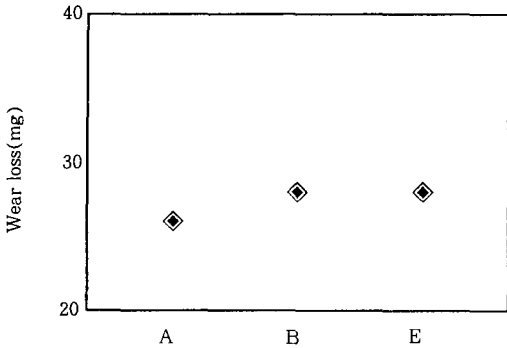


Fig. 2. Abrasion resistance according to silica and coupling agent loading
 A : Carbon Black Only
 B : Silica/Si69(20/3.5)
 E : Silica/Si69(30/5.25)

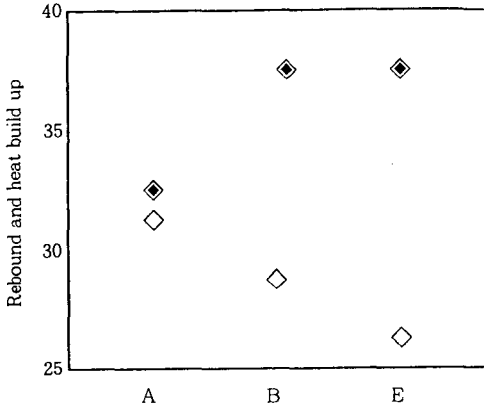


Fig. 3. Rebound and heat build-up according to silica and coupling agent loading
 ◆ : Rebound [%] ◇ : Heat build-up [%]
 A : Carbon black only
 B : Silica/Si-69(20/3.5)
 E : Silical/Si-69(30/5.25)

Fig. 3 & 4의 동적특성은 실리카 배합량이 증가(B & E)할수록 발열특성, 반발특성 및 60°C $\tan \delta$ 가 현저히 개선되고 있음을 보여주고 있는데 이는 실리카, 실란커플링제에 의해 polymer-filler간의 상호작용이 증가하였기 때문으로 생각된다.

2. 가황지연 방지제 적용에 따른 영향

실리카는 흡착성이 커서 촉진제나 황을 흡착하거나 강한 응집력에 의해 형성된 응집체 구조속으로

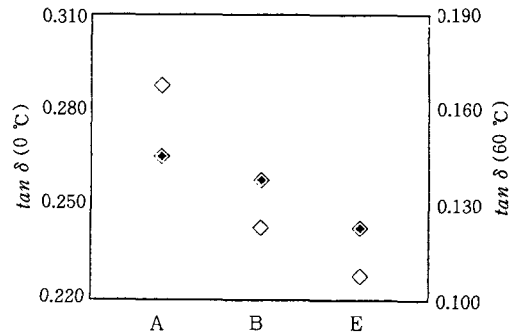


Fig. 4. 0 and 60°C $\tan \delta$ according to silica and silane coupling agent loading
 ◆ : 0°C $\tan \delta$ ◇ : 60°C $\tan \delta$
 A : Carbon black only
 B : Silica/Si-69(20/3.5)
 E : Silical/Si-69(30/5.25)

Table 3. Mechanical properties of rubber compounds with silica loading and DEG

ITEM	C	D	F	G
Unaged				
Hardness[JIS]	64	64	57	65
300% modulus[kgf/cm ²]	99	101	104	99
Tensile strength[kgf/cm ²]	185	189	174	179
Elongation at break[kgf/cm ²]	487	431	456	480
Aged*				
Hardness[JIS]	69	69	72	70
300% modulus[kgf/cm ²]	140	148	150	137
Tensile strength[kgf/cm ²]	175	177	154	166
Elongation at break[kgf/cm ²]	365	353	308	358

* : Aged at 105°C, 1 day

C : Silica 20 phr

D : Silica 20 phr, DEG 2 phr

F : Silica 30 phr

G : Silica 30 phr, DEG 3 phr

흡수되므로 가황전에 글리콜이나 아민류 등과 같은 활성제를 첨가하여 이를 방지하는데 본 연구에서는 DEG(Diethyleneglycol)를 적용(C, D, F & G)하여 각각의 물성을 검토하였다. 가황특성, 내마모특성, 반발탄성 및 발열특성, $\tan \delta$ 는 Fig. 5-8에 인장특성은 Table 3에 각각 나타내었다.

가황지연방지제 적용에 의한 효과를 살펴보면 Fig. 5의 가황특성은 실리카 배합량 증가(20 & 30 phr)에 따라서 최적가황시간이 짧아지고 최대토크 크가 약간 감소하는 것으로 나타났으며, Fig. 6의

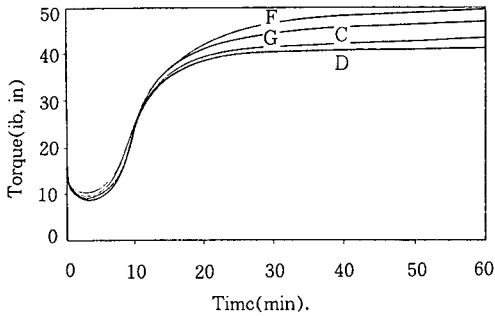


Fig. 5. Rheographs of rubber compounds by DEG.

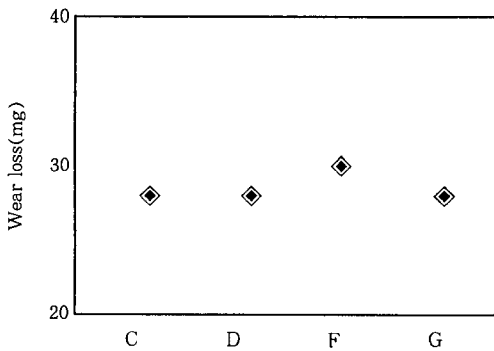


Fig. 6. Abrasion resistance according to silica and coupling agent loading

- C : Silica/Si69/DEG(20/3.5/0)
- D : Silica/Si69/DEG(20/3.5/2)
- F : Silica/Si69/DEG(30/3.25/0)
- G : Silica/Si69/DEG(30/3.25/3)

내마모특성은 가황지연방지제 적용 결과 마모손실량이 개선되었다. 이는 가황지연방지제(DEG)가 가황전에 실리카의 응집구조속으로 흡수되어 가황시 가황제 및 촉진제 손실이 없었기 때문으로 생각되며 최대토크의 증가는 실리카의 배합량에 증가에 의해서, 최적가황시간 개선은 가황지연방지제가 가황반응의 활성화에 기여하였기 때문으로 생각된다.

Table 3의 인장특성은 가황지연방지제 적용에 의해 모듈러스, 인장강도는 특별한 영향이 나타나지 않으나 신장율은 배합량 20 phr(C & D)인 경우는 감소하였고, 배합량 30 phr(F & G) 수준에서는

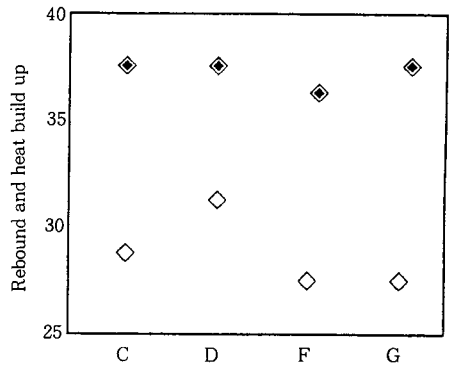


Fig. 7. Rebound and heat build-up according to silica and coupling agent loading

- ◆ : Rebound[%] ◇ : Heat build-up[°C]
- C : Silica/Si69/DEG(20/3.5/0)
- D : Silica/Si69/DEG(20/3.5/2)
- F : Silica/Si69/DEG(30/3.25/0)
- G : Silica/Si69/DEG(30/3.25/3)

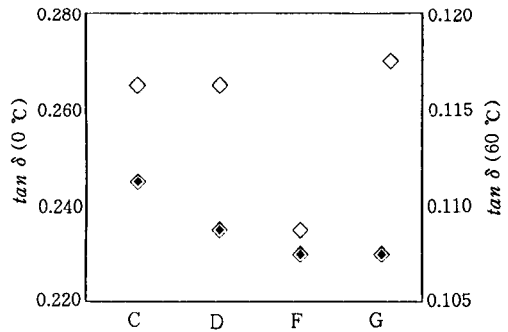


Fig. 8. 0 and 60°C Tan δ according to silica and silane coupling agent loading

- ◆ : 0°C Tan δ ◇ : 60°C Tan δ
- C : Silica/Si69/DEG(20/3.5/0)
- D : Silica/Si69/DEG(20/3.5/2)
- F : Silica/Si69/DEG(30/3.25/0)
- G : Silica/Si69/DEG(30/3.25/3)

증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 7 & 8의 동적특성은 가황지연방지제가 발열특성 및 $\tan \delta(0 \text{ \& } 60^\circ\text{C})$ 에 서로 상반되는 영향을 미치고 있음을 보이고 있다. 배합량 20 phr(C & D) 수준에서는 발열이 증가하고 60°C $\tan \delta$ 는 일정한 반면 0°C $\tan \delta$ 는 감소하였으나, 배합량 30 phr(F & G) 수준에서는 발열 및 0°C $\tan \delta$ 는 일정

하고 60°C $\tan \delta$ 는 증가하는 것으로 나타났다. 이는 활성제류인 DEG가 실리카 배합량에 따라 배합물의 가교반응 활성화에 기여하고 또한 실리카의 입자특성에 의해 형성되는 응집구조속으로의 흡수특성이 서로 상이하기 때문으로 생각된다. 따라서 카본블랙과 실리카를 동시에 적용할 경우 배합량 20-30 phr 수준에서 동적특성의 변곡점이 존재하는 것으로 생각된다.

3. 실리카와 활성제류 배합방법 변경에 따른 영향

고무배합시 사용되는 활성제류는 실리카 표면과 고무와의 결합을 방해한다는 H. L. Hewitt의 연구결과에 따라 활성제류를 실리카와 분리배합(B, C, E & F)하여 그 영향을 고찰하였다.²⁴⁾ 배합고무의 제물성에 대해 가황특성, 내마모특성, 반발탄성 및 발열특성, $\tan \delta$ 를 Fig. 9-12에 인장특성은 Table 4에 각각 나타내었다.

N. L. Hewitt의 가황활성제, 아연화, 스테아르산

Table 4. Mechanical properties of rubber compounds with silica loading and mixing step change

ITEM	C	D	F	G
Unaged				
Hardness[JIS]	64	64	68	67
300% modulus[kgf/cm ²]	98	99	114	104
Tensile strength[kgf/cm ²]	197	185	146	174
Elongation at break[kgf/cm ²]	507	487	368	456
Aged*				
Hardness[JIS]	68	69	73	72
300% modulus[kgf/cm ²]	139	140	-	150
Tensile strength[kgf/cm ²]	198	175	135	154
Elongation at break[kgf/cm ²]	411	365	251	308

* : Aged at 105°C, 1 day
 C : Silica 20 phr
 D : Silica 20 phr, mixing step change by activator
 F : Silica 30 phr
 G : Silica 30 phr, mixing step change by activator

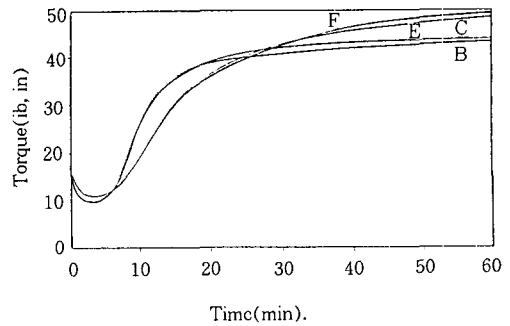


Fig. 9. Rheographs of rubber compounds by mixing step change of activators.

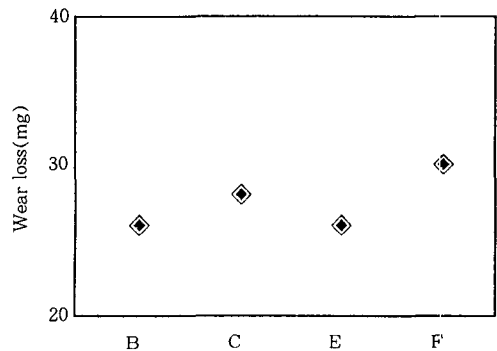


Fig. 10. Abrasion resistance according to silica and coupling agent loading.

B : Silica 20 phr, same mixing
 C : Silica 20 phr, separate mixing
 E : Silica 30 phr, Same mixing
 F : Silica 30 phr, separate mixing

및 글리콜과의 상호작용 연구결과에 의하면 실리카와 상기 활성제류를 함께 배합하면 적용시 활성제류가 실리카 표면에 부착되거나 가황촉진제의 활성도역할을 부분적으로 억제하거나 실리카 표면에 barrier를 형성시켜 효과적인 polymer-filler간 상호작용을 억제하여 고무조성물의 제반물성을 하락시킨다고 하였다.

활성제류 배합방법 변경에 따른 실험결과 Fig. 9의 가황특성은 실리카 배합의 각 수준(20 & 30 phr)에서 가황속도가 느리고 최적가황시간이 길어지며 최대 토크가 조금 증가하였으나, Fig. 10의 내마모특성은 활성제류 배합방법 변경에 따라 마모손실량이 높

게 증가하고 있는 것을 나타내고 있다.

Table 4의 인장특성은 실리카 배합량 20 phr(B & C) 수준에서는 인장강도 및 신장율은 감소하고 모듈러스는 일정하였으나, 배합량 30 PHR(E & F) 수준에서는 모듈러스가 감소하고 인장강도 및 신장율은 증가하고 있음을 나타냈다.

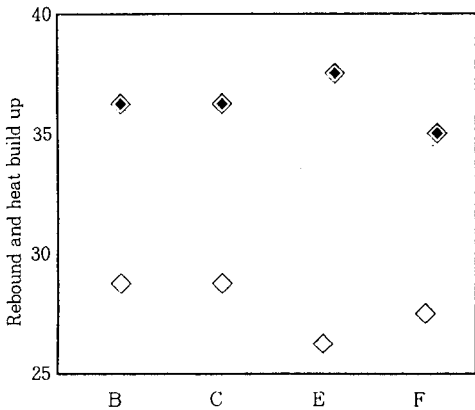


Fig. 11. Rebound and heat build-up according to silica and coupling agent loading.

- ◆ : Rebound [%] ◇ : Heat build-up [°C]
- B : Silica 20 phr, same mixing
- C : Silica 20 phr, separate mixing
- E : Silica 30 phr, Same mixing
- F : Silica 30 phr, separate mixing

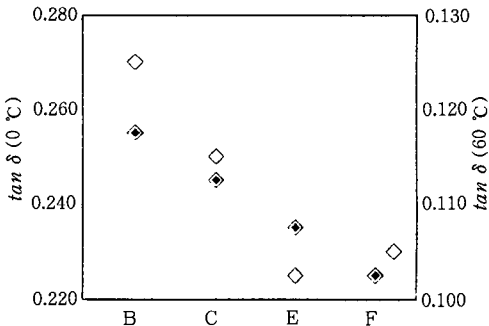


Fig. 12. 0 and 60°C tan δ according to silica and silane coupling agent loading.

- ◆ : 0°C tan δ ◇ : 60°C tan δ
- B : Silica 20 phr, same mixing
- C : Silica 20 phr, separate mixing
- E : Silica 30 phr, Same mixing
- F : Silica 30 phr, separate mixing

Fig. 11 & 12의 동적특성을 살펴보면 실리카 배합량 20 phr(B & C) 수준에서는 발열특성 및 반발탄성은 비슷하나 0 & 60°C tan δ 가 감소하고 있으며, 배합량 30 phr(E & F) 수준에서는 발열특성이 증가하고 반발탄성 및 0°C tan δ 가 감소하는 것으로 나타났다.

이와같이 활성제류 분리배합에 의해 인장특성 및 동적특성이 서로 상반된 결과를 나타내는 것은 카본블랙과 실리카의 혼합비율이 최적비율을 초과했거나 본 실험과 같이 합성고무가 많이 사용되는 고무조성물에서는 활성제류의 분리배합이 인장특성 및 동적특성에 역효과를 미치기 때문으로 생각된다.

4. 카본블랙 및 실리카의 분산상태

카본블랙 및 실리카를 함유한 고무배합물의 분산상태를 관찰하기 위하여 미가황고무를 냉동상태에서 microtome을 이용하여 얇게 자른 다음 이 시편을 전자현미경을 이용하여 분산 및 배합상태를 Fig. 13, 14 및 15에 각각 나타내었다. 분산 및 배

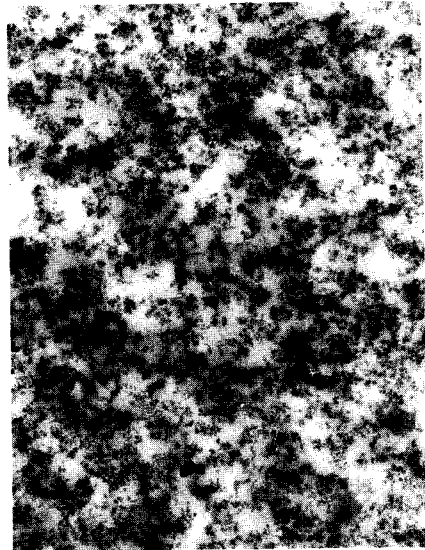


Fig. 13. Dispersion state of carbon black only(x 30,000)

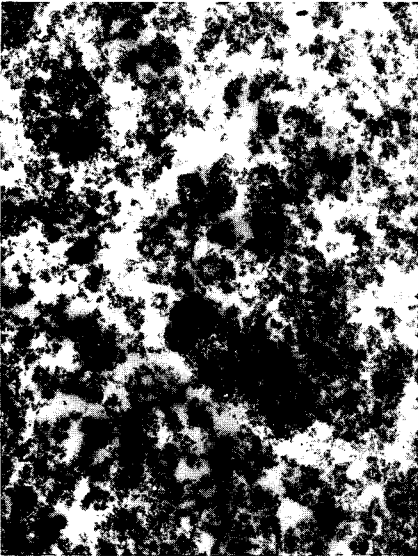


Fig. 14. Dispersion state of silica loading 20 phr (x30,000)

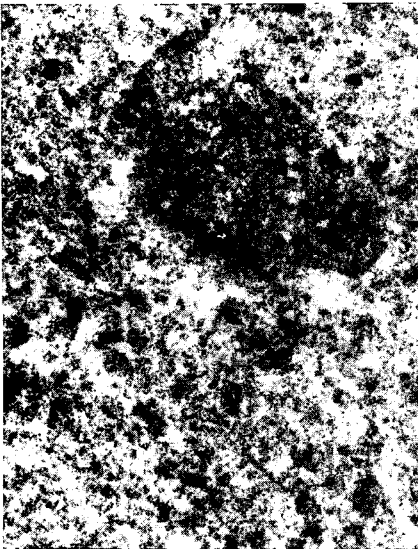


Fig. 15. Dispersion state of silica loading 30 phr (x30,000)

합상태는 카본블랙이 가장 좋은 상태를 나타냈으며 실리카는 배합량이 증가할수록 부분적으로 응집되는 것이 관측되었다. 이는 실리카입자 자체의 강한 응집특성때문에 배합시 응집구조를 형성하였기 때

문으로 판단되며, 분산상태 비교시 카본블랙이 실리카보다 우수한 것은 polymer와의 친화성 및 응집특성이 약하기 때문으로 생각된다.

IV. 결 론

고무조성물의 내인렬성, 굴신저항 및 발열특성이 우수한 실리카를 카본블랙, 실란 커플링제 및 가황 지연방지제 등을 적용하여 가황특성, 인장특성, 내마모특성 및 동적특성 등에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 실리카적용에 의해 동적특성중 발열특성, 반발특성 및 60°C $\tan \delta$ 가 현저히 개선되었으나 최적가황시간이 길어지고 최대토크가 증가하며 내마모도 및 0°C $\tan \delta$ 값이 하락하였다. 또한 실리카 함유 고무조성물의 물성을 비교평가한 결과 카본블랙과 실리카의 적정배합 비율은 6:4 정도로 판단되었다.

2) 가황지연방지제(DEG)적용 결과 실리카 함유 조성물은 최적가황시간이 짧아지고 최대 토크가 약간 감소하였으며, 실리카 배합량 증가에 따른 신장율, 발열특성, 0 & 60°C $\tan \delta$ 를 비교한 결과 가교지연방지제가 실리카 배합물의 가교반응 활성화 및 실리카 입자특성에 의한 응집구조 영향을 방지하는 것으로 나타났으며, 카본블랙과 실리카 함유 조성물의 물성변곡점이 배합량 20-30 phr 범위에서 나타났다.

3) 합성고무가 많이 사용되는 고무조성물의 황성제 분리배합 효과는 가황시 가황제의 활성화가 활발하지 못하여 인장특성(모듈러스, 인장강도 및 신장율) 및 동적특성(발열특성, 반발특성 및 $\tan \delta$)에 역효과를 미치는 것으로 나타났다.

4) 고무조성물의 분산 및 배합상태는 카본블랙이 가장 우수하였으며 실리카는 배합량이 증가할수록 분산 및 배합상태가 양호하지 못하였다. 이는 카본블랙의 경우 실리카 보다 polymer와의 친화성이 우

수할 뿐만 아니라 입자특성에 의한 응집특성도 약하기 때문에 생각된다.

참 고 문 헌

1. 藤本邦彦, 西 敏夫, 日本고무協會誌, **43**, 465 (1970).
2. 藤本邦彦, 石田哲彦, 粕谷辰男, 日本고무協會誌, **43**, 899 (1970).
3. N. C. Paik, W. D. Su, J. Korean Inst. Rubber Ind., **13**, 2 (1978).
4. S. Kaufman, W. P. Slichter, D. D. Davis, J. Polym. Sci., **9**, 829 (1971).
5. 韓國고무學會, 基礎고무技術, p127 (1983).
6. Raymond E. Carraher, Polymer Chemistry 2nd., p431 (1988).
7. M. P. Wanger, Rubber Chem. Technol., **49**, 703 (1976).
8. W. J. Van Ooij, Rubber Chem. Technol., **52**, 605 (1984).
9. M. Zaborski, L. Slusarski and A. Vidal, Inter. Polym. Sci., **20**, T/99 (1993).
10. Y. Shiroki, Inter. Polym. Sci., **20**, 6, T/12 (1993).
11. 韓國고무學會, 고무學會誌 第29卷, 第1號, p18 (1994).
12. A. K. Bhowmick and S. K. De, Rubber Chem. Technol., **53**, 960 (1980).
13. P. K. Pal, A. K. Bhowmick and S. K. De, Rubber Chem. Technol., **55**, 23 (1982).
14. S. K. Chakraborty and S. K. De, Rubber Chem. Technol., **55**, 990 (1982).
15. P. K. Pal and S. K. De, Rubber Chem. Technol., **55**, 1370 (1982).
16. K. Nollen et al, Angew. Makromol. Chem., **6**, 686 (1984).
17. K. Nagai, T. Ohishi et al, J. Appl. Polym. Sci., **38**, 2138 (1989).
18. K. Furusawa, Y. Kimura, T. Tagawa, J. Colloid Interface Sci., **109**, 69 (1986).
19. E. M. Dannenberg, Rubber Chem. Technol., **48**, 410 (1975).
20. D. C. Edwards and K. Sato, Rubber Chem. Technol., **53**, 66 (1980).
21. S. Wolff, R. Panenka, E. H. Tan, Inter. Conference of Rubber and Rubber Like Materials, Jamshedpur, Nov. 6-8 (1989).
22. S. Wolff, U. Gort, Inter. Rubber Conference, Essen, Germany, June 24-27 (1991).
23. S. Wolff, "Theoretical and Practical Aspects of Si-69 Application in Tires", Degussa Product Application in the Rubber Industry p2148.
24. N. L. Hewitt, Rubber World, Sep., 24 (1992).