

Silica/Carbon Black이 충전된 NR가황물의 내Crack 및 내Cutting 특성

손우정·김원호[†]·조을릉*

부산대학교 화학공학과, *한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2001년 12월 20일 접수, 2002년 1월 23일 수정, 2월 18일 채택)

Crack and Cutting Resistance Properties of Natural Rubber(NR) Compounds with Silica/Carbon Black Dual Phase Filler

Woo-Jung Son, Wonho Kim[†], Ur-Ryung Cho*

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Applied Chemical Eng., Korea Univ. of Technology and Education,
Chonan 330-708, Korea

(Received December 20, 2001, Revised January 23, 2002, Accepted February 18, 2002)

요약 : 본 연구에서는 실리카/카본블랙 혼합사용과 카본블랙 단독 사용의 경우 상온 또는 고온에서의 인장강도(modulus) 및 인열저항성, 내cutting성, 내crack성을 비교 평가하였다. 실리카와 카본블랙의 함량비 및 단계배합 방법을 통해 NR가황물을 제조하였으며, 충전제의 함량은 60phr로 고정하였고, semi-EV 가황시스템을 적용하여 실험을 실시하였다. 실리카의 분산은 25phr이하일 때 양호하였으며, 실리카/카본블랙의 함량비가 25/35인 경우 인열에너지, 내crack특성, 내cutting특성이 가장 우수하였다. 충전제로써 카본블랙 단독사용과 실리카/카본블랙(25/35) 혼합사용의 경우를 비교해 보면, 열화에 따른 modulus 및 인장강도, 인열에너지는 실리카/카본블랙(25/35)을 사용한 시편이 더 낮은 감소율을 나타내었다. Cutting특성에서는 카본블랙 단독 사용보다는 실리카/카본블랙(25/35) 혼합사용의 경우가 더 높은 cutting 저항성을 나타내었다. 내crack 특성 또한 실리카/카본블랙(25/35)을 혼합사용한 경우가 온도에 따른 더 높은 변형에너지 완화율(G_p)에도 불구하고 더 낮은 크랙성장속도를 나타내었다.

ABSTRACT : The application of silica/carbon black dual phase fillers to natural rubber(NR) compound was investigated. When the amounts of filler content were restricted to 60phr, the optimum ratio of dual phase fillers were 25phr/35phr of silica/carbon black. It was found that these new fillers give better overall performance in comparison with carbon black in tear strength, crack resistance, and cutting resistance. Also the thermal degradation resistance of NR vulcanizates which were filled with dual phase fillers was better than that of the carbon black. Dual phase fillers filled NR vulcanizates showed better viscoelastic properties, like $\tan \delta$, for the wet skid resistance and rolling resistance of motor vehicle tires.

Keywords : crack, cutting, silica, step-mixing, dual phase filler, crack resistance, cutting resistance, thermal degradation

[†] 대표저자(e-mail : whkim@pnu.edu)

I. 서 론

타이어 산업용 고무등에서 가황고무의 물리적 성질을 향상시키는 보강성 충전제로서 오랜기간 독점적인 지위를 차지하고 있는 카본블랙을 충전시킨 가황고무는 인열저항성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 또한 그린 라운드와 같은 환경 제약요인 때문에 카본블랙을 실리카 등으로 대체하여 보강제로 사용하는 연구가 활발히 수행되고 있다. 실제, 실리카로 충전제의 일부를 대체한 경우, 탄성률, 내cutting/chipping 특성 및 인열저항 등이 현저히 좋아지며, 발열 및 내마모성 역시 개선되는 것으로 보고되고 있다.^{1,2}

실리카 표면에는 상당량의 수산기가 노출되어 있어, 표면의 silanol group(Si-OH)과 가황촉진제 사이에 화학적 치환반응 또는 수소결합에 의해 촉진제 일부가 그 기능을 상실하는 원인이 된다. 이와 같은 실리카 표면의 물리적, 화학적 성질로 인해 고무에 실리카를 배합할 경우 실리카의 양이 많을수록 또는 표면적이 클수록 촉진제의 양을 증가시켜야 할 필요성이 있다. 즉, 가교촉진제인 아민기 등이 흡착되는 등 가공성 저하의 요인이 있으며, 비극성인 고무와 배합할 경우 실리카는 카본블랙에 비해 분산성이 좋지 못하므로 기대만큼의 가교물성을 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다.² 또한, 실리카를 배합한 고무제품에서는 외부에서 힘이 가해질 때 실리카 사이의 친화력으로 인해 외력에 저항하려는 성향이 커서 그 반작용에 의한 에너지 발생으로 발열이 커지는 것으로 알려져 있다.^{3,4}

실리카와 카본블랙을 혼합 사용하여 분산을 잘 시킬 경우 카본블랙의 응집체들에 의해 방해가 받아 실리카 1차 구조 사이의 친화력이 많이 약화되어 열의 발생을 감소시키는 것으로 알려져 있다.²

일반적으로 실리카는 filler-filler간 상호작용은 강하나 친수성을 띠고 있는 실리카 입자와 소수성인 고무 매트릭스 사이의 낮은 상용성 때문에 충전제로서 실리카 단독으로 고무에 배합하면 그다지 우수한 물성을 기대하기가 힘들다. 따라서 coupling agent를 처방하게 되는데 이는 고무와 실리카의 결합제 역할을 하므로 base rubber의 물성을 더욱 향

상시키게 된다.⁵

실리카의 고무내에서의 분산성조절은 실리카 미세구조의 조절, coupling agent, 흡착방지 안정화제의 도입 및 효율적인 가교 시스템의 도입 등 화학적인 개질을 이용하는 방법과 공정조건 즉, 첨가물의 배합순서 및 배합시간을 조절하는 방법 등을 고려해 볼 수 있다.³

본 연구에서는 실리카/카본블랙을 단계배합 방법을 사용하여 천연고무(NR)와 킴파운딩한 후 NR가황물을 제조하였다. 충전제 함량을 60phr로 고정하고 실리카/카본블랙의 적정 함량치를 선택하기 위해 가황고무의 물성을 비교하였다. 또한 카본블랙을 충전제 단독으로 사용했을 경우와 비교해 실리카와 혼합사용함에 따른 NR가황물의 인열저항성 및 cutting 특성을 비교하였으며, 충전제에 의한 crack 특성이 어떻게 변화되는지 비교 검토하였다. 또한 온도 영향에 따른 인장강도(모듈러스) 및 인열저항성, 크랙성장 저항성, 동적 점탄성 특성을 평가하였다.

II. 실험

1. 재 료

기계적 물성이 우수하다고 알려진 천연고무(NR)는 신장율이 우수한 SMR20을, 카본블랙은 ISAF(N220)을, 실리카는 Rhodio사 제품인 Zeosil-175를 사용하였다. Coupling agent는 Si-69(TESPT: bis(3-triethoxy silyl propyl tetrasulfane)을, 흡착방지 안정화제로는 폴리에틸렌 글리콜(PEG, 분자량4000)을 사용하였다.

산화아연(ZnO), 스테아린 산(Stearic acid), 방향족 오일, 산화방지제로는 페닐렌 디아민제인 BLE-N(Kumho-Monsanto CO., Korea) 등의 1차 배합 첨가제와 2차 배합 첨가제인 황 및 가황촉진제(CBS: N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide)를 사용하였다.

또한, 실험에 적용한 배합비는 천연고무 100phr, 충전제 함량은 60phr, 실리카/카본블랙의 함량비는 각각 15/45, 25/35, 35/25, 45/15, 60/0phr이 되도록 조성을 변화시켰다.⁶

탄성체의 내cutting특성 및 내크랙성은 가교시스템에 의해 큰 영향을 받는다. Semi-EV 또는 EV curing system이 내열성에서 우수하다고 판단되므로, 본 실험에서는 가황시스템을 semi-EV로 선정하였다.

2. 시편제조

마스터 배치를 제조할 때, 카본블랙을 충전제로 사용하는 경우는 분산성을 고려해 banbury mixer에서 10분간(80℃) 천연고무와 카본블랙을 혼합한 후, 10 inch two-roll mill에서 5분간(80℃) 혼련을 실시하였다.

실리카/카본블랙을 혼합사용할 경우에는 다음과 같이 단계배합을 실시하였다. 먼저 banbury mixer에 천연고무와 실리카 및 coupling agent를 넣고 85℃~90℃에서 3~4분간 mixing한 다음 카본블랙을 넣고 다시 3~4분간 mixing을 실시하고 마지막으로 흡착방지 안정화제(즉, 분산제)를 넣고 100℃~120℃에서 1~2분간 mixing을 시킨 후 10 inch two-roll mill에서 3분간(80℃) 혼련을 실시하여 마스터 배치를 제조하였다.⁴

충전제 외의 첨가제는 산화아연, 스테아린산, 산화방지제, 황 그리고 가교촉진제 순으로 첨가하여

Table 1. Formulation of Silica and Carbon Black Filled NR Vulcanizates

(Amount ; phr)

	1	2	3	4	5	6	7
N R	100	100	100	100	100	100	100
Silica (coupling agent 8%)	15	25	35	45	60	0	25
Carbon black	45	35	25	15	0	60	35
PEG	2	"	"	"	"	.	2
S/A	2	"	"	"	"	2	2
ZnO	4	"	"	"	"	4	4
BLE-N	2	"	"	"	"	2	2
Oil	5	"	"	"	"	5	5
S	1.0	"	"	"	"	1.0	1.7
CBS	1.9	"	"	"	"	1.9	2.5

마스터 배치와 함께 two-roll mill에서 10분간(60~65℃) 최종 혼합공정을 거치면서 혼합의 효율을 극대화하였다.⁶

Table 1에 배합물의 조성을 정리하였으며 최종 배합물은 Curometer(Zwick, Model; Torsional Thrust Vulcanometer)를 이용하여 160℃에서 미가황 고무시편의 토크 값을 60분간 측정하여 적정 가황시간(t_{90})을 결정한 후, 160℃의 유압 고온 프레스에서 적정 가황시간(t_{90})동안 가압하여 가황물을 제조하였다.

3. 시험방법

3.1 분산성 측정

Electron probe micro analyzer(EPMA; Shimadzu model 1400)를 사용하여, 200배의 배율로 고무 매트릭스내의 실리카 분산성을 관찰하였다. 15kV의 가속전압과 5 μ m의 파장을 갖는 빔으로 Si원소만 mapping하였다.

3.2 인장강도(모듈러스) 측정

ASTM D412에 따라 Fig. 1의 (a)와 같은 dumbell형 시편을 만들어 UTM(Universal Testing Machine, Instron 4485, USA)에서 1000N의 load cell로 500 mm/min의 crosshead 속도를 적용하여 파단시까지의 인장강도(tensile strength) 및 modulus를 측정하여 기계적 물성을 평가하였다.

또, ASTM D573에 따라 70℃, 100℃, 120℃의 대류오븐에서 각각 5시간 동안 노화시킨 후의 인장강도 및 modulus를 측정하여 비교분석하였다.

3.3 인열강도 측정(Trouser tear test)

Fig. 1의 (b)와 같은 시편을 노화 전과 70℃, 100℃, 120℃의 대류오븐에서 각각 5시간동안 노화시킨 후 trouser tear test를 실시하여 인열에너지(tearing energy : G_T)를 다음과 같은 식으로 계산하였다.⁷

$$G_T = \frac{2F}{t} \quad (1)$$

여기서, F는 측정된 힘이고 t는 시편의 두께이다.

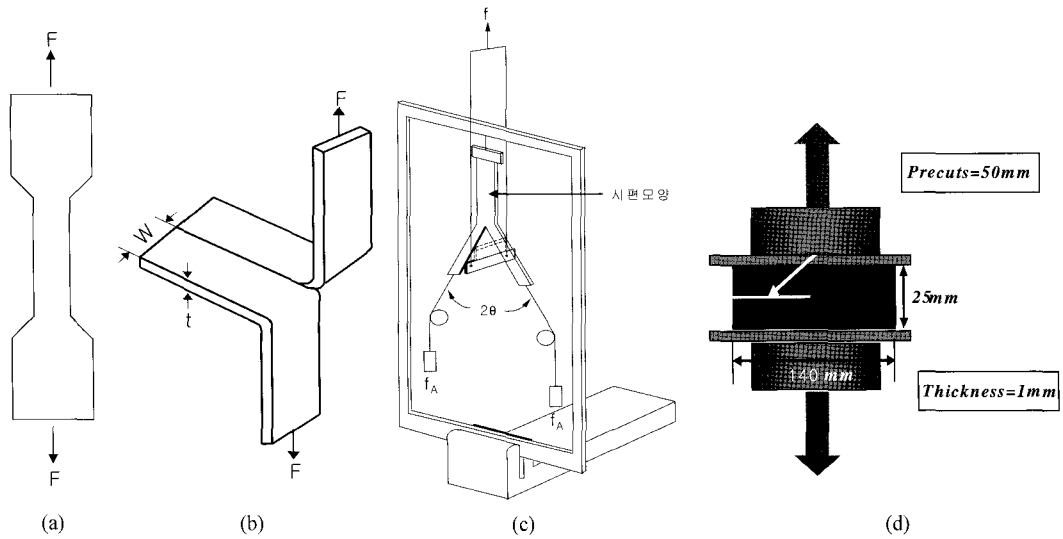


Figure 1. The shape of test specimens; (a) Tensile, (b) Trouser tear, (c) Cutting, (d) Pure shear tests.

3.4 점탄성(Viscoelasticity) 측정

Rheovibron tester(ToYo Baldwin사, Model DDV-III-EA)를 사용하여 strain 0.1%, frequency 1Hz, 가열속도 3°C/min의 조건으로 온도변화에 따른 elastic modulus(E'), loss modulus(E'') 및 $\tan \delta$ 를 측정하였으며 상온 이하의 온도에서의 측정은 액체 질소를 이용하였다.

3.5 크랙 개시 저항성 측정(Cutting test)

크랙개시 저항성에 대한 평가는 cutting test로 실시하였다. Cutting에 의한 파괴강도 측정법은 기존의 방법에 비해 시험중에 에너지 손실을 최소화시킬 수 있다는 점에서 탄성재료의 threshold 강도에 더 근접한 값을 얻을 수 있는 장점이 있다.

Y형 시편 test에서 탄성거동이 선형적이라 가정하면 tearing에서 소모된 에너지 G_t 와 cutting에서 소모된 에너지 G_f 는 다음과 같이 주어진다.

$$G_t = \left(\frac{2f_A}{t} \right) (1 + \bar{e})(1 - \cos \theta) \quad (2)$$

$$G_f = \left(\frac{f}{t} \right) (1 + \bar{e}) \quad (3)$$

여기서, f 는 load cell에 의해서 측정되는 커팅힘(cutting force)이고, f_A 는 추에 의해 시편의 다리에

적용된 힘이며, 2θ 는 시편의 다리사이 각이고, t' 는 커팅 두께(cutting thickness)이다. 시편 몸체에서의 인장변형률은 $(2f_A \cos \theta - f)/wtE$ 이고, 다리에서는 $2f_A/wtE$ 이다. 따라서 평균인장변형률 \bar{e} 은 식(4)과 같다.

$$\bar{e} = \frac{2f_A(1 + \cos \theta) - f}{2wtE} \quad (4)$$

여기서, w 와 t 는 시편 폭과 두께이고, E 는 고무의 탄성계수이다.

Cut을 전파하는데 요구되는 전체에너지 즉, 파괴에너지(G_C)는 cutting energy(G_f)와 tearing energy(G_t)의 합에 의해서 구해진다.

$$G_C = G_t + G_f \quad (5)$$

전체 파괴에너지는 시험온도와 주어진 cutting 속도에서 일정해야 하기 때문에 위의 식은 선형관계가 -1의 기울기를 가지는 tearing energy와 cutting energy 사이에서 존재한다는 것을 의미한다. 실제 이러한 관계식은 tearing energy와 cutting energy의 크기가 유사한 경우 적용되는 것으로 확인되었다.⁸⁻⁹

추의 무게가 크지 않은 경우는 칼날 표면과 고

무 사이의 마찰에 의한 cutting energy를 유발시키지만, tearing energy가 너무 클 경우는 인열이 발생하기 때문에 칼날에 의한 cut의 증가는 무시하게 된다. 실제로 G_t/G_r 비가 0.25~0.75일 때 tearing energy(G_t)와 cutting energy(G_r) 값이 유용한 것으로 보고되었다.⁸⁻⁹

Fig. 1의 (c)와 같이, 길이 100 mm, 폭 4 mm, 두께 1 mm의 Y형 시편을 제작하고 시편 중앙에 40 mm의 예비절단을 하였다. UTM(Instron 4485, USA)에 제작한 cutting 시험기를 장착하고, 시편에 pre-strain을 가한 상태에서 Instron에 razor blade를 장착하여 고무시편을 cutting하면서 가해지는 힘을 측정하였다. 단, 고무가 5 mm이상 일정한 힘에 의해 cutting될 때의 힘을 구하였다. 이때 칼날 tip의 마찰을 줄이기 위해 비눗물을 사용하였다. 또한 cutting하면서 시편의 양쪽 다리 사이의 각(θ)은 video camera를 이용해 측정하였다.

Tearing energy는 시편의 선형탄성거동을 고려해 시편의 몸통부분과 양쪽 다리가 10%보다 적은 신장률을 가지는 범위, 즉 250 J/m² 이하에서 시험을 실시하였고 razor blade의 cutting rate는 17 μ m/s를 동일하게 유지하여 실험을 실시하였다.¹⁰⁻¹¹

3.6 크랙 성장 저항성 측정(Pure shear test)

크랙성장 저항성에 대한 평가는 pure shear test로 실시하였다. 이 시험 방법은, 크랙 길이에 독립적으로, 변형에너지 완화율(strain energy release rate : GP)을 식(6)에 의해 측정할 수 있는 장점이 있다.

$$G_p = U h_0 \quad (6)$$

여기서, U 는 strain energy density이고, h_0 는 시편의 폭이다.

Strain energy density U 는 응력-변형곡선의 면적으로부터 계산할 수 있는데 $U = 0.5 \epsilon^2 E$ 의 식으로부터 계산하였다. 여기서, ϵ 는 strain이고, E 는 100% modulus이다.¹²

Fig. 1의 (d)와 같이 길이 140 mm, 높이 25 mm, 두께 1 mm의 시편을 제작하고 시편중앙에 50 mm의 예비 절단을 하였다. 이렇게 제조된 시편은 strain을 쉽게 변화시킬 수 있는 장치인 strain

controller가 장착된 피로 시험기(Instron사. Model: 8516, USA)에 고정시키고, 50kN의 힘으로 클램핑시킨 후, 동일한 진동수(0.8Hz)에서 변형율을 달리 한 노화 전의 시편과 변형율은 고정하고 노화 후 각 온도 분위기에서 시편의 반복 변형에 따른 크랙의 성장 속도를 측정하였다.

크랙 성장 속도와 G_p 는 식(7)과 같은 상관관계를 가지고 있다.

$$\frac{dC}{dN} = B G_p^\beta \quad (7)$$

대수좌표에서의 기울기 β 값은 적용한 신장율과 진동수에 영향을 받는 값인데 NR의 경우 신장율이 작을 때에는 1.08~2.38 정도의 값을 나타내고 신장율이 높을 때에는 3.2~46 정도의 값을 나타내는데 일반적 실험조건에서는 카본블랙 충전/미충전 경우 모두 2 정도의 값을 나타낸다고 알려져 있다.¹²

III. 결과 및 고찰

1. 실리카와 카본블랙 혼합사용시 함량비에 따른 평가

실리카/카본블랙을 단계 배합하였을 때의 분산도를 EPMA로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. EPMA 측정 결과는 시편 표면의 Si원소만 mapping 하므로써 Si의 분산을 확인할 수 있으며, Fig. 2의 사진에서 색깔이 흰색으로(위쪽으로) 갈수록 Si원소가 강하게 나타나는 것이다.

전체적으로 실리카의 분산이 잘된 것으로 보이며, 따라서 본 실험에 적용되고 있는 단계배합 방법과 혼합 온도 및 시간이 적절함을 알 수 있었다. 그러나 극성인 실리카의 함량이 증가할수록 비극성인 천연고무에서의 분산도는 나쁜 것으로 나타나 있다.³ 이는 실리카 함량이 25phr 이상일 경우 실리카 사이의 결합이 상대적으로 증가하는 것에 기인하는 것으로 판단되며, 극성인 실리카의 함량이 증가할수록 비극성인 천연고무에서의 분산도가 나쁘다는 사실을 뒷받침한다. 반면에 25phr 이하에

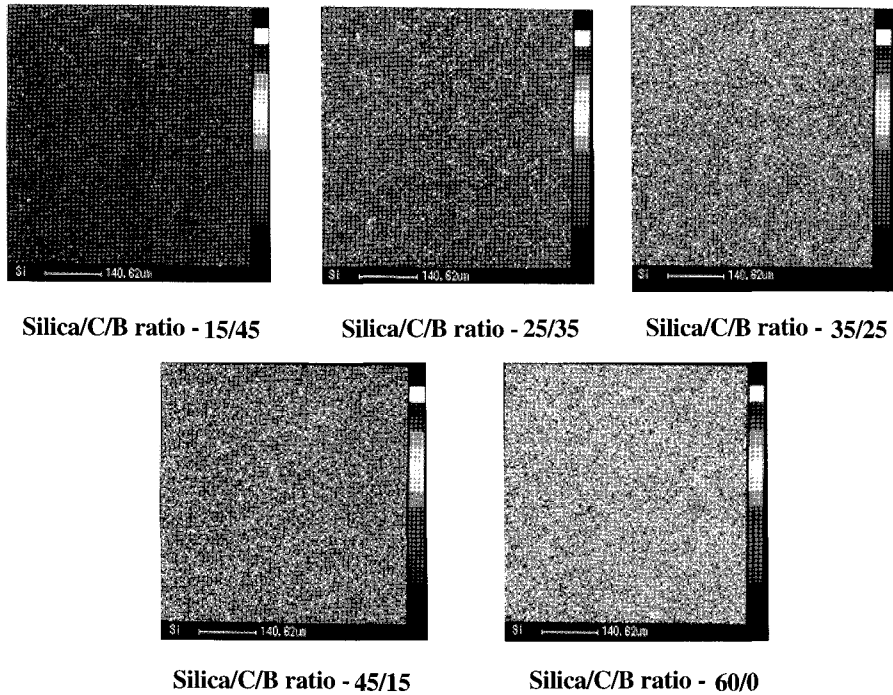


Figure 2. EPMA image of the silica/carbon black filled NR vulcanizates.

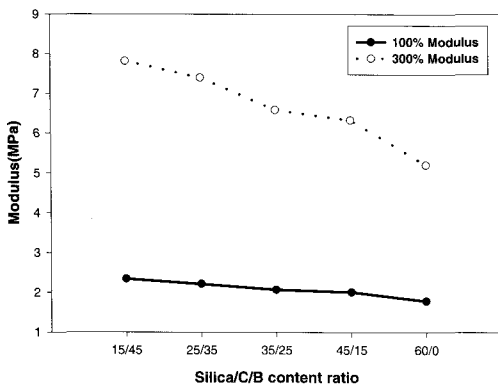


Figure 3. Modulus of the silica/carbon black filled NR vulcanizates; at 25°C.

서는 실리카의 분산이 아주 양호함을 확인할 수 있었다. 그러므로 본 실험에서 사용된 단계배합 방법과 혼합온도 및 시간이 적절함을 알 수 있었다.

실리카와 카본블랙을 혼합사용했을 때의 탄성율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 가교제와 가교촉진제의 함량이 일정할 경우 실리카의 함량이 증가할수

록, 100% 탄성율과 300% 탄성율이 모두 감소하는 현상을 보였다. 이는 실리카의 첨가량이 많아질수록 실리카 표면의 silanol group(Si-OH)과 가교촉진제 사이에 화학적 치환반응 또는 수소결합에 의해 상실되는 촉진제의 양이 많아 탄성율이 감소하는 것으로 판단된다. 즉 semi-EV 가교시스템에서는 monosulfide 결합이 많은 시스템이나 실리카의 함량이 증가할수록 더 많은 가교촉진제의 흡착 또는 기능 상실로 인해 monosulfide 결합이 점점 줄어들었다고 할 수 있다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이, 인열에너지의 경우 탄성율의 경우와는 달리 특정 혼합비율에서 최대 값을 나타내다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 실리카/카본블랙 함량비가 25/35인 경우 최대 인열에너지값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

이는 충전제의 분산성과 밀접한 관련이 있는 현상으로 생각되며, 실리카의 분산도를 측정할 결과에서도 검토되었듯이 실리카의 함량이 25phr 보다 작을 때는 카본블랙을 낮게 투입하면 상대적으로

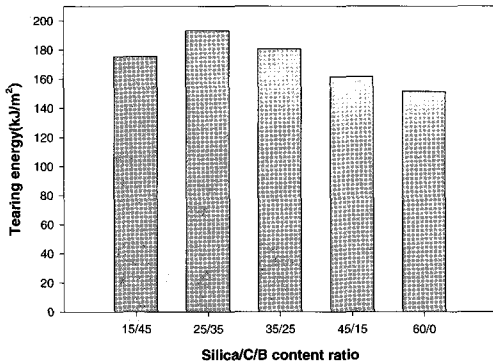


Figure 4. Tearing energy of the silica/carbon black filled NR vulcanizates; at 25°C.

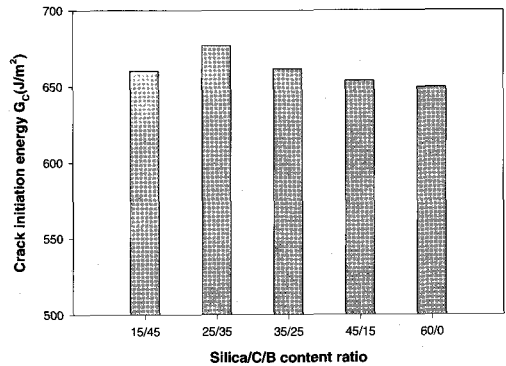


Figure 6. Crack initiation energy of the silica/carbon black filled NR vulcanizates; at 25°C.

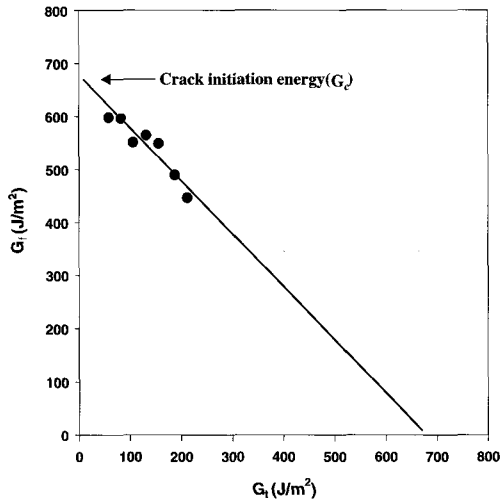


Figure 5. Cutting energy(G_i) as a function of tearing energy(G_t) for the silica/carbon black(25/35phr) filled NR vulcanizates; at 25°C.

함량이 많은 카본블랙의 배합이 충분히 이루어지지 않는 반면, 실리카의 함량이 25phr 보다 높을 때는 상대적으로 고무와의 상용성이 낮은 실리카의 분산이 더욱 더 나빠지는 것을 알 수 있었다. 이러한 원인으로 볼 때 충전재의 분산성은 실리카/카본블랙의 배합비가 25/35일 때 최대가 되는 것으로 판단되며 배합비에 따른 인열에너지도 최대값을 나타내는 것으로 판단된다.

실리카와 카본블랙의 배합비가 25/35인 경우의 crack initiation energy(G_c) 값을 Fig. 5에 나타내었

다. 먼저 10%이하의 strain을 적용한 시편에서 cutter에 가해지는 에너지를 구한 후, tearing energy에 대하여 그림을 그려 기울기가 -1인 영역에서 strain이 없는 상태 즉, tearing energy가 0인 상태로 외삽하여 고무의 crack initiation energy인 fracture energy(G_c) 값을 구하였다.^{8,9}

Cutting test에서 주목하는 점은 크랙의 초기 단계이다. 본 실험에서는 tearing energy의 값을 250 J/m²이하에서 실험한 결과로서, 크랙개시의 cutting force에 주안점을 두었다. 따라서 실리카와 카본블랙의 배합비가 25/35인 경우의 crack initiation energy는 680±20 J/m²의 값을 나타내었다. 또한 실리카/카본블랙의 함량비에 따른 crack initiation energy(G_c) 값을 Fig. 6에 나타내었다.

문헌상 cutting energy는 cutting 속도 및 온도 등에도 영향을 받는 것으로 알려져 있으나^{8,9,10} 본 실험에서는 이런 요인들은 동일하게 유지하였고, 다만 충전재 함량비의 영향만 평가하였다. 실리카와 카본블랙의 배합비가 25/35인 경우 높은 crack initiation energy(G_c)값을 나타내었으며, 실리카의 함량이 25phr 이상으로 증가되면 분산성이 양호하지 못해 crack initiation energy(G_c)값도 점점 감소함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 인열에너지의 평가와 유사하였다.

크랙의 성장 저항성을 알아보기위해 pure shear test를 실시하여 변형에너지 완화율에 따른 크랙 성장속도를 실리카와 카본블랙의 함량비에 따라

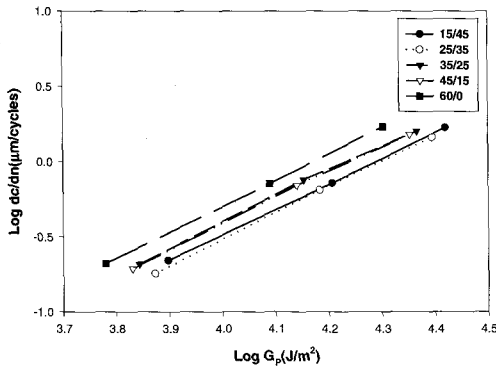


Figure 7. The rate of crack propagation as a function of strain energy release rate for the silica/carbon black filled NR vulcanizates; at 25°C.

Fig. 7에 나타내었다. 또한 시편을 노화시키지 않은 상태에서, 변형율은 50%, 75%, 100%를 적용하였다.

본 실험에서는 strain controlled mode로 실험하였기 때문에 상온 탄성률 값이 가장 높은 실리카/카본블랙의 배합비가 15/45인 배합물이 가장 높은 변형에너지 완화율(G_p) 값을 나타내었고, 반대로 상온 탄성률이 가장 낮은 실리카/카본블랙의 배합비가 60/0인 배합물이 가장 낮은 변형에너지 완화율(G_p) 값을 나타내었다.

크랙 성장 속도와 G_p 의 상관관계에서의 기울기 β 값은 1.69~1.74 정도의 거의 동일한 값을 나타내었다. 크랙성장속도는 실리카/카본블랙의 함량비가 25/35인 경우, 50%, 75%, 100% strain에서 가장 낮은 크랙성장속도를 나타냄을 알 수 있었다.

결론적으로, 실리카/카본블랙의 혼합비가 25/35인 경우 NR 가황물의 충전제분산도 및 기계적 물성, 인열저항성, 내cutting성, 내crack성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

2. 카본블랙 단독사용과 실리카/카본블랙 혼합 사용과의 비교

천연고무에 카본블랙을 단독으로 사용하였을 경우와 실리카/카본블랙을 혼합 사용했을 경우에 실온과 고온에서의 기계적 물성 및 cutting 특성, 내crack 특성을 평가하였다.

우선, semi-EV 가교시스템에서 충전제로써 카본

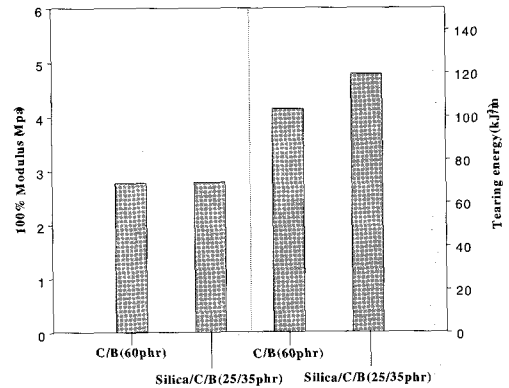


Figure 8. 100% modulus and tearing energy for the carbon black and silica/carbon black filled NR vulcanizates; at 25°C.

블랙(60phr)을 단독 사용했을 때의 최적 물성과 실리카가 가교촉진제를 흡착하는 양을 고려해 실리카/카본블랙(25/35phr)을 혼합 사용했을 때의 최적 물성을 각각 비교 검토하였다. Table 1에서 6번 배합은 카본블랙을 단독사용했을 경우이며, 7번 배합은 실리카/카본블랙을 혼합사용했을 경우이다. 6번 배합은 카본블랙 함량이 60phr일 때 최대인열에너지값을 나타내므로 선정하였고, 7번 배합은 6번 배합이 나타내는 탄성률과 비슷한 탄성률을 나타내므로, 6번 배합에 의한 가황물과 인열에너지를 비교하기 위하여 선정하였다.

상온에서의 100% 탄성률과 인열에너지를 Fig. 8에 도시하였다. 100% 탄성률 값을 유사하지만 인열에너지는 카본블랙을 단독사용했을 경우와 실리카와 혼합사용했을 경우의 차이가 많은 것을 알 수 있다. 이는 카본블랙 자체의 보강성보다는 실리카와 혼합하였을 때의 보강성이 더 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 다시말해 coupling agent에 의한 실리카와 고무의 화학적 결합이 카본블랙과 고무의 물리적 결합 보다 더 강하다는 것을 나타낸다.

카본블랙 단독사용과 실리카/카본블랙을 혼합사용한 시편을 제조하여 25°C, 70°C, 100°C, 120°C에서 5시간씩 aging시킨 후 인장강도와 modulus, 인열저항성을 측정하여 Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 9에 나타낸 바와 같이, aging 온도(70°C, 10

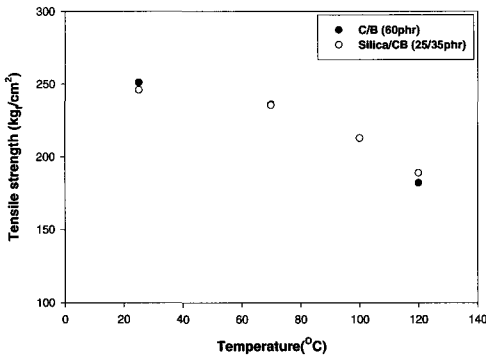


Figure 9. Tensile strength vs aging temperature of the carbon black and silica/carbon black filled NR vulcanizates; after aging for 5hrs at 25°C, 70°C, 100°C, and 120°C.

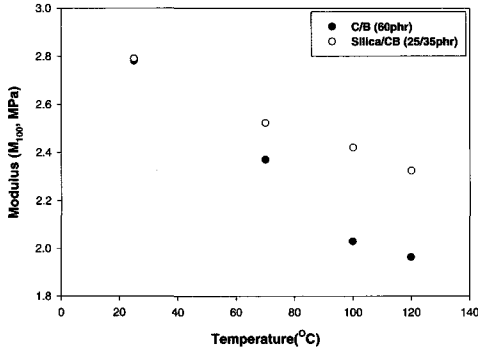


Figure 10. 100% modulus vs aging temperature of the carbon black and silica/carbon black filled NR vulcanizates; after aging for 5hrs at 25°C, 70°C, 100°C, and 120°C.

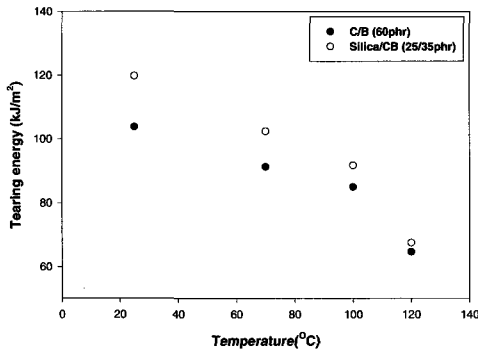


Figure 11. Tearing energy vs aging temperature of the carbon black and silica/carbon black filled NR vulcanizates; after aging for 5hrs at 25°C, 70°C, 100°C, and 120°C.

0°C, 120°C)에 따른 인장강도를 25°C에서 aging시킨 시편의 인장강도와 비교할 때 카본블랙 단독 사용의 경우 70°C에서 6%, 100°C에서 15.2%, 120°C에서 27.5%의 감소율을 나타낸 반면, 실리카/카본블랙을 혼합사용시 70°C에서 4.3%, 100°C에서 13.4%, 120°C에서 23.3%의 감소율을 나타내었다. 따라서 충전제로써 카본블랙을 단독사용한 경우보다 실리카/카본블랙을 혼합사용하는 것이 고온에서 더 낮은 인장강도 감소율을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 10에 나타낸 바와 같이, 카본블랙을 단독으로 사용한 경우는 온도에 따른 탄성을 감소가 아주 크지만 실리카를 혼합사용했을 경우는 상당히 완만한 감소 경향을 나타내고 있다. 충전제로써 카본블랙을 단독으로 사용했을 경우 aging 후 시편의 형태가 100°C 이상에서는 시편의 모서리에 크랙이 점점 늘어나는 현상을 볼 수 있었으며, 실리카와 혼합사용한 경우는 aging 후에도 시편의 상태는 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 이런 관점에서 볼 때, 실리카/카본블랙을 혼합사용했을 경우 coupling agent에 의한 실리카와 NR간의 결합이 더욱 더 강해진 것으로 판단된다.¹³

Fig. 11에서 나타낸 바와 같이, aging 온도가 상승함에 따라 카본블랙 단독사용과 실리카/카본블랙을 혼합사용한 경우 모두 인열에너지가 감소하는 경향을 보였다.

Gent등에 의하면, 고무의 높은 인열에너지는 점탄성적 에너지 소모가 많은데 기인하며 이러한 점탄성적 에너지 소모는 찢김이 일어나는 크랙선단의 영역 증가에 기인하는 것으로 알려져있다.¹⁰ 위의 설명과 같이 고무의 찢김에서 강한 점탄성적 거동은 크랙선단의 지름의 변화로 나타나며 이러한 크랙선단의 지름의 변화는 크랙이 진행된 파괴 단면의 찢김방향과 일치하는 것이 아니라 찢김방향에서 벗어난 knotty crack의 형성으로 설명할 수 있다.

본 실험의 trouser tear 시험에서도 이러한 시편의 knotty crack의 형성이 뚜렷이 나타나며 낮은 온도에서는 물성저하 요인이 거의 없어 이러한 knotty crack이 잘 나타나지만 고온에서는 보다 낮은 인열

에너지를 가지며 knotty crack의 범위 또한 줄어들었다.

충전제로서 카본블랙을 단독 사용하여 고온(70°C, 100°C, 120°C)에서 노화시킬 경우, 가황물의 열화가 심해 시편의 표면 크랙이 크게 성장함을 알 수 있었다. 따라서 고온으로 갈수록 더욱 더 낮은 인열에너지를 가지는 것으로 판단된다. 이에 반해, 실리카/카본블랙을 혼합 사용하여 고온(70°C, 100°C, 120°C)에서 노화시킬 경우, 가황물의 열화가 진행되나 카본블랙 단독과 비교해서는 현저하게 진행속도가 늦음을 알 수 있었다. 결과적으로 가황물의 열화가 적은 실리카/카본블랙을 혼합사용

한 경우가 더 낮은 인열에너지 감소를 나타내었다. 25°C에서의 crack initiation energy인 G_c 를 측정하여 Fig. 12에 나타내었다. 충전제인 카본블랙을 단독으로 사용했을 때와 비교해 실리카/카본블랙을 혼합사용했을 때의 G_c 값이 $70 \pm 10 \text{ J/m}^2$ 정도 더 높은 값을 나타내었다.

Cutting 초기단계인, $150 \sim 200 \text{ J/m}^2$ 정도의 tearing energy 범위에서 비교했을 때 카본블랙 단독사용과 실리카/카본블랙 혼합사용의 경우 cutting force의 변화 모양은 초기 cutting force가 상승하면서 최대값을 지나면 cutting force가 급격히 감소하다가 다시 급격히 증가하는 경향, 즉 "stick-slip" 현상이 뚜렷이 나타난다. 이에 대한 그림을 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에서 cutting force가 최대값을 지나면서, 카본블랙을 단독사용했을 경우는, 높낮이가 낮은 stick-slip 현상을 보이나, 실리카/카본블랙을 혼합사용했을 경우는, 카본블랙을 단독사용했을 경우보다 다소 높낮이가 큰 stick-slip 현상을 나타내었다. 이것은 충전제 종류에 따라 다르게 나타나는 현상으로 생각되며, 실리카와 카본블랙을 혼합사용했을 경우 cutting 선단에서 coupling agent에 의한 실리카와 천연고무의 화학적 결합이 카본블랙을 단독 사용했을 경우의 카본블랙과 천연고무의 물리적 결합 보다 더 우수한 저항성을 나타낸다고 판단된다.

변형율을 100%로 고정하고, 25°C, 70°C, 100°C,

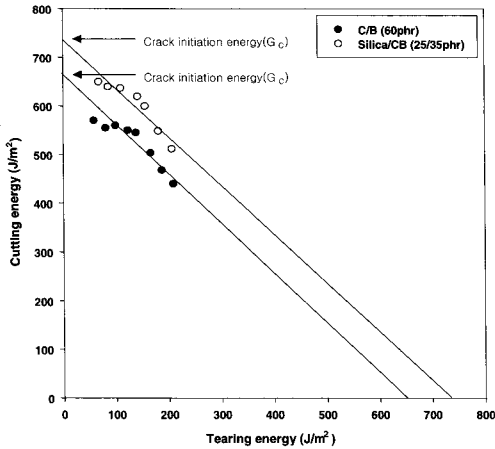


Figure 12. Cutting energy(G_T) as a function of tearing energy(G_I) of the carbon black and silica/carbon black filled NR vulcanizates; at 25°C.

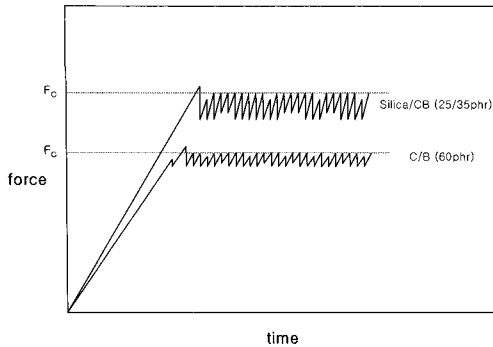


Figure 13. Force as a function of time of the carbon black and silica/carbon black filled NR vulcanizates.

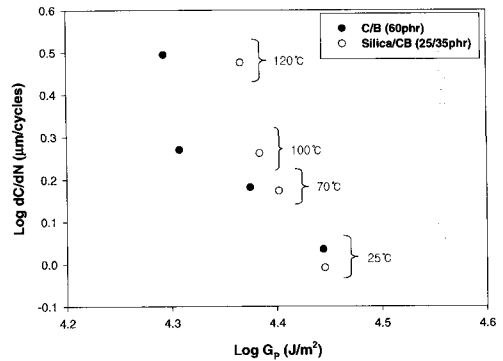


Figure 14. The rate of crack propagation as a function of strain energy release rate of the carbon black and silica/carbon black filled NR vulcanizates; after aging for 10hrs at 25°C, 70°C, 100°C, and 120°C.

120℃에서 10시간 aging 후 각 온도 분위기에서 크랙성장 저항성을 측정된 결과를 Fig. 14에 나타내었다.

25℃에서 70℃, 100℃, 120℃로 노화 온도를 높일수록 노화에 따른 가황물의 열화가 점점 심해, 각 온도에서의 노화 후 modulus가 감소하여 변형에너지 완화율(G_p) 값이 점점 감소함을 알 수 있었다. 카본블랙 단독 사용에서는 25℃에 비해 고온으로 갈수록 변형에너지 완화율(G_p) 값이 상당히 감소하는 것으로 보아 고온에서의 물성저하가 크게 나타나는 것을 알 수 있으며, 실리카/카본블랙 혼합사용할 경우에는 고온에서의 물성저하, 즉 탄성율의 감소가 적어 비교적 변형에너지 완화율(G_p) 값의 감소가 적은 것을 알 수 있었다.

각 온도에서, 실리카/카본블랙을 혼합사용한 경우, 높은 G_p 값에서 실험했음에도 불구하고, 카본블랙을 단독으로 사용한 경우보다 더 낮은 크랙성장속도를 나타내었다. 이러한 결과는 결국 충전제에 따른 영향으로 판단된다. Fig. 11에 나타낸 바와 같이 상대적으로 우수한 인열저항성을 가지는 실리카/카본블랙 혼합사용의 경우가 카본블랙 단독사용의 경우보다 더 높은 크랙성장 저항성을 나타내었다.

일반적으로 타이어 트레드 배합물의 $\tan \delta$ 값은 타이어 회전저항 및 젖은 노면에서의 제동력에 영향을 주며 $\tan \delta$ 값이 증가함에 따라 회전저항이 선

형적으로 상승하고 젖은 노면에서의 제동력이 선형적으로 개선된다.¹⁴⁻¹⁸ 이후에 따라 차이는 있지만 상온에서 타이어의 주행 온도는 보통 40℃~100℃ 정도이므로 회전저항 시험온도가 70℃이고, 젖어있는 노면의 온도의 범위는 0℃~30℃ 정도이므로 젖은 노면에서의 제동력 시험은 10℃ 정도의 온도에서 실시된다.

Fig. 15에서는 카본블랙 단독 사용과 실리카/카본블랙을 혼합 사용한 NR가황물의 $\tan \delta$ 값을 나타내었다. $\tan \delta$ 값 측정은 11Hz의 frequency와 -10 0℃~150℃의 온도범위에서 실시하였다. 젖은 노면에서의 제동력과 관련된 온도영역인 0℃~30℃에서는 실리카/카본블랙을 혼합사용한 NR가황물이 카본블랙을 단독사용한 NR가황물에 비해 높은 $\tan \delta$ 값을 나타내어 노면에서의 제동력이 개선될 것으로 예상되며, 타이어의 회전저항과 관련된 온도영역인 50℃~80℃ 사이에서는 실리카/카본블랙을 혼합사용한 NR가황물의 $\tan \delta$ 값이 낮아 회전저항이 작음을 알 수 있었다. 이는 충전제인 실리카 자체의 특성에 기인된 것으로 판단되며, 결론적으로 실리카와 카본블랙을 혼합사용하므로써 젖은 노면에서의 제동력이 개선되고, 회전저항을 줄임으로 인해 타이어의 연료효율을 높일 수 있을 것으로 예상된다.

또한, 고중량 궤도차량에 사용되고 있는 궤도고무에서 고하중과 히스테리시스(hysteresis)에 의해 궤도고무에 축적된 열은 고무부품의 수명(life time)을 단축시키고 있다. 히스테리시스에 의한 발열량은 정상 상태(steady-state)에서 식(8)과 같이 표현되어진다.¹²

$$\Delta T \propto E'' \epsilon^2 \quad (8)$$

E'' 은 loss modulus, ϵ 은 strain이다. 고무 재료의 온도 상승은 재료의 수명을 저하시키는 원인이 되므로, 이러한 온도 상승을 막으려면 E'' 과 ϵ (strain)이 작아야 한다. 따라서 Fig. 15의 결과와 같이 카본블랙을 단독사용하는 것 보다 실리카/카본블랙을 혼합사용하므로써 고온에서의 낮은 $\tan \delta$ 값은 고하중으로 인한 고무 재료의 온도 상승을 줄임과 동

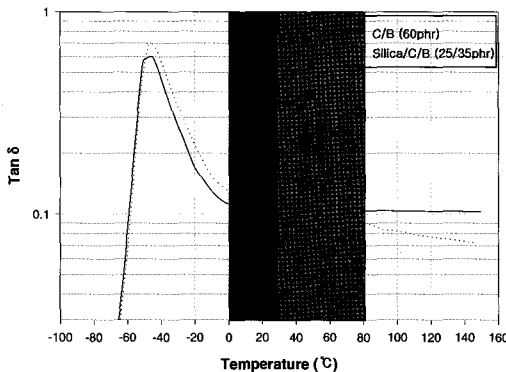


Figure 15. $\tan \delta$ as a function of temperature of the carbon black and silica/carbon black filled NR vulcanizates.

시에 고무 재료의 수명을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

IV. 결 론

실리카의 함량비에 따른 분산도는, 충전제 함량을 60phr로 고정했을 경우, 25phr이하 일 경우 분산성이 좋은 것으로 나타났으며, 실리카와 카본블랙의 함량비가 25/35인 경우가 가장 우수한 인열저항성과 내cutting성을 나타내었다.

크랙성장 특성에서는 함량비에 따른 β 값은 1.69~1.74 정도로 거의 비슷하였으나 크랙성장속도는 실리카/카본블랙의 함량비가 25/35인 경우가 가장 낮은 크랙성장속도를 나타내었다.

카본블랙 단독사용에 비해 실리카/카본블랙을 혼합사용한 경우가 70°C, 100°C, 120°C에서 노화 후 가황물의 열화가 적어 인장강도, 탄성율, 인열에너지의 낮은 감소율을 나타내었다.

25°C에서의 cutting 특성은 카본블랙 단독사용 뿐만 아니라 실리카/카본블랙 혼합사용에서도 "stick-slip"현상이 뚜렷이 나타났으며, 실리카/카본블랙 혼합사용의 경우 stick-slip의 높낮이가 다소 증가함을 알 수 있었다. 또한 cutting에 대한 다른 영향을 배제하고 충전제의 영향으로만 보았을 경우, 카본블랙 단독사용 보다는 실리카/카본블랙 혼합사용이 $70 \pm 10 \text{ J/m}^2$ 의 더 높은 crack initiation energy(G_c)를 나타내어 충전제로서 실리카/카본블랙 혼합사용이 더 우수한 내cutting성을 나타냄을 알 수 있었다.

온도에 따른 크랙 성장 특성은 고온으로 갈수록 탄성율 감소가 적은 실리카/카본블랙 혼합사용의 경우가 더 높은 변형에너지 완화율(G_p)에도 불구하고 낮은 크랙성장속도를 나타내었다. 따라서, 카본블랙 단독사용보다는 실리카/카본블랙(25/35) 혼합사용이 더 우수한 내크랙성을 나타냄을 알 수 있었다.

온도에 따른 동적 점탄성 특성은 노면에서의 제동력과 관련된 온도영역인 0°C~30°C에서는 실리카/카본블랙을 혼합사용한 NR가황물이 카본블랙을 단독사용한 NR가황물에 비해 높은 $\tan \delta$ 값을 나타

내어 노면에서의 제동력이 개선될 것으로 생각되고, 타이어 회전저항과 관련된 온도영역인 50°C~80°C 사이에서는 실리카/카본블랙을 혼합사용한 NR가황물의 $\tan \delta$ 값이 낮아 회전저항이 적을 것으로 판단된다.

감사의글

본 연구는 부산 경남 자동차 테크노 센타 연구비와 부산대학교 학술연구조성비(4년과제)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. P. Wagner, "Reinforcing Silicas and Silicates" *Rubber Chem. and Technol.*, **49**, 703 (1976)
2. Y. Ch. Jung, "카본블랙과 실리카의 혼합사용 [I]", *J. of the Korean Institute of Rubber Industry*, **20**, 229 (1985)
3. S. Wolff, "Chemical Aspects of Rubber Reinforcement By Fillers", *Rubber Chem. and Technol.*, **69**, 325 (1996)
4. S. S. Park, B. H. Park, K. Ch. Song, S. K. Kim, "실리카 및 카본블랙이 충전된 천연고무 가황물에서 배합 방법이 과열특성에 미치는 영향", *Polymer(korea)*, **24**, 220 (2000)
5. W. W. Barbin, M. B. Rodgers "Science and Technology of Rubber", ed. by J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, 2nd ed., p. 437, Academic Press, New York, (1994)
6. J. E. Shin, W. Kim, "Crack Resistance Properties of Natural Rubber Compounds for Tank Track Pads", *Elastomer*, **33**, 335 (1998)
7. S. Kim and S. Lee, "Effect of Crosslink Structures on The Fatigue Crack Growth Behavior of NR Vulcanizates with Various Aging Conditions" *Rubber Chem. and Technol.*, **67**, 649 (1994)
8. G. J. Lake and O. H. Yeoh, *Int. J. of Fracture*, **14**, 509 (1978)
9. G. J. Lake and O. H. Yeoh, "Effect of Crack Tip Sharpness on the Strength of Vulcanized Rubbers"

- J. Polym. Sci., Part B*, **25**, 1157 (1987)
10. A. N. Gent, S. M. Lai, C. Nah and Chi Wang, "Viscoelastic Effects in Cutting and Tearing Rubber", *Rubber Chem. and Technol.*, **67**, 610 (1994)
 11. Kil-Won Cho, Dae-ho Lee, "Viscoelastic Effects in Cutting of Elastomers by a Sharp Object" *J. Polym. Sci., Part B*, **36**, 1283 (1998)
 12. A. N. Gent, "Engineering with Rubber", Hanser Publishers, New York, (1992)
 13. M. J. Wang, Ping Zhang, Khaled Mahmud, "Carbon-Silica Dual Phase Filler, A New Generation Reinforcing Agent for Rubber: Part IX. Application to Truck Tire Tread Compound", *Rubber Chem. and Technol.*, **74**, 124 (2001)
 14. Michael E. Martini, ACS 122nd, paper No. 45 (1982)
 15. W.M. Hess and W. K. Klamp, ACS 122nd, paper No. 28 (1982)
 16. G. F. Morton and L. H. Krol, ACS 122nd, paper No. 46 (1982)
 17. K. H. Nordsiek, Mar1, Kautschuk + Gummi-kunststoffe 38 Jahrgang Nr³ / 85, pp. 178-185 (1985).
 18. Mr. G. L. Day and Mr. Donard, G.Moore, IISRP 26th Annual Meeting, "Comparison of emulsion vs. solution SBR", Firestone Synthetic Rubber & Latex Co.