

## 실란 커플링제 처리방법이 고무 물성에 미치는 영향

문진복

경남정보대학 신발지식산업계열  
(2001년 7월 3일 접수)

### Influence of Silane Coupling Agent Treatments on Physical Properties of Rubbery Materials

Jin-Bok Moon

Department of Shoes Engineering, Kyungnam College of Information & Technology,  
Busan 617-701, Korea

(Received July 3, 2001)

**요약** : 고무의 충전제로 사용되는 실리카의 보강효과를 높이기 위해 실란 커플링제인 bistrithoxy silylpropyltetrasulfide(Si 69)와  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxy silane(MPS)를 사용하여 실리카의 화학처리를 건식법과 습식법으로 행하였으며, 실란 커플링제를 직접 실리카와 혼합하는 건식법보다 혼합하기 전에 화학적으로 처리하는 건식법이 분산성, 젖음성, 동적특성 및 안정성에서 더욱 우수하였다.

화학처리된 실리카를 SBR 배합에 니더와 믹싱롤을 사용하여 균일하게 혼련하였고 측정된 물성으로부터 비교, 검토하였으며, 실란 커플링제를 사용하지 않을 때보다 물성이 현저히 증가하였으며, 실험으로부터 건식법의 경우 Si 69와 MPS의 최적 사용량은 2 w/w%이지만, 습식법의 경우 EA 및 TGA 분석으로부터 4 w/w% 이었다.

**ABSTRACT** : A study was made on the chemical treatment of silica and silane coupling agents, bistrithoxy silylpropyltetrasulfide(Si 69) and  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxy silane (MPS) for reinforcement of silica formulation. The effects of chemical treatment method and the most popular two coupling agents were examined. The results clearly indicate that the wet method, coupling agent is combined chemically with the silica prior to mixing, has more dispersion, wetting ability, dynamic properties and stability than the dry method, coupling agent is premixed directly with the silica.

The mixing was done using a bench-type kneader having two mixing cam and a two-roll mill, under approximately similar conditions. The physical properties of SBR vulcanizates give rise to marked improvements by addition of Si 69 and MPS in comparison with without silane coupling agents. The optimum amount of Si 69 and MPS was 2 w/w% by experiments in the dry method but was 4 w/w% by EA and TGA analysis in the wet method.

*Keywords* : coupling agents, rubber, silica, chemical treatment.

---

† 대표저자(e-mail : jbmoon@kit.ac.kr)

## I. 서 론

신발의 밑창(outsole)은 외력에 대하여 이를 직접적으로 방어 또는 완충하는 기능과 패션의 수단으로서의 기능이 요구되는 중요한 부품이다. 따라서 밑창에 사용되는 재료는 신발의 종류, 소비자의 기호, 연령, 사용환경 등에 따라 매우 다양하게 변화되지만 보편적으로 인장강도, 인열강도, 충격흡수성 및 내마모 특성 등의 많은 물리화학적 특성은 물론 착화감, 미끄러짐성에 대하여 우수한 특성이 요구된다. 이들 특성 가운데 특히 내마모성은 제품의 내구성과 미끄러짐성, 급격한 마찰시 발생하는 발열을 제어하는 요소로서 매우 중요하다. 또한 밑창의 내마모성은 제품의 가격을 지배하는 지수로 작용함에 따라 이를 유지 증가시키는데 많은 노력을 하고 있다.

일반적으로 가황고무의 내마모성을 증가시키는 방법으로는 내마모성이 우수한 고분자와의 블랜드, 충전제의 사용<sup>1</sup>과 가교밀도의 조절<sup>2</sup> 등으로 구분된다.

블랜드법은 BR 등 내마모율이 우수한 고무를 첨가하는 방법으로서 이들의 조성비가 증가함에 따라 내마모성이 증가된다. 그러나 BR의 조성비가 증가함에 따라 제품의 내slip성, 접착강도가 급격하게 감소되며, 블루밍(blooming) 현상을 일으키기 쉽다. 따라서 이러한 단점을 개선하기 위하여 제시된 방법이 가교도 조절법이다. 이 방법은 고무의 가교밀도를 용도에 맞게 조절하여 내마모성을 증가시키는 방법으로서 고도의 가공기술이 요구된다. 충전제의 사용은 원료에 대하여 가격비가 낮은 재료를 사용함으로써 원가를 절감하고, 전열 특성을 증가시켜 가황시간을 단축시키는 장점이 있어 앞에서 제시된 방법들 가운데 가장 보편적으로 사용되는 기술이다.

일반적으로 고무와 같은 탄성체에 충전제를 첨가하여 보강효과를 나타내는데,<sup>3</sup> 충전제와 고무분자 또는 matrix segment 사이의 표면인력은 상대적으로 약한 결합에너지에서부터 매우 강한 결합에너지까지 존재하며, 대부분의 경우 물리적인 흡착(physical adsorption)이 일어나며 화학흡착(chemi-

sorption)을 형성하는 경우도 있다.<sup>4</sup> 물리적인 결합이나 화학적 결합의 정도는 상대적으로 충전제와 탄성체의 성질에 따라 다르며, 화학적 결합을 형성한 경우는 계면의 결합력과 wetting성 그리고 분산성이 향상되고, 고무 탄성체 matrix에 충전제가 실제적으로 안정화되어 효과적인 동적 특성을 얻을 수 있다.

많은 유기 실란 화합물로 실리카와 같은 무기물 표면을 처리함으로써 친유성 성질을 증가시켜 wetting성과 결합력이 향상되며 이러한 실란화합물은 열처리 방법이나 촉진제에 의한 방법처럼 큰 효과를 나타낸다.<sup>5,6</sup>

따라서 본 연구에서는 양쪽성 작용기를 갖는 실란 커플링제(silane coupling agent) 중 bistrithoxysilyl propyl tetrasulfide(이하 Si-69라 칭함)와  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxy silane (이하 MPS라 칭함)을 사용하여 실리카의 화학처리 방법이 SBR 고무에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

## II. 커플링제의 반응기구

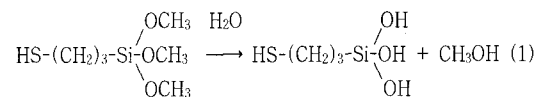
커플링제는 충전제 표면의 작용기와 고무 사슬들 다와 반응하므로 촉진제와 같은 방법으로 작용하며 일반적인 화학식은 다음과 같다.



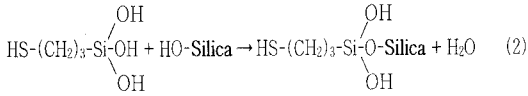
여기서 M은 silicon, titanium, zirconium 및 금속으로 이루어지고 항상 4가(tetravalent)로 존재한다. X는 고분자와 강한 화학결합을 할 수 있는 관능기를 나타내며, R은 alky기로서 X와 M을 연결하는 교량역할을 하며, 열, 산화 그리고 용매에 대해 안정성을 가진다. R'-O-는 가수분해가 가능한 기이며, 물이나 충전제 표면의 수산기에 의해 잘 떠날 수 있다.

실란커플링제, MPS의 반응기구를 식 (1)에서 (4)와 같이 나타낼 수 있다.<sup>7,8</sup>

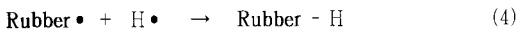
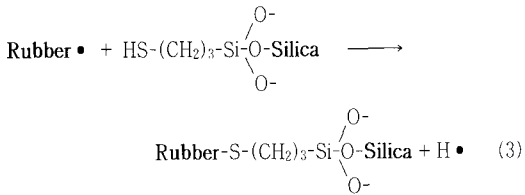
Silane의 가수분해



실리카와 반응



고무 radical과 반응



먼저 실란 커플링제, MPS의 양쪽성 작용기 중 친수성기인 methoxy기가 식 (1)과 같이 물이나 공기 중의 수분에 의해 가수분해되며 가수분해된 hydroxy 기는 반응성이 좋기 때문에 잘 조절하여야 하며, 식 (2)와 같이 실리카 표면에 흡착하여 siloxane 결합을 형성하며, 축합(condensation)에 의해 수소결합, 공유결합과 같은 순서로 진행되면서 결합력과 안정성이 증가하게 된다. 그리고 식 (3)과 (4)와 같이 친유성기를 갖는 mercapto기가 황 공여체(sulfur donor)로서 작용하며, 이 반응기구는 SBR의 자유라디칼(free radical) 개시 에틸렌 중합에서 사슬 이동제(chain transfer agent)인 alkylmercaptan의 반응기구와 유사하며, 가황 공정에 참여하므로 충전제와 고무 matrix간의 결합력을 증가시키면서 가황 특성도 상승하는 효과를 나타낸다.

또한 실란커플링제, Si 69의 반응기구도 위의 식 (1)에서 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

### III. 실험

#### 1. 실란 커플링제에 의한 실리카의 화학처리

충전제를 실란커플링제로 처리하기 위하여 직접 충전제에 가한 후 혼합하는 건식법(dry method)과 실란 커플링제를 용매에 희석시킨 후 충전제에 결합시키는 습식법(wet method)을 사용하였다. 건

식법은 고무에 충전제 배합 시 함께 액체 상태로 투입하였으며, 습식법은 반응조(1000ml)에 건조된 실리카 50 g과 메탄올 450 g을 투입하여 온도를 50 °C, 교반속도를 300 rpm으로 고정하고, 메탄올 50 g에 실란 커플링제를 혼합하여 dropping funnel을 통하여 1시간 동안 dropping 하여 3 시간동안 반응 실험을 행하였다. 반응이 종료된 혼합물을 여과하여 메탄올로 2회 세척하고 130 °C, dry oven에서 24 시간 동안 건조하여 화학처리 하였다.

#### 2. 실험 방법

실험에 사용한 실란커플링제, Si 69와 MPS의 특성을 Table 1에 나타내었고, 표면처리 실리카의 보강효과를 고찰하기 위한 배합표는 Table 2에 나타내었다.

최적 소련조건의 설정을 위해 혼련속도와 온도의 조절이 가능하고 내부에는 진공 또는 질소 가스의 투입이 가능한 bench type의 kneader(IRIE,

Table 1. Characteristics of Silane Coupling Agents, Si 69 and MPS

Agents	Si-69	MPS
Name	bistriethoxysilylpropyl-tetra sulfide	γ -mercaptopropyltrimethoxy silane
Formulas	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> SiC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> SiC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SH
Molecular weight	538.9	196.4
Color	yellowish	white
Specific gravity	1.08	1.06

Table 2. Recipe of Silica-Filled Elastomer

Materials	phr
SBR (KOSYN 1502, Synthetic Rubber)	100
Silica (Zeosil 155, HanBul Chemical)	30
DEG (Diethylene glycol)	3
ZnO	5
Stearic Acid	1
Sulfur	2
Dibenzothiazyl disulfide (MBTS)	1.5
Diphenyl guanidine (DPG)	0.5

Model RB-0.35)에 정량된 고무를 투입하고 소련하였으며, 이때 소련속도는 30 rpm으로 하였고 소련시간은 5분으로 하였다. 또한 외부에 냉각수를 흘려 mixing chamber 내부온도가 70 °C를 넘지 않게 하였으며, 고무가 충분히 소련된 후 충전제와 정량된 첨가제들을 순차적으로 공급하고 혼련하였다. 어느 정도 혼련된 화합물은 롤을 통해서 완전히 분산작업을 행하였다.

첨가제와 충전제가 완전히 분산된 고무를 12시간 동안 숙성시킨 다음, 가교온도와 시간은 ASTM 4308에 기술된 방법과 같이 시편을 제조하고 rheometer(Zwick사, Model 4308)를 이용하였으며, 가교 밀도의 변화에 따른 유동학적 특성의 변화로서 조사되었다. 동적가교된 고무의 물리적 특성을 조사하기 위하여 시편은 150 °C, 160 kg로 고정된 가압 프레스를 이용하여 제조하였다.

### 3. 물성 시험

#### 3.1 기계적 특성 조사

인장강도, 파단신율, modulus 및 인열강도 등의 기계적 특성을 조사하기 위하여 만능재료시험기(UTM, Zwick)를 이용하여 인장시험은 두께 2~3 mm의 가황고무를 2호형 시험편으로 절단하여 500 mm/min의 인장속도로 하여 표선거리 20 mm인 인장시험기로 인장강도, 100, 300% modulus 그리고 파단신율을 측정하였고, 인열강도는 B형 시험편으로 절단하여 50 mm/min의 속도로 측정하였다. 시험편을 3개씩 측정하여 평균을 취하였다.

#### 3.2 경도 측정

가황고무의 경도를 측정하기 위하여 Shore A type의 경도계(Askar H-1020)를 사용하였는데 수평으로 유지된 받침대 위에 두께 20 mm 이상의 시편을 얹고 경도계 윗면 전체를 가볍고 균일하게 손으로 눌러 10초 후의 값을 3회 이상 측정하여 평균한 값을 취하였다.

#### 3.3 밀도 측정

자동 밀도측정기(Ueshima, DMA-3)를 사용하여 공기중에서의 무게와 물속에서의 무게 차를 이용하여 상온에서 밀도를 측정하였다.

#### 3.4 내마모성 측정

NBS 마모시험기(Yasudaseiki, AB-40 mesh)를 이용하여 4.5 kg의 하중을 시편에 가하였고, 표준고무의 표준마모 회전수는 182회/mm 를 기준으로 하였다.

#### 3.5 합성물 분석

화학처리 실리카의 화학결합 상태 및 흡착량을 확인하기 위하여 적외선분광기(FT-IR, Nicolet 710, U.S.A), 열분석기(TGA, Du-Pont, 951) 및 원소분석기(EA-1108, Carlo Erba)를 사용하였다.

## IV. 결과 및 고찰

일반적으로 충전제는 크게 두 종류 즉, 단지 양과 낮은 비용을 제공하는 증량제(extender)와 여러 가지 고무의 물성을 개선시켜 주는 보강제(reinforcement)로 구분하며, 보강제로 사용될 경우에는 경도, modulus, 파열에너지, 인장강도, 인열강도, 내균열성, 피로저항과 내마모성 등의 여러 가지 물성이 증가한다.

그러나 무기물인 실리카의 경우 유기물인 고무와의 근본적인 차이로 인해 물성의 증가에는 한계가 있으므로 실리카 표면을 화학적으로 개질시켜 고무와의 화학결합을 형성하게 함으로서 분산성과 표면의 젖음성이 개선되므로 인장강도가 증가하고, 에너지 손실이 줄기 때문에 동적특성이 개선되며, 파단신율이 감소함에도 불구하고 높은 인장강도와 modulus의 결과로 파괴 에너지가 감소하며, 이러한 변화의 복합적인 영향의 결과로 마모저항의 증가를 기대할 수 있다.

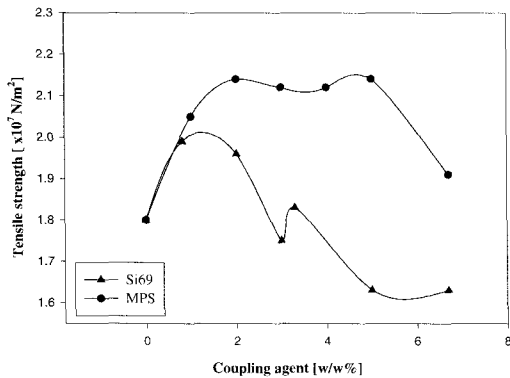
일반적으로 실리카를 보강제로 사용할 경우 물성의 증가를 위하여 대부분 실란커플링제를 직접 사용하는 건식법을 많이 이용하고 있다.<sup>4, 9</sup>

따라서 먼저 건식법에 대한 영향을 고찰하기 위하여 커플링제로는 Si 69와 MPS를 변량하여 SBR에 배합한 후 측정된 물리적인 특성값을 Table 3에 나타내었고, Table 3에 나타난 인장강도, modulus, 인열강도와 내마모율을 Figure 1에서 4까지 각각 도시하였다.

Figure 1에 Si 69와 MPS의 양의 변화에 대한 인장

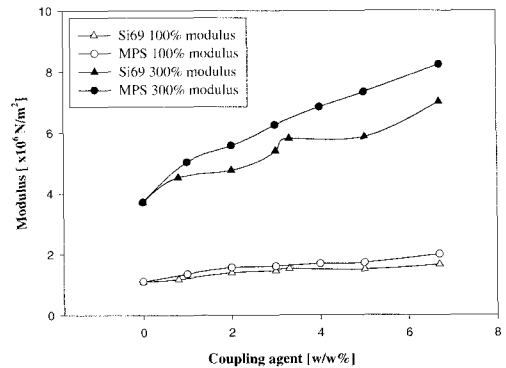
**Table 3. Properties of Silica-Reinforced SBR Vulcanizates for the Dry Method**

w/w %	Tensile strength (x10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> )	Elongation %	100%-Modulus (x10 <sup>8</sup> N/m <sup>2</sup> )	300%-Modulus (x10 <sup>8</sup> N/m <sup>2</sup> )	Hardness Shore A	Tear strength (x10 <sup>9</sup> N/m)	Abrasion %
0	1.80	581	1.10	3.71	65	4.61	105
<b>Si 69</b>							
0.8	1.99	575	1.17	4.53	63	4.74	116
2.0	1.96	521	1.39	4.76	63	5.68	127
3.0	1.75	485	1.45	5.40	62	5.81	119
3.3	1.83	439	1.52	5.80	64	5.80	126
5.0	1.63	426	1.50	5.86	62	5.54	113
6.7	1.63	408	1.66	7.01	64	5.77	119
<b>MPS</b>							
1.0	2.05	544	1.35	5.04	63	5.31	125
2.0	2.14	549	1.56	5.57	62	5.78	137
3.0	2.12	512	1.60	6.25	62	6.08	136
4.0	2.12	468	1.69	6.84	64	5.86	132
5.0	2.14	481	1.72	7.33	63	5.98	119
6.7	1.91	409	2.00	8.23	64	6.30	122



**Figure 1.** Effect of coupling agent w/w contents on the tensile strength of silica-reinforced SBR for the dry method.

강도를 도시하였는데 그림에서 알 수 있는 바와같이 인장강도의 변화는 Si 69와 MPS가 2 w/w%까지는 커플링제를 사용하지 않을 경우보다 크게 증가하였고 Si 69보다는 MPS가 더 큰 값을 나타내었으며, 일정 양 이상에서는 오히려 인장강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 건식법에서 커플링제가 일정한 양 이상으로 사용될 경우 물성이 감소하는



**Figure 2.** Effect of coupling agent contents on the modulus of silica-reinforced SBR for the dry method.

현상은 실리카 표면의 반응성 실라놀기와 반응을 하고 남은 커플링제가 가공조제와 같은 역할을 하면서 혼합작업 시 작업성은 증가하지만 고무 matrix 내에 존재하므로 물성의 감소를 초래한다.

Figure 2에는 Si 69와 MPS 각각에 대한 100%, 300% modulus를 도시하였는데 커플링제의 양이 증가함에 따라 modulus는 증가하였으며, 이는 Si 69

의 tetrasulfide와 MPS의 mercaptan 기가 고무와의 가교반응시 황공여체(sulfur donor)로 참여하기 때문에 가교밀도의 증가에 의한 현상으로 기인한다.

또한 Table 3에서 경도의 경우 커플링제를 사용할 경우 경도가 대체적으로 사용하지 않을 경우보다 감소하는 현상이 나타났다. 앞의 Figure 1과 2에 도시한 실험결과들로부터 커플링제의 효과가 우수함을 알 수 있으므로 가교밀도의 증가에 의한 경도의 증가가 예상되지만, 경도가 감소하는 것은 고무 matrix 내에서 커플링제 모두가 실리카와 반응하지 않고 실리카에 흡착한 것과 고무내에 분산되어 있는 형태로 존재하기 때문에 이렇게 고무내에 분산되어 있는 커플링제에 의해 경도가 감소하며, 이러한 실험결과로부터 커플링제를 100% 실리카에 처리할 경우 커플링제의 효과가 매우 우수할 것임을 추측할 수 있다.

Figure 3에는 인열강도를 도시하였는데 커플링제의 양이 증가할수록 인열강도는 상당히 증가함을 알 수 있으며 높은 인열강도를 요구할 경우 커플링제가 매우 효과적임을 알 수 있다.

건식법에 의한 커플링제 양의 변화에 대한 내마모율의 변화를 Figure 4에 도시하였고, 이 그림으로부터 Si 69와 MPS 둘다 실리카에 대해 2 w/w% 정도에서 커플링제를 사용하지 않을 경우보다 내마모율이 30% 정도 크게 증가함을 알 수 있으며 그 이후에서는 앞의 모든 물성치들의 조합에 의해 내마모율이 오히려 감소하는 최적값이 존재함을 알 수 있다.

커플링제를 직접 첨가할 경우 즉, 건식법의 결과에서 알 수 있는 바와같이 사용한 커플링제는 실리카와 100% 반응하지 않고 유리된 상태로 존재하는 커플링제가 고무의 물성을 저하시키므로 커플링제를 실리카에 균일하게 흡착시킬 경우 물성의 큰 증가폭이 예상되므로, 이번에는 액체상태로 존재하는 커플링제를 분산매를 이용하여 실리카에 결합시켜 사용하는 방법 즉, 습식법(wet method)의 영향을 고찰하기 위하여 먼저 화학처리 실리카를 제조하였다.

매탄을 용액중에서 커플링제, Si 69와 MPS의 양을 10~80 w/w%로 변화시키면서 50 °C에서 4시간

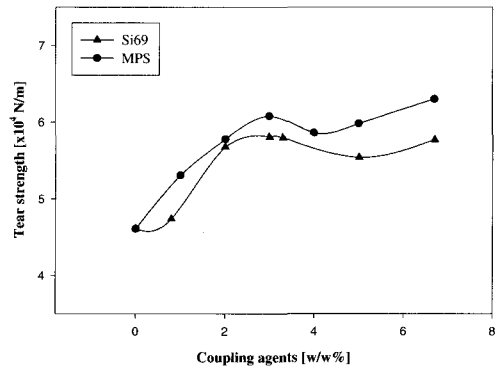


Figure 3. Effect of coupling agent contents on the tear strength of silica-reinforced SBR for the dry method.

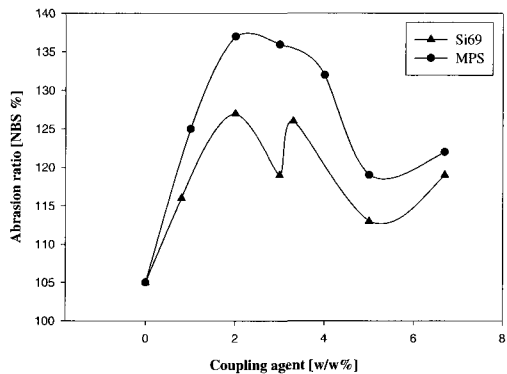


Figure 4. Effect of coupling agent contents on the abrasion of silica-reinforced SBR for the dry method.

동안 흡착실험을 행한 후 여과하여 매탄을 용액으로 여러번 세척하고 건조하므로써 화학처리한 실리카를 제조하였다.

커플링제가 실리카에 흡착된 상태를 관찰하기 위하여 EA와 TGA를 사용하여 흡착된 양 및 건조특성을 조사하였다. MPS 10 w/w%로 처리한 실리카의 EA 분석결과로부터 탄소와 황의 분율로 흡착량을 계산하였고, EA와 TGA로부터 계산된 커플링제 양을 Figure 5에 도시하였다. Figure 5에서 알 수 있는 바와같이 TGA 분석결과에서는 Si 69와 MPS 둘다가 4 w/w% 정도 흡착됨을 확인할 수 있었고, 커플링제가 실리카에 화학결합 됨에 따라 열에 안정한 형태를 이루며, EA 분석결과에서는 Si 69와 MPS에 대해 차이를 나타내었다.

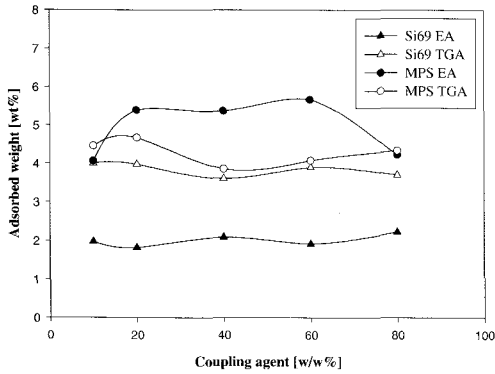


Figure 5. Effect of coupling agent contents on the adsorbed weight of coupling agents by EA and TGA.

현재 상업적으로 이용되는 대부분의 실란 커플링제는 낮은 점도와 수분에 민감한 반응성 액체이므로 저장 안정성이 매우 중요하며, 건식법으로 높은 온도에서 가공을 하거나 단순한 혼합에 의해서도 실란 커플링제 일부가 고무나 다른 첨가제와 반응이 일어날 수 있다. 또한 고무 혼합기의 내부는 고온이므로 적은 양의 반응성 액체인 실란 커플링제를 직접 첨가하는 것은 고무제품의 물성이 변화할 수 있다. 따라서 실리카를 운반체로 함으로

서 즉, 실란 커플링제를 실리카에 균일하게 코팅함으로써 저장안정성과 수분에도 안정한 제품을 얻을 수 있을 것이다.

습식법에 의해 실란 커플링제로 표면처리한 실리카의 첨가에 의한 고무 가황체의 물성의 변화를 고찰하기 위해 건식법에서처럼 배합표에 따라서 SBR에 30 phr로 배합한 고무 시편으로부터 측정된 물리적인 특성값을 Table 4에 나타내었으며, Table 4에 나타낸 인장강도, modulus, 인열강도와 내마모율을 Figure 6에서 10에 각각 도시하였다.

습식법에 의한 인장강도를 Figure 6에 도시하였는데, Si 69와 MPS 둘다 건식법보다는 인장강도가 약간 감소하면서 10 w/w% 이상에서 일정한 값을 나타내었고, 건식법과는 반대로 MPS보다 Si 69가 더 큰 값을 나타내었다. 이것으로부터 Si 69가 MPS보다 열적으로 더 안정하며, 습식법에 의해 실리카를 처리 시 커플링제가 10 w/w% 이하의 양이 실리카에 흡착하며 나머지는 매탄올에 의해 세척됨을 알 수 있고, 이러한 습식법에 의한 방법으로 균일한 제품을 얻을 수 있으며, 건식법에 비해 인장강도의 감소는 SBR 고무 자체의 인장강도가 매우 높기 때문에 실리카와의 결합력이 증가할수록

Table 4. Properties of Silica-Reinforced SBR Vulcanizates for the Wet Method

w/w %	Tensile strength (x10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> )	Elongation %	100% Modulus (x10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> )	300% Modulus (x10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> )	Hardness Shore A	Tear strength (x10 <sup>4</sup> N/m)	Abrasion %
0	1.80	581	1.10	3.72	65	4.61	105
Si-69							
10	2.07	495	1.19	6.08	65	5.85	121
20	2.06	478	1.31	5.73	65	5.95	128
40	2.00	452	1.21	6.50	67	6.21	131
60	2.03	459	1.16	5.83	66	5.91	133
80	2.07	445	1.28	6.41	65	6.13	129
MPS							
10	1.92	450	1.45	7.37	64	6.55	143
20	1.92	393	1.36	7.34	66	6.68	137
40	2.00	425	1.41	7.89	64	6.44	142
60	1.93	388	1.51	8.00	65	6.89	139
80	1.98	409	1.39	7.51	65	6.79	137

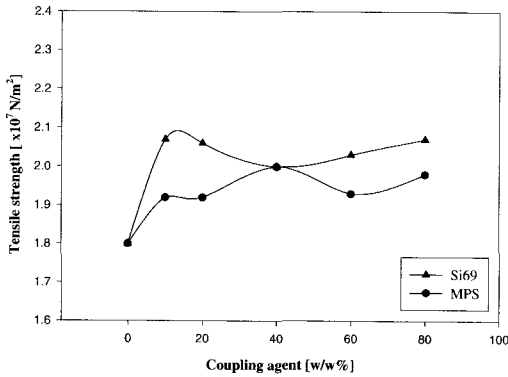


Figure 6. Effect of coupling agent contents on the tensile strength of the silica-reinforced SBR for the wet method.

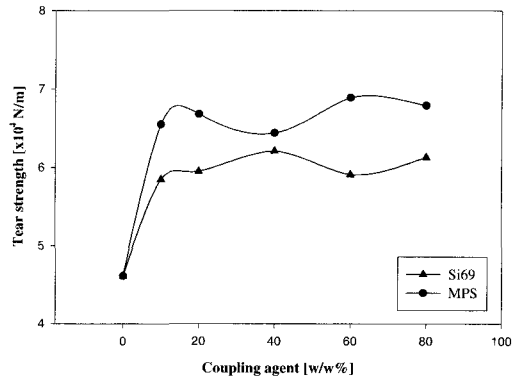


Figure 9. Effect of coupling agent contents on the tear strength of the silica-reinforced SBR for the wet method.

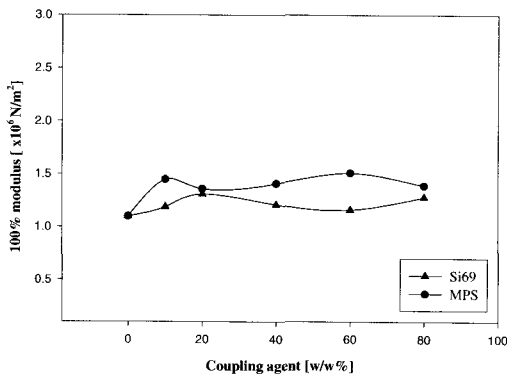


Figure 7. Effect of coupling agent contents on the 100% modulus of the silica-reinforced SBR for the wet method.

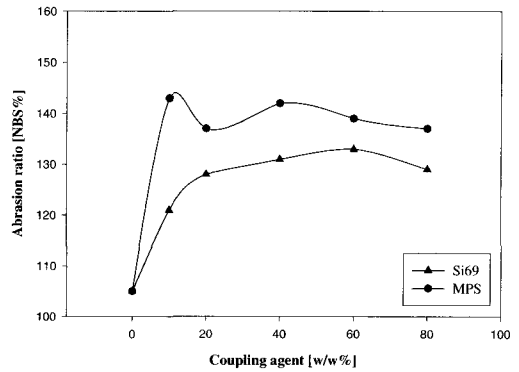


Figure 10. Effect of coupling agent contents on the abrasion of the silica-reinforced SBR for the wet method.

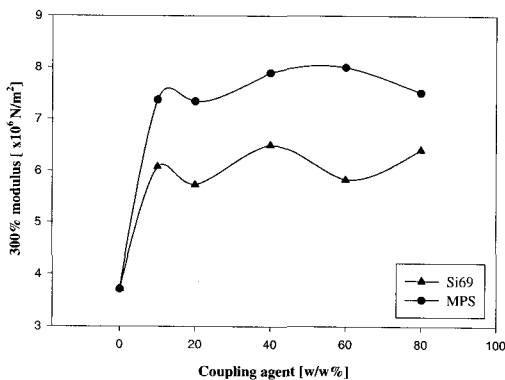


Figure 8. Effect of coupling agent contents on the 300% modulus of the silica-reinforced SBR for the wet method.

인장강도는 감소함을 알 수 있다.

Figure 7과 8에 100%, 300% modulus를 도시하였으

며 커플링제 양의 변화에 대해 100%, 300% modulus 둘 다 거의 변화없이 일정한 값을 나타내었고, Table 4에 나타낸 경도 역시 건식법에서의 경도 감소와는 달리 경도변화가 거의 없이 일정하였다.

습식법에 의한 인열강도를 Figure 9에 도시하였는데 커플링제 변화에 대해 인열강도도 역시 일정한 값을 나타내었고 건식법보다 조금 더 큰 값을 나타내었다.

커플링제 양의 변화에 대한 내마모율의 변화를 Figure 10에 도시하였는데 커플링제를 사용하지 않을 경우보다 Si 69는 약 20%, MPS는 약 30% 정도 증가하였고 건식법보다 약간 증가하였으며, 10 w/w% 이상에서 일정한 값을 나타내므로 10 w/w% 이하의 양만큼이 실리카에 결합하고 나머지는 메



탄올에 의해 세척되므로 일정한 양만 균일하게 실리카에 흡착됨을 알 수 있다. 이는 앞의 EA와 TGA의 분석결과로부터 확인되었다.

따라서 습식법으로 실리카를 실란커플링제로 처리할 경우 충전제의 분산성이 향상되고, 첨가량이 증가하며, 가공성이 향상되는 물리적인 성질이 크게 개선되었으며, 각종 강도(strength)의 증가와 물리적, 전기적 성질도 증가하였다. 또한 물성값의 증가와 함께 균일한 값을 나타내므로 건식법이 내포하고 있는 단점이 크게 개선됨을 알 수 있다.

## V. 결 론

고무의 충전제인 실리카의 보강 효과를 높이기 위하여 실란커플링제인 Si 69와 MPS를 사용하여 습식법과 건식법으로 화학처리를 행하여 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실란커플링제, Si 69나 MPS를 직접 사용하는 방법 즉, 건식법으로 처리했을 경우 2 w/w%에서 Si 69나 MPS를 사용하지 않을 경우보다 인장강도, 인열강도, modulus와 내마모율이 크게 증가하였고, 그 이상에서는 오히려 물성이 감소하는 경향을 나타내었으며, 내마모율은 30% 정도 증가하였다. 따라서 그 이상의 물성을 요구할 경우 실란커플링제를 효율적으로 처리하는 방법이 고려되어야 함을 알 수 있었다.

2. 습식법에 의해 제조한 실리카로부터 Si 69와 MPS가 실리카에 흡착된 양을 EA와 TGA로부터 측정하였으며, TGA 및 EA 분석결과로부터 Si 69와 MPS 둘 다가 4 w/w% 정도 흡착됨을 확인할 수 있었고, Si 69가 MPS 보다 열적으로 더 안정한

결합을 형성함을 확인할 수 있었다.

3. 습식법에 의한 실험결과로부터 분산 및 표면의 wetting 성이 개선되며, 동적특성의 향상과 배합상의 안정성 그리고 균일한 제품을 얻을 수 있음을 확인하였다.

## 감사의 글

본 연구는 2000년도 경남정보대학 연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. C. Heinzerling and W. Pahl, *Verh. Ver. Behord. Gewerbefl.*, 415 (1891); 25 (1892).
2. H. Ditmar, *Gummi-Ztg*, **20**, 394, 733, 844, 1077 (1906).
3. E.M. Dannenberg, *Rubber Chem. and Tech.*, **48**, 410 (1974).
4. A. Krysztafkiwicz, B. Rager, M. Maik and J. Szymanowski, *Coll. & Poly. Sci.*, **272**, 1526 (1994).
5. Z.A.M. Ishak and A.A. Bakar, *Eur. Polym. J.*, **31**, 259 (1995).
6. S. Varughese and D.K. Tripathy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1847 (1992).
7. P.K. Pal, S.N. Chakravarty and S.K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 659 (1983).
8. R. Denoyel and P. Trens, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3711 (1995).
9. N. Nishiyama, T. Asakura and K. Horie, *J. Colloid and Inter. Sci.*, **124**(1), 14 (1988).