

## 실리카가 도핑된 카본블랙을 함유한 고무조성물의 물성에 관한 연구

이 석† · 박 남 국\*

(주)금호타이어 연구소, \*전남대학교 물질화학공학과

(1998년 1월 8일 접수)

### The Study on Physical Properties of Rubber Compounds with Silica Doped Carbon Black

Seag Lee † and Nam Cook Park \*

Kumho Research and Development Center, Kwangju, P.O. Box 180, 506-04, Korea

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

(Received January 8, 1998)

#### ABSTRACT

The purpose of this experiments were investigated on the physical properties of rubber compounds containing two types carbon black. Bound rubber and interaction coefficient for compounds with pure carbon black were higher than those for the compounds with dual phase carbon black. Slightly higher values in 300% modulus and tensile strength indicated that the ratio of rubber-filler bound to rubber-rubber bound of pure carbon black were higher than those of compounds with dual phase carbon black. It was founded that dynamic properties, that is rebound, heat build-up, 0 & 60°C tan  $\delta$ , and cut and chip loss of compounds with dual phase carbon black were better than those of compounds with pure carbon black, but abrasion property of dual phase carbon black was lower than those of pure carbon black because of low reinforcing ability.

#### I. 서 론

타이어트래드에 있어 우수한 내마모성(abrasion), 핸들링성(handling), 젖은노면 저항(wet skid resistance), 내구성 등은 항상 강조되고 있는 반면 에너지절약 및 환경 보호 관련 회전저항특성이 주목받게 된 것은 최근의 일이다.<sup>1</sup> 회전저항은 타이어트래드의 동적변형에 의한 히스테리시스(hysteresis) 손실이 대부분을 차지하는데 동적변형의 히스테리시스는 타이어트래드 구성성분 중 고무와 카본블랙의 지배를 받는

다. 그 중 카본블랙 제조업체는 카본블랙 표면반응성 및 형상(morphology)를 변화시켜 히스테리시스를 개선하고자 하였다. Donnet는 카본블랙에 의한 고무보강성은 고무-카본블랙간의 강한 상호작용에 기인한다고 하였으며<sup>2</sup> 반면 Kraus는 카본블랙 형태, 즉 카본블랙 입자크기가 카본블랙 표면의 화학적조성보다도 고무보강서에 더 중요한 인자라고 하였다.<sup>3</sup> 한편 F'ileding은 다른 충전제와 비교하여 카본블랙의 고무보강성이 높은 것은 고무성분과의 물리적흡착에 의한 결합고무 생성능력에 기인한다고 하였다.<sup>4</sup> 최근에 환

경규제 및 자동차의 연비특성 개선이 더욱 필요하게 됨에 따라 카본블랙을 전량 대체할 수 있는 재료로 실리카를 적용 하고 있으나 트래드의 내마모특성이 현저히 저하되는 문제점이 있어 고무-실리카간 상호 작용 증진을 위해 실란커프링제를 적용하여 내마모성을 향상시키고 있으나 공정성 및 내마모성이 카본블랙과 비교하여 낮은 수준에 있다. 이러한 문제점을 개선하기 카본블랙 표면특성 개선에 의한 고무-카본블랙 상호 작용 증진,<sup>5</sup> 카본블랙과 실리카의 물리적블랜딩시 문제점으로 대두되고 있는 분산성 및 공정성 개선을 위한 실리카친화성 용액중합고무개발,<sup>6</sup> 고무-실리카간 친화성 개선을 위해 실리카의 표면개질<sup>7</sup> 등의 연구가 진행되고 있으나 아직 만족할 만한 수준에 있지는 않다.

따라서 본 연구에서는 실리카 고무조성물이 나타내는 높은 젖은 노면저항과 낮은 회전저 항특성을 유지하면서 타이어트래드의 내마모성 개선은 물론 공정성 및 분산성개선을 개선 할 필요성이 있어 기존의 순수 카본블랙에 실리카가 도핑된 이중상 카본블랙(dual phase carbon black)을 고무에 적용하여 이에 따른 효과를 연구하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 순수 카본블랙은 LG Chem.의 N234(super reinforcing carbon black)를 사용하였으며, 이중상 카본블랙은 실리카가 3.5% 도핑된 Cabot(U.S.A)사의 CRX2002를 사용하였다. 한편 합성고무는 금호석유화학제 SBR-1500을 재처리 하지 않고 그대로 사용하였으며, 활성제는 한일아연화제 특급 산화아연(special ZnO)과 천광유지제 stearic acid를 사용하였고, 가황제는 미원상사의 sulfur를, 가황촉진제는 동양화학의 cure-NS를 사용하였다. 본 실험에 사용된 주요재료는 Table 1에, 카본블랙의 특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Materials Description

Ingredient	Description	Source
SBR-1500	Styrene-butadiene-rubber	금호석유화학(KKPC)
Zinc oxide	Special grade(99)	한일아연화
Stearic acid	Acid No. 200	천광유지
N234	Carbon black	LG CHEM.
CRX2002	Carbon black	CABOT(USA)
Sulfur	-	미원상사
Cure-NS	N-tert-butyl-2-benzothiazol sulfenamide	동양화학

Table 2. Characteristics of Carbon Black and CSDP

ITEM	N234	CSDP	Remarks
N <sub>2</sub> SA, m <sup>2</sup> /g	126	88	
DBP, cc/100g	125	138	
CDBP, cc/100g	100	104	
Si, %	-	3.5	

[Remarks]

1. N<sub>2</sub>SA : Nitrogene surface area, m<sup>2</sup>/g
2. DBP : Dibutylphthalate adsorption number, cc/100g
3. CDBP : Crushed Dibutylphthalate adsorption number, cc/100g

### 2. 배합방법 및 시편제조

본 연구에 이용된 모든 시편은 ASTM D3192에 의해 1차혼련으로 배합하였으며, 1차혼련에서는 용량 1.5L 밀폐식혼합기(BR Lab.banbury mixer, Farrel Co.)을 이용하여 40rpm 속도로 초기온도 40℃, 최종 온도 100~110℃를 유지하였다. 투입순서는 고무, 카본 블랙 그리고 약품순으로 투입하여 4분 30초 동안 배합하였다. 배합물은 혼련 후 고무의 탄성 구조적인 열적안정성을 고려하여 상온에서 24시간 이상 충분히 방치하였으며, 여러 물성 측정을 위한 각 시편은 160℃에서 최종가교점을 기준으로 적정가교시간을 선정하였고, 압력평판식 전열기를 사용하여 500psi 압력으로 제조하였다. 본 연구의 실험에 사용한 각 고무 배합물의 배합구성은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Test Recipe with Carbon Black and CRX2000

ITEM	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10	T-11	T-12	T-13
SBR	100	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
ZnO	3.0	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
S/A	1.0	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
N234	—	30	40	50	60	70	80	—	—	—	—	—	—
CRX2000	—	—	—	—	—	—	—	30	40	50	60	70	80
Sulfur	1.75	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
NS	1.0	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→

### 3. 물성측정

순수 카본블랙과 이중상 카본블랙이 첨가된 고무 조성물의 가황물성을 조사하기 위해 레오미터(Mon-santo ; ODR 200 rheometer)를 이용하여 스크치시간( $t_s$ ), 최적가황시간( $t_{90}$ )을 측정하였으며, 배합물의 공정안정성 및 점도는 무늬점도계를 이용하여 측정하였다. 노화 전·후의 인장물성은 ASTM D-412에 따라 시편을 제조하여 인장시험기(Instron 6012)를 사용하여 25℃에서 500mm/min crosshead 속도로 마모특성은 마모시험기(Pico tester, Bmodel)를 이용하여 ASTM D2228방법으로 시편의 무게감소를 측정함으로써 조사하였다. 컷앤칩(Cut & Chip)손실량은 컷앤칩시험기(BFG cut & chip tester)를 이용하여 측정하였으며, 가황체의 진동피로에 따른 발열특성은 발열시험기(BFG flexometer, Ferry Co.)를 이용하여 ASTM D623-78 방법으로 측정하였으며, 반발탄성은 plunger형 시편을 제조에 vertical steel ball을 낙하시켜 충돌시 단단한 고무의 충격탄성을 반발탄성시험기(steel ball rebound tester)를 이용하여 측정하였다. 가황고무에 강제적인 변형이나 응력을 반복적으로 가하였을 때 나타나는 응답은 동적 점탄성시험기(GABO, qualimeter, Eplexor-150)를 이용하여 ASTM D2231-87방법으로 측정하였다.

결합고무량을 측정하기 위하여 미가류 배합고무시편을 0.1g까지 평량한 다음 200mL 비이커에 톨루엔을 100mL 정도 부은 다음 평량시편을 넣고 완전히 밀봉하여 3~4일에 한 번씩 톨루엔을 교체하면서 10

일 동안 팽윤시킨 후 꺼내어 105℃ 건조기에서 1일 동안 완전히 건조시켰다. 완전히 건조된 시료의 무게를 0.01g까지 평량하여 다음식에 의해 결합고무량을 측정하였다.

$$\text{결합고무량, \%} = \frac{W_e - W_s \times M_f / W_t}{W_s \times M_r / W_t}$$

$W_e$  : 팽윤후 건조된 시료의 무게(g)

$W_s$  : 팽윤전 시료의 무게(g)

$M_f$  : 배합물중(무기물+카본블랙)을 포함한 충전제량, phr

$M_r$  : 배합물중 고무량, phr

$W_t$  : 배합물 총량, phr

한편 고무-카본블랙간 상호작용계수( $\alpha_f$ )는 Wolff가 제안한 다음 식을 이용하여 하였다.<sup>8</sup>

$$\frac{D_{\max} - D_{\min}}{D^{\circ}_{\max} - D^{\circ}_{\min}} - 1 = \alpha_f \frac{mf}{mp}$$

$D_{\max}, D_{\min}$  : max. and min. torque in pure rubber compounds

$D^{\circ}_{\max}, D^{\circ}_{\min}$  : max. and min. torque in filled rubber compounds

$mf, mp$  : filler and polymer mass in compounds

$\alpha_f$  : interaction coefficient

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 결합고무량과 상호작용

이중상 카본블랙의 실리카 도핑성을 분석하기 위해 FT-IT분석을 실시한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. FT-IR 분석결과 순수 실리카에 존재하는 Si-O peak가 wavenumber 1,100~1,200사이에서 존재하는데 이중상 카본블랙에서도 역시 동일한 wavenumber에서 Si-O peak가 나타나는 것으로 볼 때 이중상 카본블랙에는 실리카가 존재하는 것으로 확인되었으나, 순수 카본블랙은 동일 wavenumber에서 Si-O peak가 나타나지 않았다. 순수 카본블랙과 실리카가 열적으로 도핑된 이중상 카본블랙이 적용된 배합고무의 결합고무량 및 상호작용계수를 Fig. 2 및 3에 나타내었다. Fig. 2에 의하면 부피기준 0.40의 배합량까지는 이중상 카본블랙과 순수 카본블랙의 결합고무량은 동일수준 값을 나타내고 있으나 그 이상의 배합량에서는 이중상 카본블랙이 순수 카본블랙보다 낮은 결합고무량을 나타내고 있다. 실리카는 카본블랙에 비하여 고무-보강제간 상호작용이 약하여 결합고무량이 하락하는데 이중상 카본블랙은 순수 카본블랙에 비하여 비표면적이 작고 실리카를 함유하고 있음에도 불구하고 결합고무량이 하락하지 않는 것은 이중상 카본블랙이 순수

카본블랙보다 구조발달 정도가 높아 폐색고무량 증가한 요인과 이중상 카본블랙 제조시 실리카가 카본블랙 표면에 열적으로 도핑될 때 카본블랙 결정 끝부분(edge)이 절단되거나 파괴되면서 결정 끝부분에 새로운 활성점이 생성되어 이 활성점에 고무분자의 흡착이 새롭게 이루어지는 등 고무-카본블랙간 상호작용 증가되어 결합고무량이 증가된 것으로 생각된다. 고무-카본블랙간 상호작용계수는 카본블랙의 입자크기나 비표면적에는 영향을 받지 않으며 단지 구조발달 정도에만 영향을 받는 것으로 알려져 있는데 이는 물리적

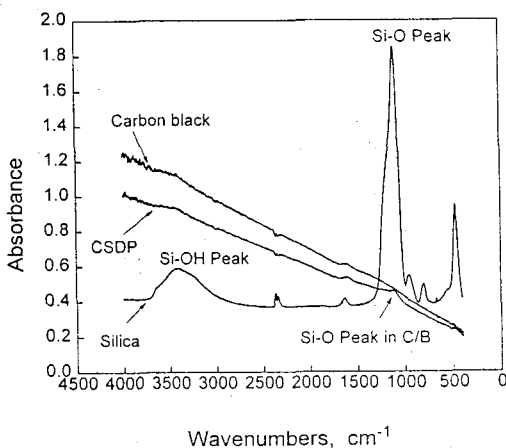


Fig. 1. FT-IR spectrum for filler type.

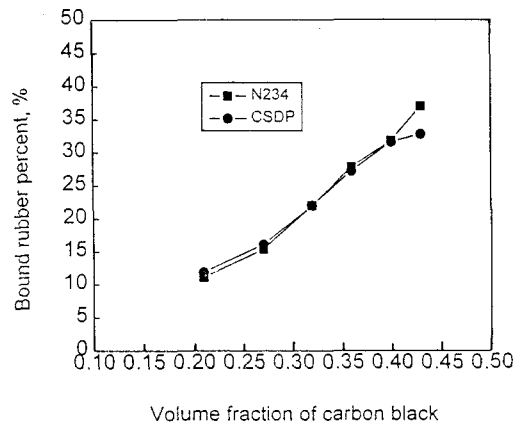


Fig. 2. Bound rubber percent as a function of volume fraction of carbon black.

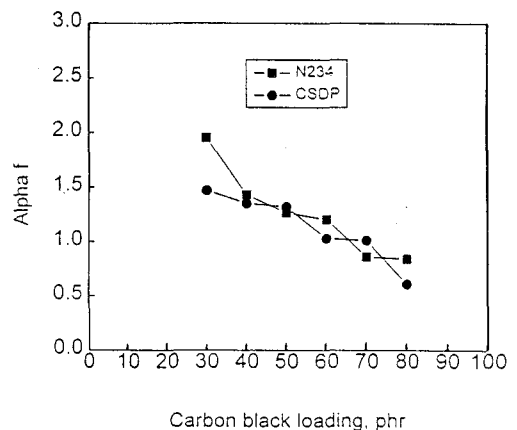


Fig. 3. The effect of carbon black type on Interaction coefficient.

인 측면에서 고무와 혼합후에 남아있는 구조 또는 혼합후에 카본블랙 구조 속에 존재하는 고무량을 측정하는 것으로 해석할 수 있다. 높은 상호작용계수값은 혼합 후 가황시 가교결합에 참여하지 못한 고무분자 말단사슬이 이 부분에 흡착되어 응력변형시 응력집중의 완화를 도모하여 고무보강성을 향상시킬 수 있다. Fig. 3에 나타나 있는 카본블랙과 이중상 카본블랙의 상호작용계수를 비교해보면 배합량 수준이 낮은 30phr에서는 순수 카본블랙의 상호작용계수가 0.5정도 높으나 그 이상의 배합량에서는 배합량에 증가에 관계없이 순수 카본블랙과 이중상 카본블랙의 상호작용계수가 비슷한 값을 나타내고 있다. Fig. 4에 나타나 있는 단위 비표면적당 결합고무량을 비교해보면 총 결합고무량은 비슷한 값을 나타내고 있음에도 불구하고 단위 비표면적당 결합고무량은 이중상 카본블랙이 순수 카본블랙보다 10정도 높은 값을 나타내고 있다. 이와같은 이유는 카본블랙과 고무를 배합할 때 순수 카본블랙은 고무-카본블랙간 다중결합이 많이 존재하나 이중상 카본블랙 경우는 단일결합이 많이 존재하기 때문으로 생각된다.

2. 고무보강성 및 기계적물성

고무강도는 카본블랙의 첨가에 따라 수십배 정도 증

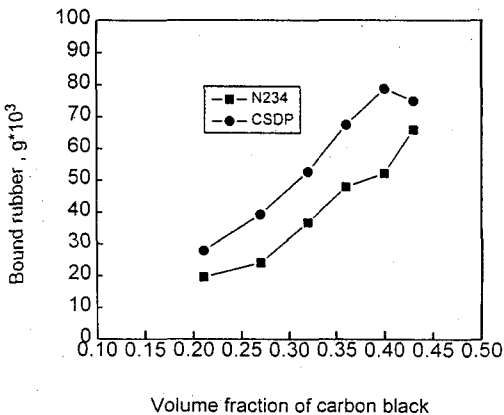


Fig. 4. Bound rubber content per unit surface area as a function of volume fraction.

가하는데 이는 카본블랙 표면과 고무사슬간의 상호작용으로 형성된 결합고무에 의해 에너지가 효과적으로 분산될 수 있기 때문이다. 즉 응력변형시 일시적으로 끊어진 사슬은 카본블랙 표면에 다시 결합하여 변형에 대해 저항하게 된다. 순수 고무에 카본블랙을 첨가하면 최적배합량 수준까지는 고무보강성이 증대되어 모듈러스와 인장강도가 증가하나 최적배합량 범위를 벗어나면 모듈러스는 증가하고 인장강도는 하락하는데 이는 인장강도가 파괴지점에서의 기계적강도를 나타내기 때문이다. 카본블랙 종류 및 배합량에 따른 모듈러스 및 인장강도를 Fig. 5 및 6에 나타내었는데 모

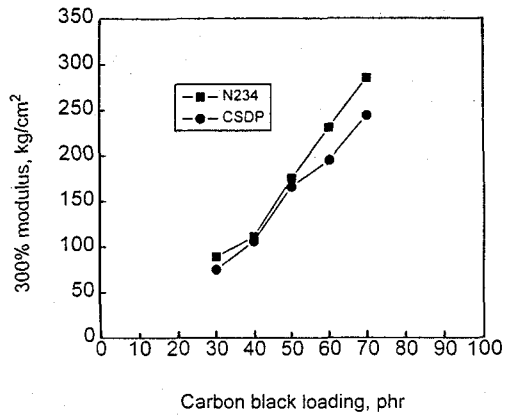


Fig. 5. The effect of carbon black type on 300% modulus.

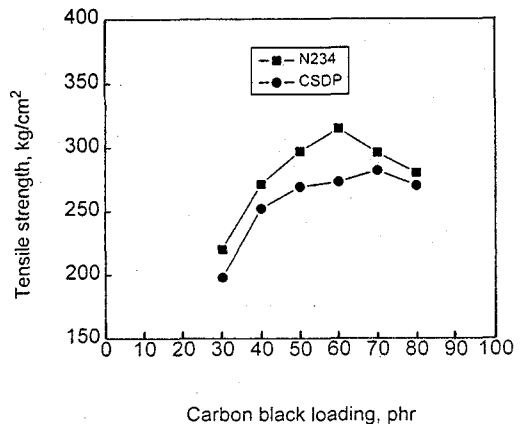


Fig. 6. The effect of carbon black type on tensile strength.

둘러서는 배합량 증가에 따라 증가하나 인장강도는 배합량 60phr까지는 증가하다가 그 이상의 배합량에서는 감소하고 있음을 보여주고 있다. 카본블랙 종류별 인장강도 및 모듈러스를 살펴보면 이중상 카본블랙의 모듈러스 및 인장강도는 순수 카본블랙에 비하여 배합량에 관계없이 10~20% 정도 낮은 수준을 보이고 있다. 이는 이중상 카본블랙과 순수 카본블랙을 비교할 때 총단위 비표면적당 결합고무량이 높음에도 불구하고 모듈러스 및 인장강도가 낮게 나타나는 것은 고무-카본블랙간 결합 세기가 약하여 부과된 응력에 대해 쉽게 파괴되거나 결합형태가 단일결합으로 인해 응력변형에 대한 저항이 약하기 때문으로 생각된다. 즉 이중상 카본블랙의 결합고무량 증가가 고무보강성 향상에 직접적으로 작용하지는 않는 것으로 생각된다. 따라서 이중상 카본블랙은 실리카를 함유하고 있기 때문에 고무보강성 향상을 위해서는 유기 실란커프링제를 적용하면 순수 카본블랙 수준 이상으로 고무보강성 향상을 기대할 수 있다. 고무보강성은 적용되는 카본블랙의 최적혼입량에서 극대화 되는데 이중상 카본블랙의 체적비 따른 인장강도를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 따르면 이중상 카본블랙의 인장강도는 부피 기준 배합량 0.4까지(70phr)는 증가하나 그 이상에서는 인장강도가 하락하였다. 반면 순수 카본블랙 경

우는 0.36(60phr)까지는 증가하였으나 그 이상에서는 감소하였다. 즉 이중상 카본블랙은 순수 카본블랙 대비 적용량에서 약 10phr정도 높게 적용이 가능하므로 배합고무의 물성개선은 물론 원가측면에서도 매우 유리하게 작용할 것으로 생각된다. 고무보강성에 의한 고무조성물의 기계적물성 즉 내마모특성 지표인 피코손실량(PICO loss) 및 컷앤칩특성을 Fig. 8 및 9에 나타냈었는데 이중상 카본블랙은 순수 카본블랙에 비하여 배합량에 관계없이 높은 PICO 손실량과 낮은 컷앤칩손실량을 보이고 있다. 이중상 카본블랙의 피코

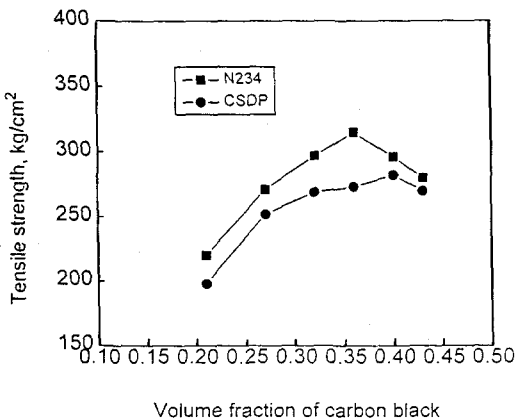


Fig. 7. The effect of volume fraction of carbon black on tensile strength.

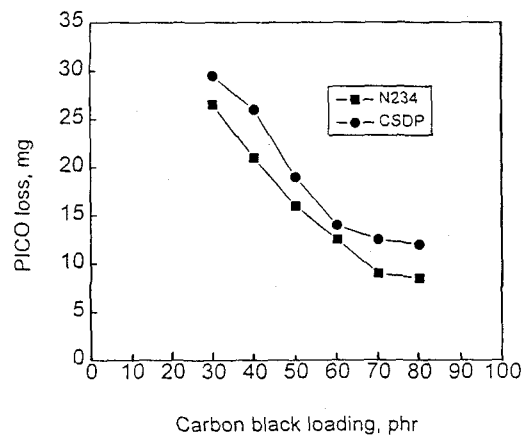


Fig. 8. The effect of carbon black type on PICO loss.

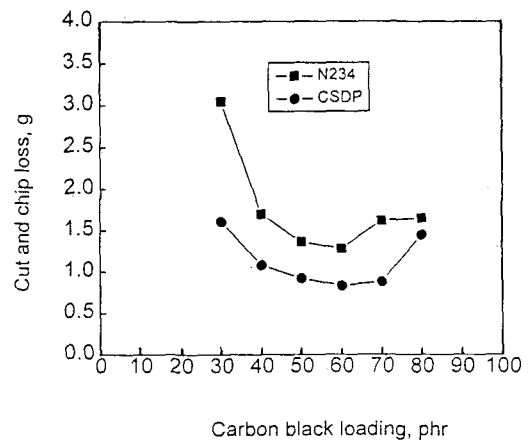


Fig. 9. The effect of carbon black type on cut and chip loss.

손실량은 순수 카본블랙의 피코손실량과 비교할 때 낮은 수준을 보이고 있는데 이는 고무성분이 노면에 접촉할 때 고무보강성을 나타내는 인장강도 및 모듈러스가 낮아 변형에 대한 저항성이 낮기 때문으로 생각된다. 한편 타이어가 주행중 타이어 표면이 관통 또는 절상될 만한 충분한 힘으로 날카로운 물체에 부딪혔을 때 고무가 떨어져 나가는 현상을 나타내는 컷앤칩(cut and chip)특성은 Fig. 9에 나타내었는데 이중상 카본블랙이 순수 카본블랙 보다 우수한 컷앤칩특성을 보이고 있다. 이는 내마모특성과는 달리 이중상 카본블랙의 모듈러스 및 인장강도가 순수 카본블랙에 비하여 낮기 때문에 충돌시 우수한 충격흡수력과 Fig. 10에 나타나 있는 반발탄성이 순수 카본블랙보다 높기 때문으로 생각된다.

3. 배합고무 점탄성특성

이중상 카본블랙과 순수 카본블랙을 적용한 배합고무의 반발탄성 및 발열특성을 Fig. 10 및 11에 나타내었다. 이중상 카본블랙의 반발탄성 및 동적특성은 순수 카본블랙과 비교할 때 모든 배합량 수준(30~80phr)에서 높은 반발탄성과 낮은 발열특성을 나타내고 있다. 이중상 카본블랙이 높은 반발탄성을 나타

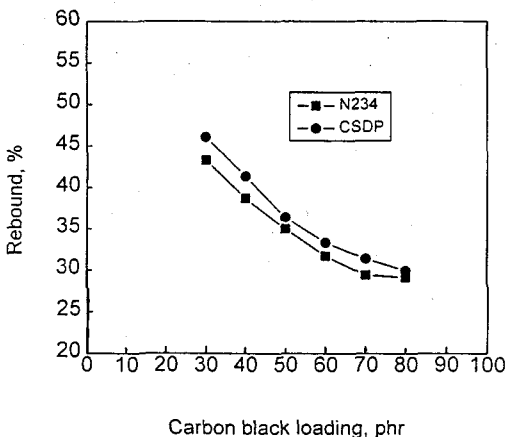


Fig. 10. The effect of carbon black type on rebound.

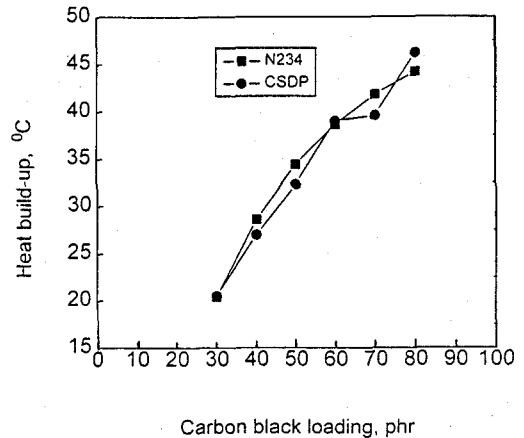


Fig. 11. The effect of carbon black type on heat build-up.

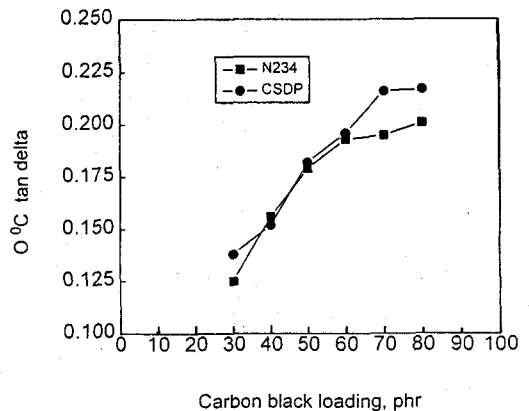


Fig. 12. The effect of carbon black type on 0°C tan delta.

내는 것은 고무-카본블랙간 상호작용 증가로 인해 점탄성물성중 탄성 모듈러스가 높아졌기 때문이며, 낮은 발열특성은 이중상 카본블랙의 높은 구조특성으로 인해 점성특성을 나타내는 고무성분이 카본블랙 구조속으로 폐색되어 유동성(mobilization)제한을 받고 비표면적이 순수 카본블랙 보다 작아 분산상에서 입자간의 유효응집체거리(effective aggregate distance)가 멀어져 고무성분과의 접촉기회가 작아졌기 때문으로 생각된다. 한편 반발탄성 및 발열특성과 매우 밀접한 관련이 있는 0 & 60°C tan δ를 Fig. 12 및 13에 나

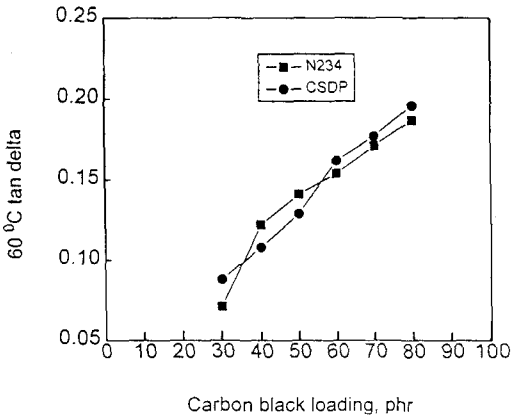


Fig. 13. The effect of carbon black type on 60°C tan delta.

타내었다. 0°C tan δ는 타이어 제동성을 나타내는 지표이고, 60°C tan δ는 타이어 회전저항을 나타내는 지표로서 많이 활용되고 있는데 이중상 카본블랙의 0°C tan δ는 배합량 60phr까지는 비슷하나 그 이상에서는 순수 카본블랙보다 높은 값을 나타내고 있으며, 60°C tan δ는 0°C tan δ와는 달리 배합량 60phr까지는 낮은 값을 보이거나 그 이상에서는 낮아 높은 값을 보이고 있다. 이와같이 이중상 카본블랙은 트레드오프 (trade-off)관계에 있는 0 & 60°C tan δ를 동시에 개선하는 이유는 카본블랙에 도핑되어 있는 친수성 실리카에 의해 낮은 온도에서는 점성모듈러스가 증가하고 높은 온도에서는 탄성모듈러스가 증가하기 때문으로 생각된다. 따라서 이중상 카본블랙을 최적배합량으로 적용할 경우 순수 카본블랙으로는 개선하기 어려운 제동성과 회전저항특성을 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

실리카가 열적으로 도핑된 이중상 카본블랙 (CSDP)의 물리적특성을 연구하기 위해 고무성분에 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) FT-IR spectrum 분석결과 이중상 카본블랙은 동일 wavenumber에서 실리카에 존재하는 Si-O

peak가 나타나는 것으로 보아 카본블랙에 실리카가 도핑된 것으로 생각된다.

2) 이중상 카본블랙은 순수 카본블랙 대비 총결합 고무량은 유사하나 단위 비표면적당 결합고무량이 높게 나타났으며, 상호작용계수(af)는 낮아 고무-카본블랙간 상호작용은 높은 것으로 생각된다.

3) 고무보강성을 나타내는 300% 모듈러스 및 인장강도는 카본블랙보다 약간 낮은 수준을 보이고 있는데 이는 고무-카본블랙간 결합중 다중결합보다는 단일결합이 많이 존재하기 때문으로 생각된다.

4) 배합고무의 기계적물성중 내마모특성은 낮은 고무보강성으로 인해 순수 카본블랙 대비 낮게 나타났으므로 유기 실란커플링제의 적용이 필요할 것으로 생각되며, 컷앵칩(cut and chip)특성은 대폭 개선된 효과를 나타내었다.

5) 동적특성중 발열특성, 반발탄성의 개선으로 인해 타이어트레드의 제동성 및 회전저항 지표인 0 & 60°C tan δ가 순수 카본블랙 대비 개선된 효과를 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. M. J Wang, W. L. Patterson, "A new generation reinforcing agent for rubber", paper presentd at the ACS Meetig, Anaheim, California, May 6, 1997.
2. J. B Donnet and A. Vidal, *Adv. Polym. Sci.*, **76**, 103 (1986).
3. G. Kraus, *Science and Technology of rubber*, Ed., Academic Press, New York, p. 339 (1978).
4. J. H Fielding, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 880 (1937).
5. S, Lee, J, *KIRI*, **30**, 5 (1995).
6. JSR, Technical bullitin (1997).
7. Degussa, Technical bullitin(1997).
8. S. Wolff, M. J Wang and Tan, *ACS*, 140th # 20 (1991).