



## 실란처리된 실리카가 천연고무 복합소재 내에서 실리카 입자간 상호 관계 계수( $\alpha_F$ )에 미치는 영향의 비교

김성민·최창용\*·장미경\*·나재운\*·김광제†

동아타이어공업(주), \*순천대학교 공과대학 고분자공학과  
접수일(2012년 1월 12일), 수정일(2012년 1월 20일), 게재확정일(2012년 1월 31일)

### Measurements of the Silica-Silica Interaction Parameter ( $\alpha_F$ ) of the Silane treated Silica Filled Natural Rubber Compound

Sung Min Kim, Chang Yong Choi\*, Mi Kyeong Jang\*,  
Jae Woon Nah\*, and Kwang Jea Kim†

Dong Ah Tire & Rubber Co., Ltd., Gyeongnam Yangsan 626-110, Korea

\*Department of Polymer Science and Engineering, Sunchon National University, Jeonnam 540-742, Korea

(Received January 12, 2012, Revised January 20, 2012, Accepted January 31, 2012)

**요약** : 실란처리된 실리카가 천연고무 복합소재 내에서 실리카 간의 구조 발달 상수  $\alpha_F$ 에 미치는 영향을 비교하였다. 기존의 질량분율로 표시하던 Wolff의 방법을 본 실험에서는 부피분율을 사용하여 Wolff의 값과 비교하였다. 두 표현방식 모두 실리카의 함량이 증가할수록  $\alpha_F$ 값이 증가하는 경향을 보였다. 또한 부피분율로 표현하였을 시  $\alpha_F$ 값 간의 차이가 더욱 커지는 것을 관찰하였다. 따라서 부피분율로 표현하는 것이  $\alpha_F$ 값의 차이를 관찰하는데 있어서 기존에 질량분율을 사용하는 Wolff의 방법 보다는 차이를 뚜렷하게 나타낼 수 있다는 것을 관찰하였다. 또한 촉진제의 양을 변화시켜 관찰한  $\alpha_F$ 값의 변화와 비교하였다.

**ABSTRACT** : The silica-silica interaction parameter ( $\alpha_F$ ) of the silane treated silica filled natural rubber (NR) compound was investigated. The measured  $\alpha_F$  values using mass fraction method following Wolff's theory were compared with volume fraction method. As silica concentration increased, the  $\alpha_F$  value increased for both methods. The value of  $\alpha_F$  expressed as volume fraction was higher than that of mass fraction, which resulted in large gaps between  $\alpha_F$  values. The effect of accelerator (MBT) concentration on  $\alpha_F$  values was compared.

**Keywords** :  $\alpha_F$ (measure of the in-rubber structure of the filler), silica / silane, silica structure, Wolff's theory, natural rubber(NR).

## I. 서 론

표면이 hydroxyl 그룹으로 이루어져 있는 실리카는 실란과 함께 고무복합소재에 첨가되었을 시 고무사슬과의 3차원적 사슬구조를 형성한다. 따라서, 카본블랙을 첨가했을 시 보다 회전저항력(rolling resistance) 및 노면접지력(traction) 등에서 우수한 물성들을 보인다. 따라서 실리카는 연비 향상과 눈이나 비가 왔을 시 노면접착력이 우수한 성능이 요구되는 타이어의 tread compound 제조에 사용되고 있다.<sup>1</sup> 그 동안 실리카의 보강효과,<sup>2</sup> 실리카-실란의 반응,<sup>3,8</sup> 실란-고무의 반응,<sup>9</sup> 실리카-실란 컴파운드에 대해 아연이온,<sup>10</sup> 수분,<sup>11</sup> 촉진제<sup>12,13</sup>가 미치는 영향 등 다양한 연구들이 있었다.

컴파운드 내에서 충전제의 구조 발달에 대한 특정 상수를 나타내는 표현은 Wolff가 처음으로 제안하고 실리카와 카본블랙이 충전된 시스템을 비교하였다.<sup>14,15</sup> 하지만 실란이 처리된 실리카 시스템 내에서  $\alpha_F$ 값을 비교한 연구는 미비한 수준이다.<sup>16</sup>

$\alpha_F$ 는 가황물 내에 존재하는 충전제 구조의 특징을 묘사하는데 이용되는 개념으로 입자간 상호관계계수("a measure of the in-rubber structure of the filler")<sup>15</sup>로 표현된다. 혹자는 입자-고무간 상호작용계수로 해석하였다.<sup>16,17</sup> 하지만, 이는 앞에 언급한 표현으로 수정하여 표현되어야 할 것이다. 컴파운드에 충전제가 존재할 경우 가황과정 동안 레오미터에 의해 측정되는 토크 상승값( $T_{\max-\min}$ )은 충전제가 없는 경우와 비교했을 시 일반적으로 증가하는 경향을 보인다.<sup>1</sup> Wolff는 충전제의 유무에 따른 토크 상승값( $T_{\max-\min}$ )사이의 관계로부터  $\alpha_F$ 를 위와

† 대표저자 E-mail: kkim@dongahtire.co.kr

같이 정의하였다.<sup>14</sup> Wolff는  $\alpha_F$ 에 대해서 폴리머에 대한 충전제 함량의 비율을 질량개념을 사용하여 표현하였다.

본 연구에서는 부피개념을 이용하여 실란처리된 실리카가 충전된 천연고무 내에서 실리카의 구조 발달에 대한 특정 상수( $\alpha_F$ )를 계산하고 기존 Wolff의 표현방법과 비교하여 표현하였다. 실리카 변량에 따른  $\alpha_F$ 값의 영향과 기존에 측정된 2-mercapto benzothiazole(MBT)의 첨가량 변화에 따른  $\alpha_F$ 값을 비교하였다.<sup>16</sup>

## II. 실험

### 1. 실험 재료

천연고무(Natural Rubber)는 PAN RUBBER사에서 제조한 무늬점도(Mooney viscosity)가 ML 1+4(100 °C)에서 50(+5, -5)인 STR5 CV 50 grade를 사용하였다. 실리카는 SHANDONG Link Silica Co., Ltd.사에서 제조한 평균 입자크기가 15 nm, BET surface area가 160~190 m<sup>2</sup>/g인 실리카(LK955-1)를 사용하였다. 커플링제는 DEGUSSA에서 제조한 TESPT (bis (3-triethoxy silyl propyl) tetrasulfane, Si-69)를 사용하였고, 활성제로는 피제이 캄텍(주)에서 제조한 zinc oxide와 SURIACHEM사에서 제조한 stearic acid, 그린케미칼사의 KONION PEG-4000을 사용하였다. 가교제로는 미원상사(주)의 유허(MIDAS SP 325)을 사용하였다. 촉진제는 QINGDAO DUOTE사의 2-mercapto benzothiazole(MBT)를 사용하였다.

### 2. 배합

본 실험에 사용한 밀폐식 혼합기는 탄젠셜(tangential)타입으로 로터의 회전수가 44 rpm인 1.6리터(L)의 반바리믹서(banbury mixer, BS-B16S, Bongshin Casting & Machinery Co., Ltd.)를 이용하였다. 롤밀(two roll mill)은 각 롤의 속도비가 1:1.2이고 앞 롤의 회전수는 19 rpm인 대웅기계공업사의 제품을 사용하였다. 배합은 2단계에 걸쳐 진행하였다. 먼저 1단계는 천연고무와 실리카, 커플링제를 넣고 5분간 믹싱한 다음, zinc oxide, stearic acid, PEG를 넣고 다시 5분간 믹싱하여 master batch 1 (MB1)를 제조하였다. 2단계는 롤밀을 이용해서 MB1과 황 및 가황촉진제(MBT)를 배합하여 master batch 2 (MB2)를 제조하였다. 각 실리카 함량(10~40 phr)에 대해서 MBT의 양은 0~4 phr까지 변량시켜 첨가하였다. 롤작업 동안 생기는 viscous heat에 의한 스코치 발생을 방지하기 위해서 4분내에 혼합을 완료하였다. Table 1에 각 배합 단계를 나타내었다.

Table 2에는 실험에 사용한 컴파운드의 배합비를 나타냈다. 본 배합에서는 실리카 무게의 10%에 해당하는 실란을 첨가하였다.

Table 1. Mixing Procedure

Step 1:

Time (min.sec.)	Action
0.00	open ram; add rubber
0.10	close ram
0.40	open ram; add silica and silane
1.00	close ram
6.00	open ram; sweep
7.00	add ZnO, PEG, and stearic acid; close ram
12.00	dump

Step 2:

Time (min.)	Action
0.00	load compound; add sulfur and accelerator (MBT)
4.00	dump

Table 2. Formulation Used in This Study (Unit ; phr)

Materials	Specimens				Product name
N R <sup>1)</sup>	100	→	→	→	CV 50
Silica	10	20	30	40	LK955-1
Silane	1	2	3	4	Si-69 <sup>2)</sup>
ZnO	5	→	→	→	ZnO#S
Stearic Acid	2	→	→	→	Stearic Acid
PEG <sup>3)</sup>	2	→	→	→	KONION
Sulfur	2	→	→	→	MIDAS SP 325
	-	→	→	→	
	1	→	→	→	
MBT <sup>4)</sup>	2	→	→	→	M
	3	→	→	→	
	4	→	→	→	

<sup>1)</sup> natural rubber, <sup>2)</sup> TESPT (bis (triethoxy silyl propyl) tetrasulfane), <sup>3)</sup> poly (ethylene glycol), <sup>4)</sup> 2-mercapto benzothiazole

### 3. 평가

컴파운드 내에서 충전제의 구조 발달에 대한 특정 상수( $\alpha_F$ )는 Wolff가 제안한 다음 식을 이용하였다.<sup>14</sup>

$$\frac{D_{\max}^F - D_{\min}^F}{D_{\max}^F - D_{\min}^F} - 1 = \alpha_F \cdot \frac{m_F}{m_P} \quad (\text{Eq 1})$$

$D_{\max}^F, D_{\min}^F$  : maximum and minimum torque of the filled rubber compounds

$D_{max}^P, D_{min}^P$  : maximum and minimum torque of the gum  
 $m_F, m_P$  : filler and polymer mass in the compounds  
 $\alpha_F$  : measure of the in-rubber structure of the filler

Wolff의 정의(Eq 1)에 의하면 충전제의 네트워크 형성이 증가함에 따라  $\alpha_F$  값 역시 증가한다. 본 실험에서는 기존 (Eq 1)의 질량분율 ( $m_F / m_P$ )을 부피분율 ( $v_F / v_P$ )로 대체하여  $\alpha_F$  값을 아래와 같이 표현하였다.

$$\frac{D_{max}^F - D_{min}^F}{D_{max}^P - D_{min}^P} - 1 = \alpha_F \cdot \frac{v_F}{v_P} \quad (\text{Eq 2})$$

$v_F, v_P$  : filler and polymer volume

비중과 질량을 이용하여 NR과 실리카의 부피를 구하였으며 사용한 비중은 NR(CV 50)과 실리카(LK955-1) 각각 0.930, 2.200 이다.

$T_{min}$ 과  $T_{max}$ 은 대경(주)의 레오미터(DRM-100)를 이용하여 160 °C에서 20분 동안 평가하였다.

### III. 결과 및 토론

Wolff의 연구에 따르면  $\alpha_F$ 는 카본블랙의 로딩량 증가에는 독립적인데 반해 실리카의 로딩량이 많을수록 증가하며 특히 로딩량이 매우 많을 때 급격한 증가를 보인다.<sup>14</sup> 이는 실리카의 높은 표면에너지에 기인하는 것으로 실리카는 카본블랙에 비해 쉽게 응집이 일어나며 2차 구조가 발달한다. 2차 구조의 결합은 매우 강력해서 레오미터에 의한 응력변형으로는 쉽게 파괴되지 않는다. 이와 같은 이유로 충전되는 실리카가 많을수록  $\alpha_F$  값이 증가하는 경향이 나타났다. 한편 본 연구에서는  $\alpha_F$  값을 표현하기 위하여 필러와 폴리머의 질량분율 ( $m_F / m_P$ ) 대신에 부피분율 ( $v_F / v_P$ )을 사용하여 표현하였다(Eq 2). 질량분율을 사용하였을 시 실리카의 함량이 증가할수록  $\alpha_F$  값이 증가함을 보여주었고 본 연구에서 부피분율을 사용하였을 경우에도 질량분율과 동일하게 실리카 함량이 증가할수록  $\alpha_F$  값이 증가하였다. 하지만 질량분율을 사용한 경우보다 부피분율을 사용하였을 경우에  $\alpha_F$  값의 차이가 더 커지는 결과를 보였다. 이는 부피분율의 값이 질량분율에 비해 작기 때문인 것으로 해석된다. 예를 들어 MBT 1, 실리카 40 phr 일 경우, 부피분율을 사용한 식에서  $\alpha_F$  값은 8.53으로 질량분율을 사용했을 때의 값인 3.61에 비해서 약 136%가 증가하였다. 이처럼  $\alpha_F$  값을 표현하는 식에서 질량분율 대신에 부피분율을 사용한 경우,  $\alpha_F$  값이 나타나는 경향성은 유지하면서 전체적인 값이 크게 증가하여 변화하는 상태를 관찰하기 쉽다는 점이 관측되었다. 동일한 MBT 함량에서 실리카량의 증가에 따른  $\alpha_F$  값의 변화를 Figure 1에 나타내었다.

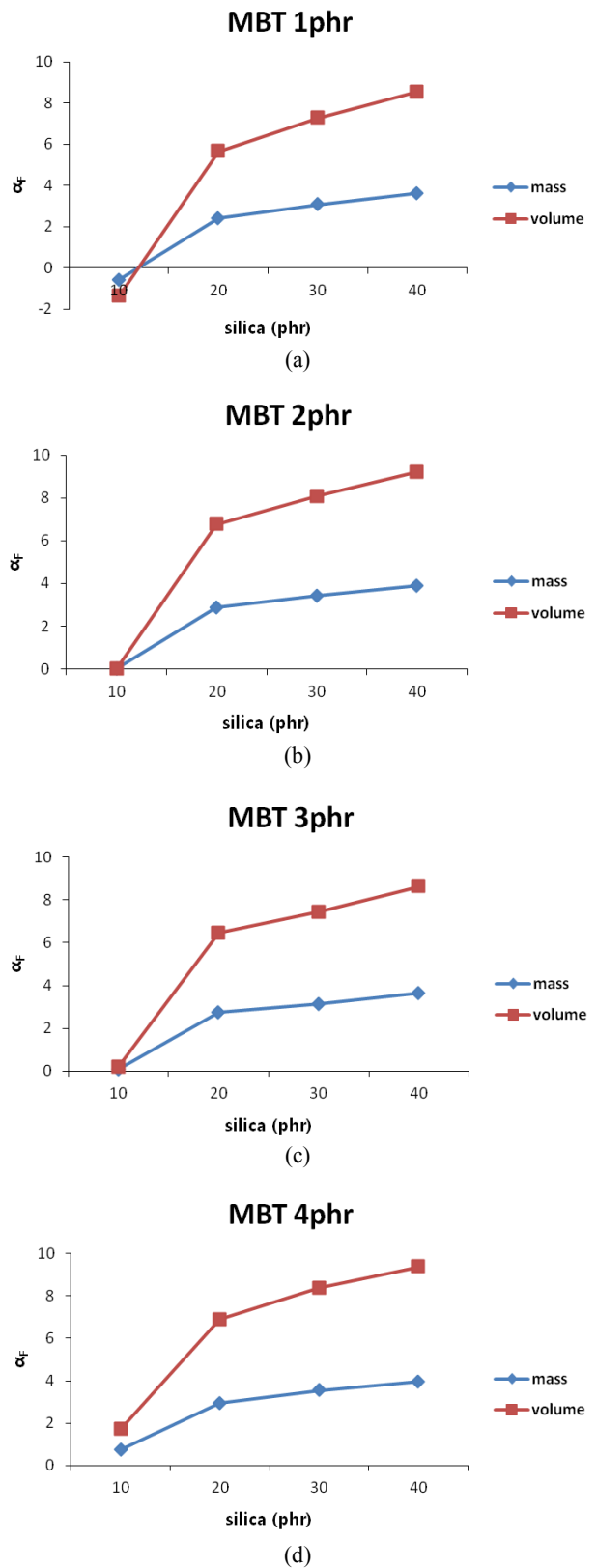


Figure 1. The  $\alpha_F$  value calculated from mass and volume fraction as a function of silica loading at (a) 1, (b) 2, (c) 3, and (d) 4 phr MBT.

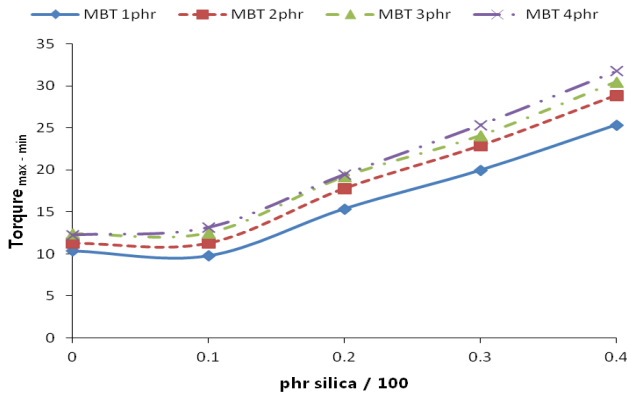


Figure 2. The torque rise ( $T_{\max-\min}$ ) of each compound as a function of silica loading with various MBT content(1, 2, 3, 4 phr).<sup>16</sup>

### 1. 고찰

Figure 2은 충전제와 촉진제 첨가량을 변화시킨 조건에서 토크 상승값( $T_{\max-\min}$ )과 충전제 함량을 각 축에 나타낸 그래프<sup>16</sup>이다.

Figure 2에서 충전제에 의한 보강성 증가가 크로스링킹 반응에 영향을 미치지 않는다면 다음과 같은 조건이 성립된다.<sup>14</sup>

Torque rise( $T_{\max-\min}$ )와 충전제 첨가량을 각 축으로 하는 그래프에서,

- 1) 촉진제와 황의 첨가량에 따라서 각기 다른 기울기의 “선형관계”가 나타난다.
- 2) 선형으로 그려진 그래프의 연장선들이 X축의 일정한 점에서 교차한다.

위 모델은 특히 카본블랙일 경우 그 거동이 일치하며 실리카는 다른 패턴을 보인다.

Figure. 2에서 MBT의 첨가량 별로 나타난 좌표값들을 연결한 선이 선형관계를 나타내지 않았고 실리카양이 증가함에 따라 점점 증가하는 경향을 나타냈다. X축의 일정한 점에서 교차하는 연장선들을 나타낼 수 없었다. 실리카는 임계농도 이상에서 2차 결합구조(agglomerate)가 형성된다. 그래프의 기울기가 선형이 아닌 것은 발달된 2차 구조를 가진 실리카가  $\alpha_F$ 값에 영향을 미치는 것을 의미한다.

촉진제의 함량을 변화시켜 컴파운드 내에서 충전제의 구조 발달에 관한 특정 상수( $\alpha_F$ )에 대하여 평가한 결과를 Table 3에 요약하였다.<sup>16</sup>

여기에서 각각의 MBT첨가량(1, 2, 3, 4 phr)에 대해서 실리카양이 증가됨에 따라  $\alpha_F$ 값 역시 증가하는 경향을 보여주었다. 하지만 동일한 실리카양(10, 20, 30, 40 phr)에 대해서는 MBT의 첨가량이 증가함에 따라  $\alpha_F$ 값의 변화에 뚜렷한 경향성이 나타나지 않았다.<sup>16</sup>

위의 결과들을 종합하면 실리카의 함량이 증가함에 따라  $\alpha_F$ 값 또한 크게 증가하는 경향을 보였다. 이는 Wolff의 표현<sup>14</sup>

Table 3. Measured  $\alpha_F$  values of Silane/Silica/Natural Rubber Compounds with Various Silica Loading, (10, 20, 30, 40 phr) along with Various MBT Content, (1, 2, 3, 4 phr)

		mass ( $m_F / m_P$ )	volume ( $v_F / v_P$ )	
Silica 10 phr	MBT (phr)	1	-0.58	-1.37
		2	0	0
		3	0.08	0.19
		4	0.73	1.74
Silica 20 phr	MBT (phr)	1	2.40	5.66
		2	2.88	6.77
		3	2.74	6.45
		4	2.93	6.89
Silica 30 phr	MBT (phr)	1	3.08	7.27
		2	3.42	8.08
		3	3.15	7.43
		4	3.55	8.39
Silica 40 phr	MBT (phr)	1	3.61	8.53
		2	3.89	9.22
		3	3.65	8.64
		4	3.96	9.38

과도 일치한다. 또한 촉진제(MBT) 함량의 증가와  $\alpha_F$ 값의 변화는 독립적인 관계임을 나타낸다.

### IV. 결론

실리카 무게 대비 10%로 실란이 처리된 실리카로 충전된 천연고무 복합소재에 대해서 실리카의 함량변화가 미치는 영향을 파악하기 위해 컴파운드 내에서 충전제의 구조 발달에 대한 특정상수( $\alpha_F$ )를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

$\alpha_F$ 를 나타내는 관계에서 필러와 폴리머의 질량분율 ( $m_F / m_P$ )(Eq 1) 또는 부피분율 ( $v_F / v_P$ )(Eq 2)을 사용하여 표현하였을 경우, 두 경우 모두 실리카 함량이 증가함에 따라  $\alpha_F$ 값이 증가하는 경향을 보였다. 그리고 부피분율로  $\alpha_F$ 를 표현하는 방법이 Wolff의 방법보다는 전체적인 값의 차이가 커지는 것을 관찰하였다.

또한 동일 조건에서 MBT의 첨가량을 증가시켰을 때, 천연고무-실란/실리카 컴파운드 내에서 실리카의 구조 발달에 대한  $\alpha_F$ 에 큰 변화가 나타나지 않았다.

즉, 실란처리된 실리카 함량이 증가함에 따라  $\alpha_F$ 값은 증가하였다. 이는 MBT의 첨가량 증가가  $\alpha_F$ 값의 증가에 큰 영향을 미치지 않는 것과 비교된다.

## 참 고 문 헌

1. J. L. White and K. J. Kim, "Thermoplastic and Rubber Compounds", Hanser, Munich, 2008.
2. M. P. Wagner, "Reinforcing Silicas and Silicates", *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
3. S. Wolff, "Reinforcing and Vulcanization Effects of Silane Si 69 in Silica-Filled Compounds", *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **34**, 280 (1981).
4. S. Wolff, "Optimization of Silane-Silica OTR Compounds. Part 1: Variations of Mixing Temperature and Time During the Modification of Silica with Bis-(3-Triethoxysilylpropyl)-Tetrasulfide", *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 967 (1982).
5. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1982.
6. K. J. Kim and J. VanderKooi, "TESPT and Treated Silica Compounds on TESPT Rheological Property and Silica Break Down in Natural Rubber", *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
7. R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, "Polymer Nanocomposites Handbook", CRC Press, Boca Raton, 2009.
8. K. J. Kim and J. L. White, "TESPT and Different Aliphatic Silane Treated Silica Compounds Effects on Silica Agglomerate Dispersion and on Processability During Mixing in EPDM", *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 50 (2001).
9. K. J. Kim, "Amino Silane, Vinyl Silane, TESP, ZS(TESP/Zinc Complex) Effects on Carbon Black/Clay Filled Chlorobutyl Rubber(CIIR) Compounds Part II: Effects on Soft Clay/Carbon Black Filled Compounds", *Carbon Letters*, **10**, 109 (2009).
10. K. J. Kim and J. VanderKooi, "Zinc surfactant Effects on Processability and Mechanical Properties of Silica Filled Natural Rubber Compounds", *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 772 (2004).
11. K. J. Kim and J. VanderKooi, "Moisture Effects on TESP-silica/CB/SBR Compounds", *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
12. S. M. Kim, C. S. Nam, and K. J. Kim, "TMTD, MBTS, and CBS Accelerator Effects on Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization Properties", *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 144 (2011).
13. C. Y. Choi, S. M. Kim, Y. H. Park, M. K. Jang, J. W. Nah, and K. J. Kim, "Thiuram, Thiazole, and Sulfenamide Accelerators Effects on Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization and Mechanical Properties", *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 411 (2011).
14. S. Wolff, "Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
15. E. H. Tan, S. Wolff, M. Haddeman, H. P. Grewatta, and M. J. Wang, "Filler-Elastomer Interactions. Part IX. Performance of silicas in Polar Elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 594 (1993).
16. S. M. Kim and K. J. Kim, "Thiazole Type Accelerator Effects on Silane/Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization and Mechanical Properties", *Polymer(Korea)*, **36** (2011).
17. S. Lee and N. C. Park, "The Study on Physical Properties of Rubber Compounds with Silica Doped Carbon Black", *Elastomer*, **33**, 44 (1998).