



에 의해 합체화된 경우 이차 응집체가 형성된다. 결합력이 아주 약하기 때문에 실리카가 고무에 혼입될때 파괴되어 일차 응집체로 된다.<sup>6)</sup>

### 3. 실리카구조

실리카 일차 입자가 결합하여 응집체를 형성하는 것에 의해 입체적인 공극(세공)이 형성하는데 이것을 실리카구조(silica structure)라 한다.(Fig. 2)

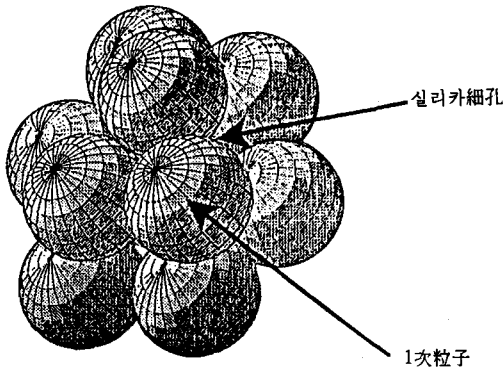


Fig. 2. 에너지수준 E1에 의한 실리카 일차입자의 구상모델

Table 1에 실리카 세공형태에 의한 구분을 나타내었다. 세공경이 2nm이하의 micro pore는 세공경이 아주 작아 폴리머분자가 세공내부에 침투하는것이 어려

Table 1. 실리카 세공형태

세공형태 (구조)	정 의	적 경
Micro pore	실리카 표면에 흡착하는 Na <sup>+</sup> 가 H <sup>+</sup> 에 의해 치환된 세공	< 2nm
Meso pore	일차 응집체에 의해 형성되는 작은세공	2~20nm
Macro Pore- I	일차 응집체에 의해 형성되는 큰 세공	20~60nm
Macro Pore- II	이차 응집체에 의해 형성되는 세공	> 60nm

위 고무보강성에 대해서는 의미가 없다. 세공경이 2~20nm의 meso pore 및 20~60nm의 macro pore세공경은 일차 응집체중 가장 많이 분포하며 폴리머간 상호작용도 강하여 고무보강성에 대해 특히 중요하다.

### 3.1 실리카의 구상모델

실리카 일차 입자를 구상모델화 하면 일차 입자가 실리카 비표면적 및 세공경분포에 관여하는 정도가 얻어진다. 일차 입자가 응집체를 형성할때 중심 실리카 입자에 대해 주변 실리카입자가 가장 밀집되게 배위한 상태(E1)가 에너지적으로 가장 안정하다.<sup>7)</sup>(Fig. 3) 세공경 경우 일차 입자가 작아짐에 따라 실리카 비표면적이 크게 되어 결국 세공경은 작게되는 방향으로 이동된다. 따라서 동일한 일차 입자경에도 불구하고 응집에너지가 증가하면(E2F3) 일차 입자의 입체배위가 변하여 세공경은 크게 된다.(Fig. 4, Table 2)

### 3.2 수은 Porosimeter에 의한 실리카 세공경 분포 측정

Fig. 5는 동일한 응집에너지를 갖고 비표면적(CTAB)이 120, 172, 230m<sup>2</sup>/g으로 상이한 실리카에 대해 수은 porosimeter로 측정된 세공경분포를 나

Table 2. 응집에너지와 세공경의 관계

E1	E2	E3
Tetragon	Hexagon	Tetragon Hexagon
$d = (3s/4)^{1/2}$	$d = r - 2r$	$d = 2r - 4r$ $d = 2r - 4r$ $d = 6r - 12r$
s : 세공Side길이	r : 일차 입자의 입자경	d : 세공경

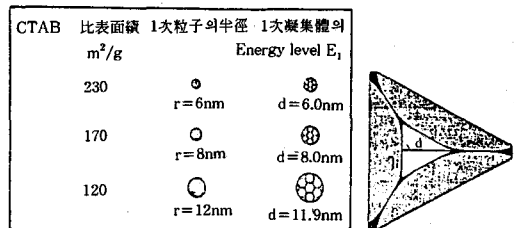


Fig. 3. 에너지수준 E1에 대한 실리카 일차 응집체 모델

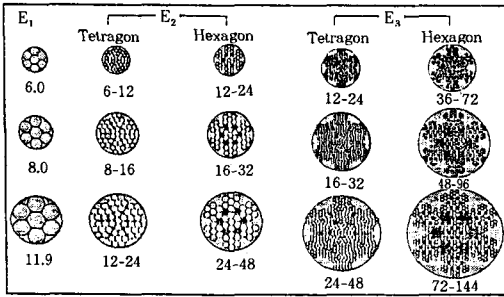


Fig. 4. 고에너지수준에 대한 실리카 일차 응집체 모델 (세공경 nm)

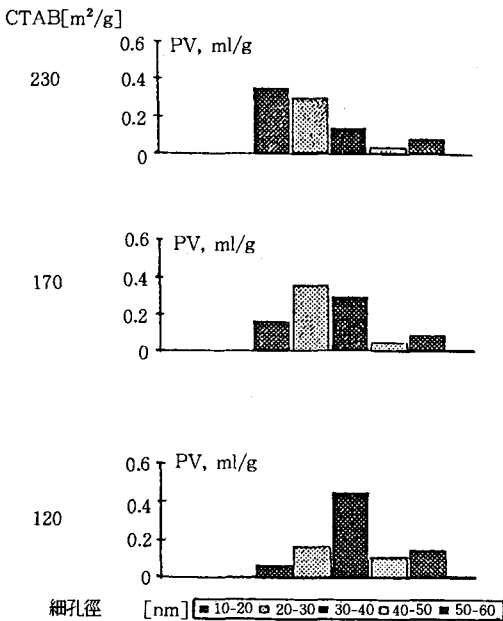


Fig. 5. 세공경분포가 비표면적에 미치는 영향 (동일 응집에너지)

타내었다. CTAB증가에 의해서 세공경분포가 작아지는 방향으로 이동하는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 같은 비표면적(CTAB, 170m<sup>2</sup>/g)을 갖고 생산변수 조정에 의해 응집에너지가 다른 5종류의 실리카에 대해 같은 방법으로 수는 porosimeter를 이용하여 측정된 세공경분포를 나타내고 있다. 일정 비표면적의 응집에너지는 DBP흡유량과 비례관계가 있어 5종류의 실리카에 대한 응집에너지는 크게(DBP흡유량이 크게됨)되어 순차적으로 세공경분포가 큰쪽으로 이동된다.

	BV5564	BV5555	BV5529	BV5552	BV5515
BET m <sub>2</sub> /g	195	207	209	210	215
CTAB m <sub>2</sub> /g	172	171	169	175	165
DBP cc/100g	200	210	232	247	245
pH	6.9	6.6	6.7	6.5	6.5

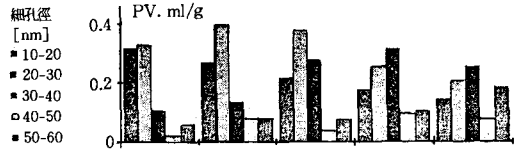


Fig. 6. CTAB일정하에서 세공경분포가 다른 실리카

#### 4. 실리카 세공부와 폴리머 상호작용

실리카가 폴리머에 혼련될때 열 및 기계적인 힘에 의해 실리카구조(세공부)에 폴리머의 일부가 혼입된다. 어떤 의미로는 실리카구조와 폴리머사슬간 결합이 형성된다는 것이다.(Fig. 7) 이러한 실리카와 폴리머간 결합은 가황후 고무물성에도 아주 중요하다. 즉 폴리머사슬(segment)과 실리카 세공경이 상호간에 크기가 일치한 경우 이 결합은 최적화되어 고무보강성을 증대시킨다. 반대로 실리카 세공경이 너무나 작을 경우 폴리머는 실리카 세공자에 혼입되어 고무의 보강성은 현저히 떨어지게 된다.

##### 4.1 고무컴파운드 중 실리카 세공경분포 측정

고무내에 실리카를 혼입할때 전단에 의해 폴리머의 일부가 실리카의 세공부에 부착되어 폴리머와 실리

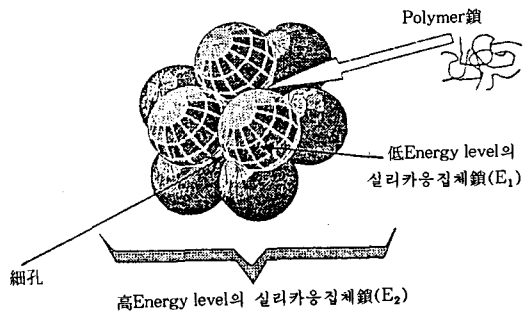


Fig. 7. 실리카세공과 폴리머간 상호관계 모델

카간에 결합이 형성된다. 여기서 의문시되는것은 이러한 고무 중 실리카 분산에 의해 실리카의 초기세공경분포가 어느쪽으로 변화되는가에 있다. 고무 중 실리카 세공경분포는 실리카를 함유한 가황물을 열분해하여 실리카 단체로 추출하여 수는 porosimeter로 측정하였다.(Table 3) 또한 실리카 단체에 동일한 열분해 실험을 실시하여 실험전, 후의 실리카 세공경분포를 나타내었는데 실질적으로 세공경분포 변화는 있으나 실리카단체로서는 열분해에 의해 세공경분포가 변화하지 않는것이 확인되었다.(Fig. 8)

Table 3. 고무컴파운드에 함유된 실리카의 회수

기 구	열분해 온도 : 카본 라이트형태(CTFR/65)
	- 가교된 고무컴파운드를 약 5g 취하여 석영 용기에 넣었다.
방 법	- 10분간 시료를 질소분위기하에 방치하였다.
	- 1.5시간 480°C, 질소분위기하에서 가열하여 실온까지 냉각하였다.

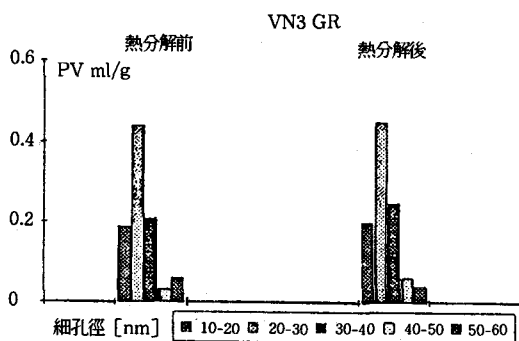


Fig. 8. 열분해 전, 후의 실리카 세공경분포의 변화

#### 4.2 고무 중 실리카 세공경분포의 변화

3.2에 소개된 비표면적(CTAB)이 일정하고 세공경분포가 상이한 5종류의 실리카에 대해 동일 가공조건으로 천연고무에 50phr 첨가하여 DCP 가황을 실시한 고무의 고무특성 및 전술한 시험방법에 의해 고무 중 실리카의 세공경분포 변화를 측정하였다.(Fig. 9) 5종류 실리카는 실리카 단체로서 10~40nm 간격으

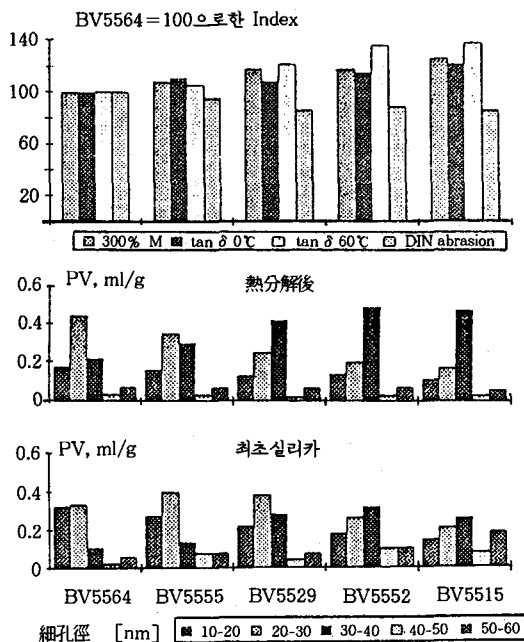


Fig. 9. 최초 실리카와 NR/DCP 컴파운드로부터 회수한 실리카의 세공경분포 변화

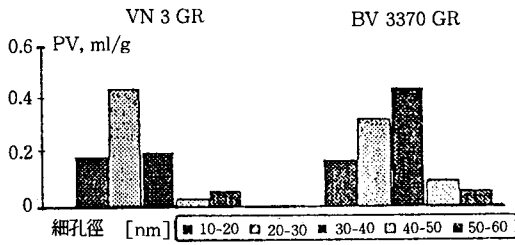
로 상이한 세공경분포를 나타냈으나 혼련고무중에서는 어느 실리카에 대해 세공경이 큰 방향으로 이동되는것이 확인되었다. 즉 혼련시 전단력에 의해 폴리머가 실리카 세공부에 부착되어 응집체의 입체변위가 변화되어 실리카 세공경이 크게 되었다고 생각된다. 또한 고무특성도 첨가된 실리카의 세공경분포가 큰 경 방향으로 이동되어 보강성능이 증대(300% 모듈러스, 내마모성)되고 탄성손실(Tan δ)도 증대되었다.

#### 5. 고무 중 실리카 세공경분포에 대한 가공 변수 영향

실리카가 고무중에 혼입된 후 세공경분포가 변화하는것을 전술하였는데 이하의 예에서는 고무조성, 혼련 조건 등에 의해 고무 중 실리카 세공분포에 영향을 미치는 것을 언급하고 싶다. Table 4에 나타나 있는 것처럼 비표면적이 동일하고 세공경분포가 상이한 2종류 실리카 VN3GR 및 BV337OGR을 사용하여<sup>8)</sup> 폴

Table 4. VN3GR과 BV3370GR의 물리화학특성

항목	VN3GR	BV3370GR
N2SA, m <sup>2</sup> /g	175	165
CTAB, m <sup>2</sup> /g	170	165
pH	6.2	6.5
Heat loss, %	5.5	5.5
겔보기비중, g/l	345	290



리머종류, 혼련순서, 실리카의 첨가량이 실리카 세공경분포에 어떠한 영향을 미치는가를 서술하였다.

5.1 실리카구조에 대한 폴리머영향

Table 5에 나타나 있는 것처럼 S-SBR/BR 및 E-SBR 두종류의 폴리머에 대해 실리카 세공경분포 및 그의 고무물성을 조사하였다. Fig. 10에 나타나 있는 것처럼 고무중에서 실리카의 초기세공경분포는 고무 혼련 후에 어느 폴리머에 대해 큰 경방향으로 분포가 이동한다. 그러나 이러한 이동형태는 다르게 나타난다. S-SBR/BR경우 BV3370GR은 VN3GR보다 큰 세공경을 유지하여 고무보강성이 증가하여 300% 모

Table 5. 구조가 다른 실리카의 S-SBR/BR 및 E-SBR 배합예

항 목	1	2	3	4
S-SBR	96			
BR	30			
SBR-1712			96	
SBR-1500			30	
VN3GR	80		80	
BV3370GR		80		80
TESPT 6.4 ; ZnORS 3 ; S/A 2 ; Oil 10 ; 6 PPD 1.5 ; CBS 1.5 ; PG 2 ; Sulfur 1.5 ; Was 1.5				

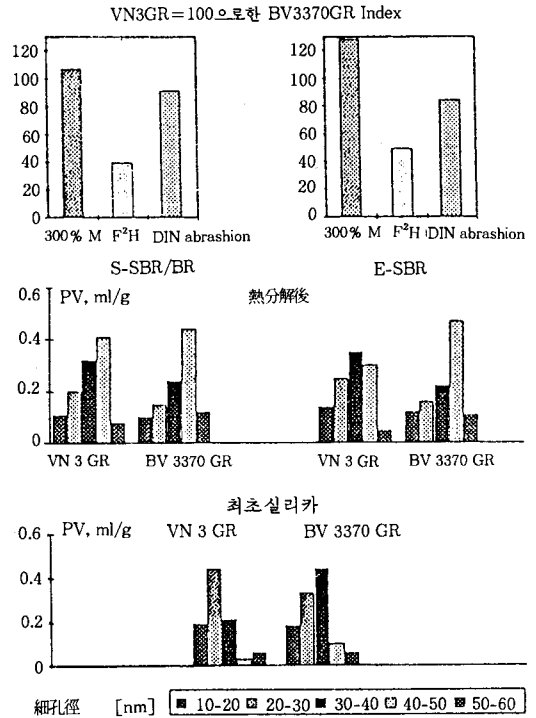


Fig. 10. 최초 실리카와 S-SBR 및 E-SBR 컴파운드로부터 회수한 실리카 세공경분포의 변화

둘러스가 7~8% 증가되고 내마모성 및 고무분산성 (고무표면의 F<sub>2</sub>H에 의한 평가)도 개선되었다. E-SBR계에 있어서는 BV 3370GR의 세공경분포의 이동이 크게 되어 300% 모듈러스는 30% 개량되고 내마모성, 분산성도 현저하게 개량되었다.

5.2 실리카 세공경분포에 대한 실란카프링제 (TESPT)첨가시기의 영향

실리카는 고무보강성을 개량하기 위해 좋은 실란카프링제를 병용한다.<sup>9)</sup> 실란카프링제는 실리카 그린컴파운드의 무우니점도를 낮춰주는 물성을 갖고 있다.<sup>10)</sup> 점도저하는 고무혼련시의 전단력저하에 연결되어 전단력이 폴리머를 실리카 내부로 부착하는 중요한 힘으로 작용하며 컴파운드 무우니점도도 중요한 요인이 된다. Table 6에 나타나 있는 TESPT bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfane, Degussa coupling 제

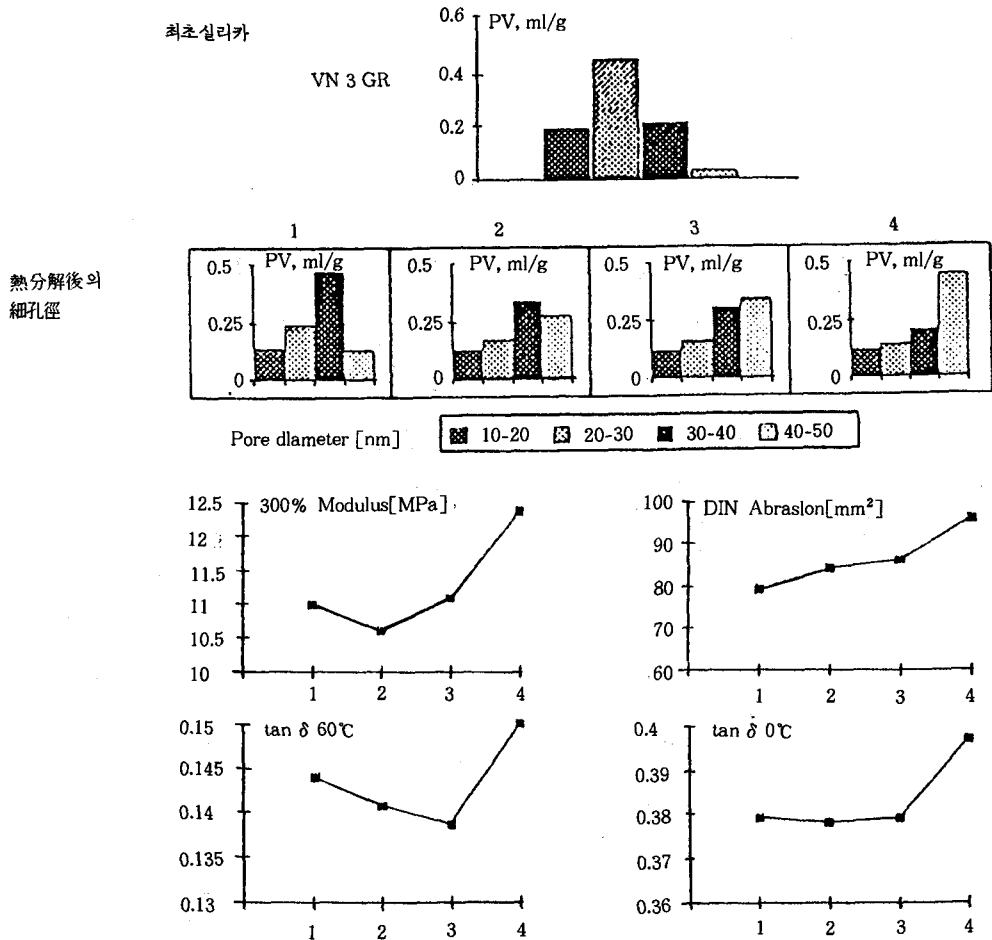


Fig. 11. TESPT 첨가시기에 의한 세공경분포 변화

Si69)의 첨가시기를 4번 변화하여 그의 영향을 조사하였다. Fig. 11에 TESPT의 첨가시기에 의해 실리카의 세공경분포가 아주 다르게 되는 결과를 얻었다. 즉 첨가시기가 늦은 경우 높은 전단력이 혼련공정중에서 오랫동안 얻어져 실리카세공경이 큰쪽으로 이동하였다. 따라서 고무물성에도 영향을 미쳐 전술처럼 큰 세공경분포에 의해 300% 모듈러스가 증가하였다. 한편 실란카프링제 효과는 실리카표면의 실라놀기와 반응하는 양에 크게 의존하였으며<sup>11)</sup> 최종고무특성은 실란카프링제와 실리카와의 반응량과 실리카 세공부에 폴리머가 어느정도 혼입되느냐 하는 양자의 혼합형태

로 나타났다. 가장 늦게 TESPT가 첨가된 컴파운드 4에서 내마모성, 탄성손실이 상승하는것은 TESPT과 실라놀기와의 접촉시간이 아주 짧아 충분한 반응이 얻어지지 않았기 때문으로 생각된다.

### 5.3 실리카 첨가량의 영향

S-SBR/BR에 실리카 첨가량 30~70phr 범위에서 증량(이때 실리카의 첨가량에 따라 실란카프링제 및 오일량을 비례하여 증량하였다.)하여 그 영향을 조사하였다. Fig. 12에 나타나 있는 것처럼 2종류 실리카 어느것에 대해서도 실리카의 첨가량이 낮은 경우, 큰경

**Table 6. 실란카플링제(TESPT) 첨가시기의 영향**

배합번호 1-4 : SBR 70 ; BR 30 ; VN3GR 80 ;  
TESPT 6.5  
기타약품 : 오일 15, ZnORS 4 ; S/A 2 ; CBS 1.5 ;  
DPG 1.5 :Sulfur 1.3

	1	2	3	4
단계 1 0~1'	폴리머			
1~3'	TESPT, 실리카, 아연화, S/A, 오일			
3~5'	혼련			
5'	Dump	TESPT		
단계 2 0~2'	단계 1MB 가소제		TESPT	
2'	Dump			
단계 3 0~1.5'	단계 2MB Sulfur, CBS, DPG			TESPT
1.5'	Dump			

세공경이 확대되는 것이라고 생각된다. BV3370GR이 VN3GR에 비해 큰 세공경 방향으로 분포가 이동되고 있고 특히 실리카 고첨가량 경우 이러한 경향이 현저함 고무특성이 현저히 개선되는 것이라고 생각된다.

## 6. 결 론

실리카의 초기구조(세공경분포)는 고무배합내용, 혼련방법에 의해 고무중에서 분산된 후 크게 변하여 고무물성에 큰 영향을 준다. 실리카배합을 검토한 경우 적절한 세공경분포를 갖는 실리카의 선택 및 적절한 혼련 조건 선택이 아주 중요하다.

## 참 고 문 헌

1. Wolff, S., *Kautsch. Gummi*, **7**, 674, (1988)
2. Wanger, M. P., *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703, (1976)
3. Bode, R., Ferch, H., Fratzscher, H., *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **20**, 578, (1967)
4. Kindervatoer, F., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **26**, 7, (1973)
5. Honigmann, B., *Bericht Bunsengesellschaft Fur Physikalische Chemie*, **71**, (1967) p.239
6. Freund, B., Wolff, S., "Analytical Properties of Silicas and Their Relation to Rubber Properties" paper presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Mexico City, Mexico, May 9-12, (1989)
7. Hellwege, K. H., *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1976), p.39
8. Wolff, S., Gorl, U., Wang, M.-J., Wolf, W., "Silica based Tread Compounds : Background and Performance", paper presented at the Tyretech '93 Conference, Basel, Switzerland,

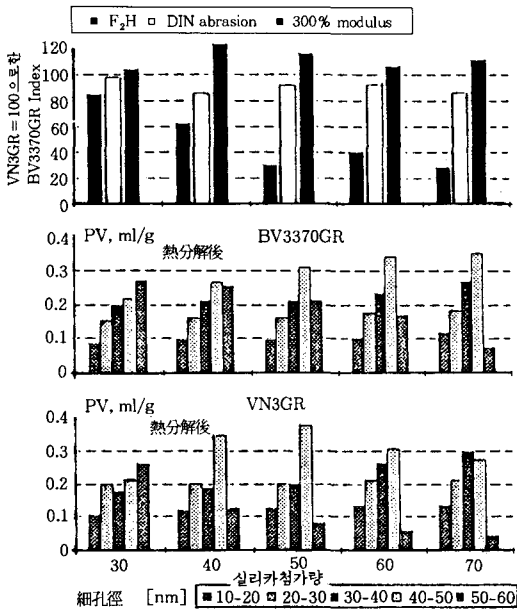


그림 12. 실리카 첨가량이 세공경분포에 미치는 영향

의 세공경분포(50~60nm)가 높게 나타났다. 이것은 실리카의 저첨가량 경우 실리카량에 대한 폴리머가 다량으로 있어 실리카 세공에 폴리머가 충분히 혼입되어

October 28-29, (1993)

9. Wolff, S., "Silanes in Tire Compounding After Ten Years Reviews", paper presented at the Third Annual Meeting and Conference on Tire Science and Technology, The Tire Society, Akron/Ohio, USA, March 28-29, (1984)
10. Wolff, S., "Reinforcing and Vulcanization Ef-

fects of Silane Si69 in Silica Filled Compounds", Kautsch. Gummi, Kunstst., 34, (1981) p.280

11. Wolff, S., "Theoretical and Practical Aspects of Si69 Application with Silica Containing Compounds", paper presented at the PRI Meeting, New Delhi, India, December 10, (1982)