



카르복실화 SBR 라텍스와 산화아연을 이용한 SBS의 내마모성과 데브리시(debris) 개선 연구

이진혁^{***} · 배종우^{**} · 김정수^{**} · 윤유미^{**} · 조남주^{*†}

^{*}부산대학교 고분자공학과, ^{**}한국신발피혁연구원 혁신소재사업단 고무연구실
접수일(2013년 7월 15일), 수정일(1차 : 2013년 8월 2일, 2차 : 2013년 8월12일), 게재확정일(2013년 8월 19일)

Improvement of Abrasion and Debris on Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer with Carboxylated SBR Latex and Zinc Oxide

Jin Hyok Lee^{***}, Jong Woo Bae^{**}, Jung Su Kim^{**}, Yoo-Mi Yoon^{**}, and Nam-Ju Jo^{*†}

^{*}Department of Polymer Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

^{**}Rubber Research Team, Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received July 15, 2013, Revised August 2, 2013, August 12, Accepted August 19, 2013)

요약 : 본 연구에서는 carboxylated SBR latex와 zinc oxide가 SBS 복합재의 내마모성과 debris 특성 개선에 미치는 영향을 관찰하였다. 실리카를 첨가한 SBS 복합재는 실리카 입자간의 수소 결합에 의한 강한 filler-filler interaction으로 인한 낮은 분산성 때문에 기계적 강도, NBS 내마모성, debris 특성이 전체적으로 감소하는 것으로 나타났다. carboxylated SBR latex를 첨가한 SBS 복합재는 carboxyl group과 실리카의 silanol group간의 결합을 통하여 filler-filler interaction이 감소하고 실리카의 분산성이 증가하기 때문에 기계적 강도, NBS 내마모성, debris 특성이 향상되는 것을 확인 하였다. carboxylated SBR latex와 zinc oxide를 동시에 첨가한 경우, carboxyl group에 의한 실리카의 분산성 향상과 더불어 zinc ion과 carboxyl group간의 ion cluster 형성을 통하여 물성이 크게 증가하였다. Zinc ion과 carboxyl group간의 ion cluster 형성은 1550~1650cm⁻¹의 zinc carboxylate group stretch 피크의 FT-IR 분석 결과로 확인하였다. carboxylated SBR latex와 zinc oxide를 첨가한(SC-4) 복합재의 경우, 인장강도 156kgf/cm², 신장율 936%, 인열강도 59.4kgf/cm의 우수한 기계적 강도를 나타내었으며, NBS 내마모성은 338%로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 또한, 표면 마찰 시에 debris 발생 역시 크게 감소하며, 표면 마찰 저항의 증가로 파도 형태의 마모 특성을 나타내었다.

ABSTRACT : In this study, we observed the effect of carboxylated SBR latex and zinc oxide on styrene-butadiene-styrene(SBS) composites for improving abrasion and debris. SBS composite, which added only silica, showed poor mechanical properties, NBS abrasion, and debris, caused by strong filler-filler interaction of silica. In case of adding carboxylated SBR latex, mechanical properties, NBS abrasion and debris of SBS composite were improved. Because of carboxyl group of carboxylated SBR latex interacted with silanol group of silica. Both carboxylated SBR latex and zinc oxide were added, SBS composite showed highest mechanical properties, NBS abrasion, and debris by forming ion cluster between carboxylated SBR latex and zinc oxide. By FT-IR analysis, ion clusters were confirmed that observed zinc carboxylated group stretch peak at 1550~1650cm⁻¹ range. SBS composite, SC-4, showed excellent mechanical properties ; tensile strength 156kgf/cm², elongation 936%, tear strength 59.4kgf/cm ; and excellent abrasion characteristics ; NBS abrasion 338%. Also, debris of SC-4 was minimized and showed wave-shape in fracture surface.

Keywords : SBS composite, carboxylated SBR latex, ion cluster, debris, NBS abrasion

I. 서 론

TPE(thermoplastic elastomer)는 고무의 탄성과 열가소성 플라스틱 수지의 우수한 가공성을 동시에 발현하는 소재로서 비중이 낮으며 가황 공정이 필요 없어 연비 향상을 위한 경량

화 및 재활용이 용이한 친환경 소재이다. 이러한 TPE 중에서 TPS(styrenic thermoplastic elastomer)는 넓은 경도 범위, 양호한 내굴곡성 및 내마모성, 낮은 밀도, 용이한 재활용성 등으로 TPE 중에서 가장 많이 사용되고 있으며, 전체 소비 시장의 40%를 차지하는 범용 소재이다. 이러한 TPS는 자동차 에어백 커버, 인테리어 스킨, 인스트루먼트 패널, 튜브, 파이프, 필름 등의 자동차 부품 소재 및 산업용 소재로써 널리 사용되고

[†]Corresponding Author. E-mail: namjujo@pusan.ac.kr

있다.¹² 하지만 고무와 비교하여 낮은 내마모성과 마모시 발생하는 debris는 TPS 소재의 한계성으로 인식되고 있으며, 타이어와 신발 겔창 등의 내마모성이 요구되는 분야에 대한 응용에 제한적인 단점이 있다. 대표적인 TPS 중 하나인 SBS (styrene-butadiene-styrene block copolymer)는 높은 가격 경쟁력, 우수한 기계적 강도 및 가공성의 장점을 갖는 소재이며, 이에대한 내마모성 개선 연구가 다양하게 이루어져 왔다. 내마모성 개선을 위한 가장 범용적인 방법으로써 실리카 첨가를 통한 내마모성 개선 연구가 다양하게 이루어져왔다.^{3,5} 하지만, 실리카는 표면에 극성기인 silanol group(-OH)이 있어 비극성의 SBS와 상용성이 떨어지며, silanol group에 의한 강력한 filler-filler interaction에 의한 실리카의 agglomeration은 가공성 저하 및 분산성의 저하로 물성 보강 특성보다는 불순물로써 작용하여 오히려 물성이 저하되는 특성을 나타낸다. 이러한 실리카의 분산성 문제를 해결하기 위하여 대표적으로 실란 커플링제가 사용되어져 왔다. 실란 커플링제는 양 끝단부에 alkoxy group과 organo-functional group을 갖는다. 말단의 alkoxy group은 실리카 표면의 silanol group과 반응하여 안정한 siloxane 결합을 형성시키며, 다른 말단의 organo-functional group은 황 가교시에 고무와 결합하여 filler-matrix interaction을 형성시킨다. 이러한 반응을 통하여 실란 커플링제는 실리카의 분산성을 높이고 고무와의 결합력을 강화시켜 실리카의 보강성을 효율적으로 증대시키는 것으로 보고되어 왔다.⁶ 하지만 사출 성형 공정에 있어서 silane coupling agent는 악취를 발생시키며, 재활용시 coupling agent와 기재간의 결합 파괴로 인하여 물성이 저하되기 때문에 SBS 복합재에 대한 사용이 부적합하다. 본 연구에 앞서 당 연구팀에서는 carboxyl group이 있는 극성 기재를 이용하여 실리카의 분산성을 향상시키는 법에 관한 연구를 보고한 바 있다.⁷ 극성의 carboxylated SBR latex의 carboxyl group을 이용하여 실리카 표면의 silanol group과 반응시킴으로써 실리카의 filler-filler interaction을 감소시킴으로써 실리카의 분산성을 개선한바 있다. Van Duin등은 maleated polyethylene 또는 maleated EPDM에 Zn, K 등의 metal을 반응시켜서 형성된 metal-acid complex의 ionic interaction을 이용한 열가역성 탄성체를 연구 보고하였다.⁸ 이러한 ionic interaction을 이용한 열가역성 탄성체는 도입된 ionic group들간의 network structure 형성으로 cross-linking property를 나타내게 되고 고온에서는 aggregate된 분자들의 mobility가 증가되어 결합력이 약해짐으로서 열가역적인 성질을 나타낸다는 여러 결과들이 발표되었다.^{9,10} 당 연구팀에서는 이러한 열가역성 이온 결합을 이용한 citraconated EPDM에 관한 연구를 보고한 바 있다.¹¹

따라서 본 연구에는 SBS 복합재에서 한계라고 여겨져 왔던 내마모성과 debris 특성을 개선하기 위하여 극성 기재를 이용하여 SBS 복합재에 대한 실리카의 분산성을 개선시키고, ion cluster를 형성시킴으로써 비가역성의 화학 결합이 아닌 가역

성의 결합을 유도하고자 하였다. 이러한 ion cluster 형성을 통한 물성 향상은 TPE의 재활용 특성을 유지함과 동시에 내마모성과 debris 특성을 개선시킬 수 있을 것으로 예상되어진다.

II. 실험

1. 실험재료

SBS는 (주) 금호석유화학에서 판매하는 SBS 201(radial structure, styrene content : 31.5wt%, MI : 6)을 주 기재로 사용하였다. carboxylated SBR latex는 (주) 금호석유화학에서 판매하는 C-SBR 106(고형분 함량 48wt%, T_g -16°C)을 사용하였다. 실리카는 Rhodia사에서 판매하는 Silica 175(비표면적 155m²/mg)을 사용하였다. 기타 첨가제는 일반적으로 사용하는 범용 제품을 사용하였다.

2. 샘플 제조

실리카 케이크(Silica cake) carboxylated SBR latex는 solvent인 물이 52wt%인 조성물이므로 시편 제조 시 물의 기화로 인한 성형 불량 발생하므로, 실리카 케이크를 다음의 공정에 준하여 제조하여 사용하였다. 1) carboxylated SBR latex에 실리카를 중량비 1:1로 혼합시켜, 2) mechanical stirrer를 이용하여 30rpm의 속도로 약 30분간 교반 후, 3) 80°C의 convection oven에서 6시간 동안 건조하였다.

SBS 복합재(SBS composite) Technovel(Japan)사의 co-rotating twin-screw extruder (model KZW25TW-40/60HG-NH(-440), ϕ 25, L/D = 60)를 이용하여 SBS 복합재를 제조하였다. 본 연구에서 제조한 SBS 복합재의 조성을 다음의 Table 1에 나타내었다. 실리카 첨가가 SBS 복합재에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 실리카를 10phr 첨가하였으며(SC-2), 극성 기재 사용에 따른 실리카의 분산성 향상과 이에 따른 영향을 관찰하기 위하여 carboxylated SBR latex를 10phr 첨가하였다(SC-3). 또한 carboxyl group과 zinc ion간의 ion cluster 형성을 유도하고 이에 따른 영향을 관찰하기 위하여 carboxylated SBR latex와 zinc oxide를 각각 10phr, 1phr 첨가하여 SBS 복합재를 제조하였다(SC-4). SBS 복합재 조성 설계에 있어서 carboxylated SBR latex의 고형물 함량을 고려하여 전체 matrix 함량이 동일하도록 조절하였다. 압출 조건은 Table 2와 같이 hopper에서 die까지 온도를 100~140°C로 설정하였으며, screw rate는 150rpm, feed rate는 12.0kg/h로 설정하였다. 압출되어 나온 SBS 복합재는 냉각수조에서 수냉 시킨 후, pelletizer를 이용하여 SBS 복합재 pellet을 제조하였다. 제조한 SBS 복합재 pellet은 60°C의 convection oven에서 12시간 동안 건조한 후 시편 제조에 사용하였다.

Table 1. The Formulation of SBS Composites

Material	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4
SBS 201	100	100	95.2	95.2
C-SBR 106	-	-	10	10
Zinc oxide	-	-	-	3
Silica 175	-	10	10	10
Anti-oxidant	1	1	1	1

Table 2. Condition of Extrusion

Temperature (°C)		Screw speed	150 rpm
Cy 1	100		
Cy 2	105		
Cy 3	110		
Temperature (°C)		Feed rate	12.0 kg/h
Cy 4	115		
Cy 5	120		
Cy 6	125		
Temperature (°C)		Screw configuration	3-kneading block 2-reverse block
Cy 7	130		
Cy 8	135		
Cy 9	135		
Head	140		
Die	140		

Table 3. Condition of Injection Molding Process

Temperature (°C)		Injection pressure	80 kg/cm ³
Cy 1	120		
Temperature (°C)		Holding pressure	40 kg/cm ³
Cy 2	130		
Cy 3	140		
Temperature (°C)		Cooling time	30 seconds
Cy 4	150		

시편제조 시편제조에는 플라스틱 사출성형기(Arberg, model : 320M 580-210, Germany)를 사용하였다. 사출조건은 다음의 Table 3 와 같으며, hopper 에서 nozzle 까지 120~150°C로 설정하였으며, 금형은 상온으로 유지하였고, 냉각시간은 30 초로 설정하였다. cavity 크기가 40mm×120mm×2.5mm (폭×길이×깊이)인 금형을 이용하여 직사각형 형태의 시편을 제조하였다.

3. 특성분석

기계적 강도 만능인장시험기(3345 (Q3776) Instron, U.S.A.)를 이용하여 시편의 기계적 강도를 측정하였다. 이때 기계적 강도 측정은 KS(Korea Standard) M 6518 와 KS M 6517 규격에 준하여 측정하였다. 측정 속도는 500mm/min 으로 측정하였다.

Debris 시편의 노면 마찰에 의한 debris 특성은 Figure 1 의 자체 제작한 debris tester 를 이용하여 측정하였다. debris tester 를 이용한 시편의 debris 측정은 다음의 절차에 준하여 측정하였다. 1) Figure 1 (c)의 jig 에 50mm×15mm×2.5mm 크기의 시편을 장착한 후, 2) 시편이 장착된 jig 를 Figure 1 (b)의 주축에 장착하였다. 3) 시편 장착 후 debris tester 를 작동시키면 주축은 25kgf 의 압력으로 노면과 밀착하게 되며 이때 시편과 노면의 접촉면적은 37.5mm²이다. 4) 주축과 노면이 밀착한 후 3 초 경과 후에 노면과 시편이 밀착한 상태에서 20cm 를 20cm/sec 의 속도로 마찰 이동하며, 이때 시편과 노면의 마찰로 인하여 debris 가 발생된다. 5) 실험 종료 후에 주축은 수직 상승하며, 노면은 이동전의 위치로 돌아간다. 6) 본 실험을 시편당 3 회 반복 측정하며, 실험 종료 후 노면의 debris 발생을 디지털 카메라로 측정 평가하였다. 이때 사용한 노면은 아크릴 재질의 노면을 사용하였다.

NBS 내마모율 NBS 마모 시험은 25mm×25mm×2.5mm 의 시편을 길게 걸어 연마지가 부착된 드럼위에 장착시키고 48±5rpm 의 속도로 회전시켜 마모가 1mm 될때의 마모용 기준 물 회전수와 시험편의 회전수의 비로 내마모율을 구하였다. 다음의 식(1)을 이용하여 내마모율을 계산하였다¹²⁾.

$$\text{NBS 내마모율(\%)} = R1/R2 * 100$$

R1 : 시험하고자 하는 시험편이 2.54mm 마모되는데 필요한 회전수

R2 : 기준물 시험편이 2.54mm 마모되는데 필요한 평균 회전수

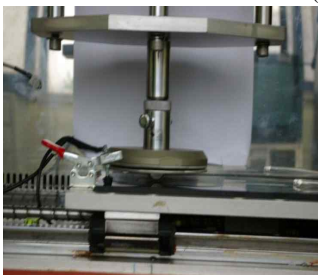
FT-IR carboxylated SBR latex 의 carboxyl group 과 zinc oxide 간의 ionic cluster 형성을 확인하기 위해 JASCO 6100 FT-IR Spectrophotometer 를 사용하였다. 시험 조건은 적외선 범위 4000~650cm⁻¹, resolution 은 4, 30scans 를 기본으로 하였고 mode 는 ATR 방식을 사용하였다.

SEM 시편의 모폴로지는 주사전자현미경(JSM 5600, JEOL Co.)을 사용하여 조사하였고, 모폴로지 분석을 통해 SBS 복합재의 표면 마모 특성을 분석하였다.

DMTA 60mm×12mm×2.5mm 크기의 시편을 dynamic mechanical analyzer(TA instruments, model : Q800, USA)를 이용하여 동특성을 분석하였다. -130~60°C까지 5°C/min 의 승온 속도로 1Hz 의 frequency 로 질소 분위기하에서 측정하였다.



(a)



(b)



(c)

Figure 1. The debris tester ; (a) debris tester, (b) main cylinder, and (c) debris test jig.

III. 결과 및 고찰

1. 기계적 강도

각 시편의 인장강도와 신장율 측정 결과를 Figure 2에 나타내었다. 인장강도는 순수한 SBS로만 설계되어진 SC-1이 168kgf/cm²로 가장 높게 나타났으며, 신장율 역시 967%로 높게 나타났다. 반면 실리카를 첨가한 SBS 복합재의 인장강도와 신장율은 감소하는 경향을 나타내었다. SBS에 실리카 10phr

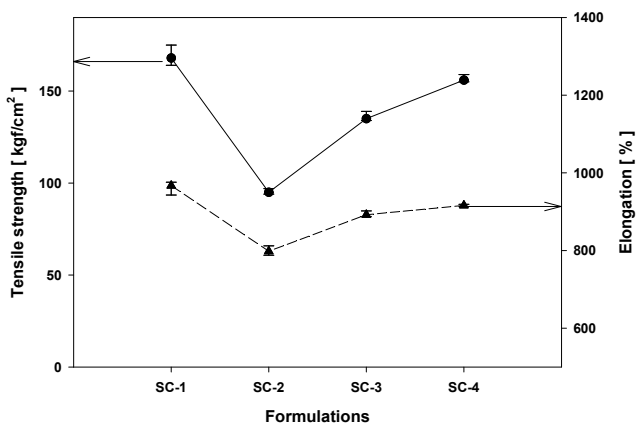


Figure 2. Tensile strength and elongation of SBS composites with formulations.

을 첨가한 SC-2 배합은 인장강도 95kgf/cm², 신장율 852%로 가장 낮게 나타났다. 이는 실리카 표면 관능기 간의 수소결합에 의한 실리카의 agglomerate와 이로 인한 분산성 저하로 인장강도가 크게 감소한 것으로 생각된다. 또한 1991년에 A. C. M. Yang 등이 보고한 바와 같이 실리카와 기재의 계면간의 interaction이 존재하지 않고 damage zone이 형성되어지기 때문에 대표적인 보강성 필러인 실리카를 첨가하였음에도 불구하고 물성이 크게 감소하는 것으로 생각된다.¹³ carboxylated SBR latex를 첨가한 SC-3은 인장강도 134kgf/cm², 신장율 896%를 나타내었다. 극성기인 carboxyl group과 실리카 표면의 silanol group간의 수소 결합을 통하여 실리카 입자간의 filler-filler interaction을 감소시킴으로써 분산성을 향상시키고, 이를 통한 실리카와 SBS 계면간의 damage zone이 감소하여 SC-2에 비하여 인장강도와 신장율이 증가하는 것으로 사료된다. 다음의 Figure 3에 carboxylated SBR latex의 carboxyl group과 실리카의 silanol group간의 interaction 메커니즘을 나타내었다. 비록, 실리카의 분산성을 개선시켜 인장강도가 SC-2와 비교하여 개선되었으나 가교 결합 혹은 filler-matrix intercalation을 형성하지 않기 때문에 인장강도 개선에 한계가 있는 것으로 나타났다. carboxylated SBR latex와 zinc oxide를 동시에 첨가한 SC-4는 인장강도 156kgf/cm²과 신장율 936%로 SC-1과 근접한 값을 나타내었다. 이는 1) carboxyl group이 실리카 표면의 silanol 그룹과 결합하여 실리카의 분산성을 개선시키며, 2) zinc ion과의 강력한 ionic cluster를 형성함으로써 인장강도가 크게 증가하는 것으로 판단된다. 다음의 Figure 4에 carboxylated SBR latex의 carboxyl group과 zinc ion간의 ion cluster 형성 메커니즘을 나타내었다.

각 시편의 인열강도 측정 결과를 Figure 5에 나타내었다. 순수한 SBS 조성인 SC-1의 인열강도는 46.2kgf/cm으로 나타났다. SBS에 실리카 10phr을 첨가한 SC-2 배합은 인열강도가 42.8kgf/cm으로 가장 낮게 나타났다. 이는 실리카의 agglomer-

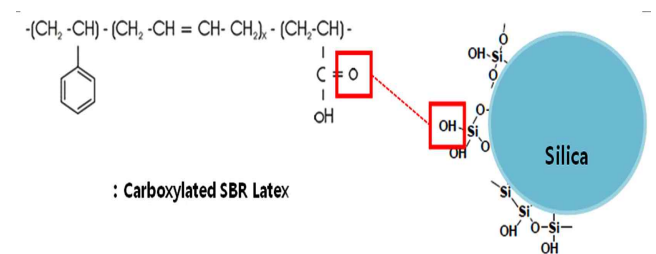


Figure 3. Interaction between carboxylated SBR latex and silica.

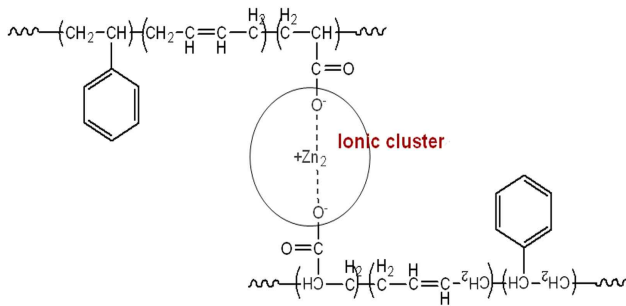


Figure 4. Mechanism of ionic cluster between carboxyl group and zinc ion.

ation에 의한 낮은 분산성과 filler-matrix interaction이 이루어지지 않았기 때문인 것으로 사료된다. carboxylated SBR latex를 첨가한 SC-3과 carboxylated SBR latex와 zinc oxide를 동시에 첨가한 SC-4의 경우, 인열강도가 각각 56.7kgf/cm와 59.4kgf/cm로 SC-1과 비교하여 각각 22.7%와 28.6%가 증가하였다. 이는 인장강도와 신장률 측정결과와 마찬가지로 1) carboxylated SBR latex의 극성기에 의한 실리카의 분산성 증대 효과와 2) zinc ion과의 강력한 ionic cluster 형성을 통하여 인열강도가 증가하는 것으로 판단된다.

2. FT-IR

carboxylated SBR latex의 carboxyl group과 zinc oxide간의 ion cluster 형성을 FT-IR을 통하여 분석하였으며, 이를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6 (a)는 SC-1의 FT-IR 분석 결과로써, 1) 987~945cm⁻¹ 영역에서 부타디엔의 trans C=C 결합의 out-of-plane 특성 피크, 2) 739cm⁻¹에서 부타디엔의 cis C=C

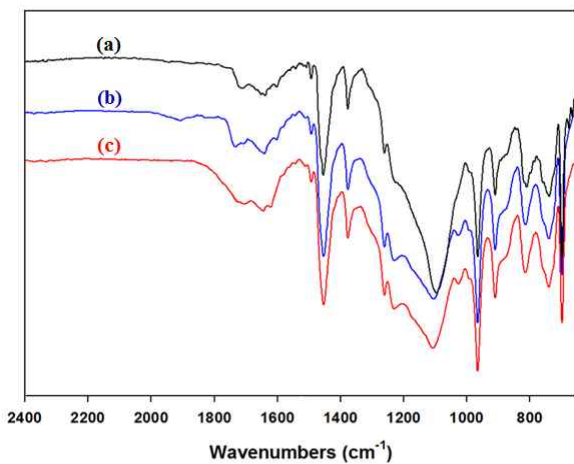


Figure 6. FT-IR spectrum ; (a) SC-1, (b) SC-3, and (c) SC-4.

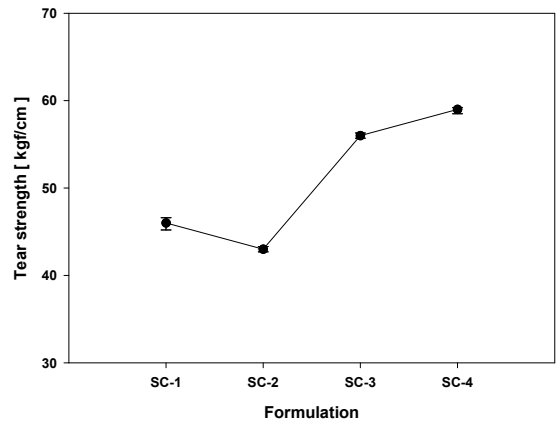


Figure 5. Tear strength of SBS composites with formulations.

결합의 out-of-plane 특성 피크, 3) 1506~1483cm⁻¹ 영역에서 스티렌의 특성 피크, 그리고 4) 1640cm⁻¹에서 vinyl-PB의 stretching vibration 특성 피크 등의 SBS 특성 피크를 확인하였다. Figure 6 (b)는 SC-3의 FT-IR 분석 결과로써, carboxylated SBR latex 첨가에 의한 1710cm⁻¹에서의 carboxyl group의 특성 피크를 확인하였다. zinc-ionomer는 1585cm⁻¹에서 특정 피크를 나타내는 것으로 보고되고 있는데⁴⁾, SBR과 carboxylated SBR latex에 zinc oxide를 첨가한 SC-4(Figure 6 (c))의 FT-IR spectra에서 상기 특정 피크를 확인할 수 있으며, 1650~1550cm⁻¹ 영역에서 zinc carboxylate group 피크가 carboxyl group 특성 피크에 중첩 확대되어 나타남을 통하여 ionic cluster를 형성함을 확인하였다.

3. NBS 내마모율

각 시편의 NBS 내마모율 측정 결과를 Figure 7에 나타내었다. SC-1은 NBS 내마모율이 142%로 SBS 고유의 낮은 내마모

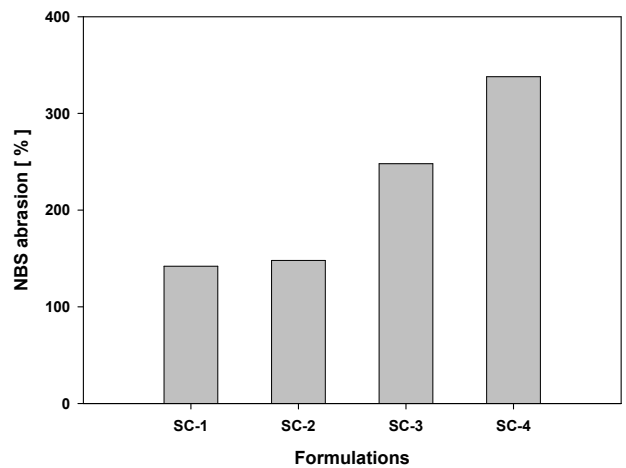


Figure 7. NBS abrasion of SBS composites with formulation.

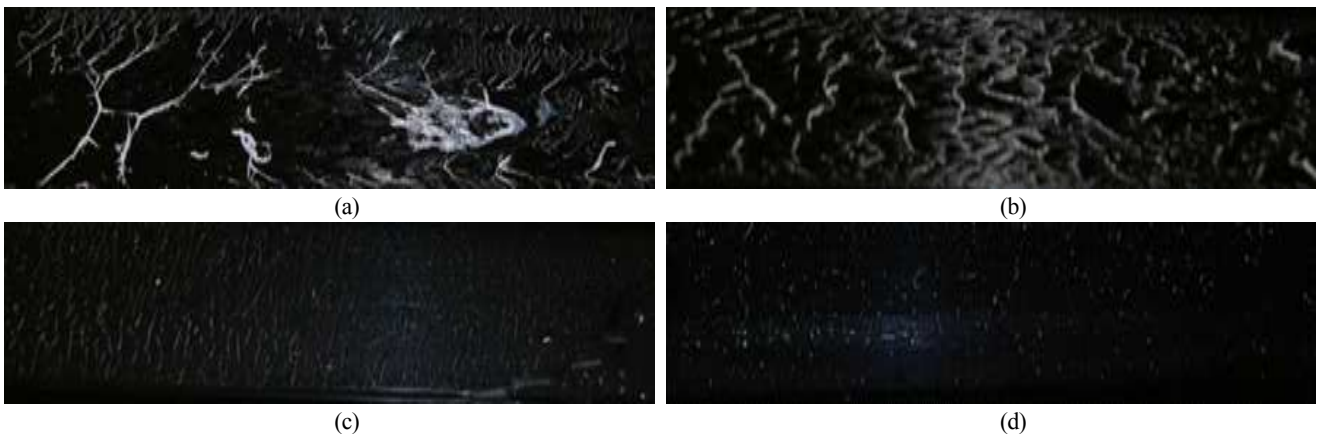


Figure 8. Debris test result ; (a) SC-1, (b) SC-2, (c) SC-3, and (d) SC-4.

성을 나타내었으며, SC-2는 보강성 필러인 실리카가 첨가되었음에도 불구하고 내마모율이 148%로 SC-1과 비슷한 NBS 내마모율을 나타내었다. 이는 보강성 필러의 첨가에도 불구하고 filler-filler interaction이 높아 실리카의 분산성이 낮은 반면, filler-matrix interaction의 형성이 이루어지지 않기 때문에 내마모성의 개선 효과가 없는 것으로 생각된다. carboxylated SBR latex를 첨가한 SC-3 시편은 carboxyl group과 실리카 표면의 silanol group 간의 결합으로 filler-matrix간의 interaction이 형성되는 한편 filler-filler interaction이 감소함으로써 실리카의 분산성이 증가하기 때문에 NBS 내마모율이 248%로 증가하는 경향을 나타내었다. carboxylated SBR latex와 zinc oxide가 동시에 첨가된 SC-4 시편은 실리카의 분산성 개선과 함께 zinc ion과 carboxyl group간의 ionic cluster 형성을 통하여 NBS 내마모율이 338%로 크게 증가하였다.

4. Debris

각 시편의 debris 측정 결과를 Figure 8에 나타내었다. 내마모성이 낮은 SC-1과 SC-2는 표면 마찰에 의한 debris가 많이 발생하였다. 반면, carboxylated SBR latex와 zinc oxide를 첨가한 SC-3과 SC-4는 높은 내마모성과 함께 표면 마찰에 대한 저항이 높아 debris가 현저히 감소하였다. SC-4는 가장 적은 debris가 발생하는 것으로 나타났다. Debris 측정 후 시편을 Figure 9에 나타내었다. SC-1은 표면 마찰에 의하여 시편이 파단되었으며, SC-2는 시편의 파단 현상은 나타나지 않았으나 노면과의 접촉면에 debris가 많이 발생되어짐을 알 수 있다. SC-3는 시편의 표면 마모가 적게 일어났으며, 이는 carboxyl group에 의한 실리카의 분산성 향상과 내마모성 개선 때문인 것으로 판단된다. SC-4는 적은 debris의 발생과 함께 노면과의 표면 마찰 저항이 높아 시편의 파손이 가장 적게 나타났다. 이는 1) carboxyl group이 실리카의 silanol group과 결합하여 실리카의 분산성을 향상시키며, 2) zinc ion간의 ionic cluster 형성을

통한 마찰 저항을 증가시키기 때문으로 사료된다.

5. DMTA

각 시편의 DMTA 분석 결과를 Figure 10에 나타내었다. 순수한 SBS인 SC-1의 Tg는 -88.3°C 이며, 이때의 $\tan \delta$ 는 0.50으로 나타났다. 실리카를 단독으로 첨가한 SC-2의 Tg는 -82.7°C , 이때의 $\tan \delta$ 는 1.20로 나타났으며, SC-1과 비교하여 Tg는 5.6°C , $\tan \delta$ 는 140.0% 증가한 것으로 나타났다. 이는 SBS에 대한 실리카의 분산성이 낮기 때문에 SBS 복합재의 rigidity가 증가하여 Tg가 증가하였으며, 또한 강력한 filler-filler interaction의 형성에 의한 energy dissipation이 높은 것으로 사료된다¹⁵⁾. carboxylated SBR latex를 첨가한 SC-3의 Tg는 -85.9°C , 이때의 $\tan \delta$ 는 0.65로 나타났으며, SC-2와 비교하여 Tg는 3.2°C , $\tan \delta$ 는 45.8% 감소한 것으로 나타났다. 이는 carboxyl group에 의한 실리카의 filler-filler interaction이 감소하여 분산성이 증대되기 때문에 SBS 복합재의 rigidity가 감소하여 Tg가 감소하고 energy dissipation이 감소하는 것으로 판단된다. carboxylated SBR latex와 zinc oxide를 동시에 첨가한 SC-4의 Tg는 -84.7°C , $\tan \delta$ 는 0.71로 나타났다. 이는 SC-2와 비교하여 Tg와 $\tan \delta$ 가 각각 2.0°C , 40.8% 감소하였으나, SC-3과 비교하여 Tg와 $\tan \delta$ 가 각각 1.2°C , 9.2% 증가하였음을 알 수 있다. 이는 carboxylated SBR latex의 carboxyl group에 의하여 실리카의 분산성이 향상되는 반면, zinc oxide와 carboxyl group간의 ionic cluster의 형성으로 인하여 Tg와 $\tan \delta$ 소폭 증가하는 것으로 사료된다.

IV. 결론

본 연구에서는 carboxylated SBR latex와 zinc oxide가 SBS 복합재의 내마모성과 debris 특성 개선에 미치는 영향을 관찰하였다. 실리카를 첨가한 SC-2는 실리카의 낮은 분산성, 실리

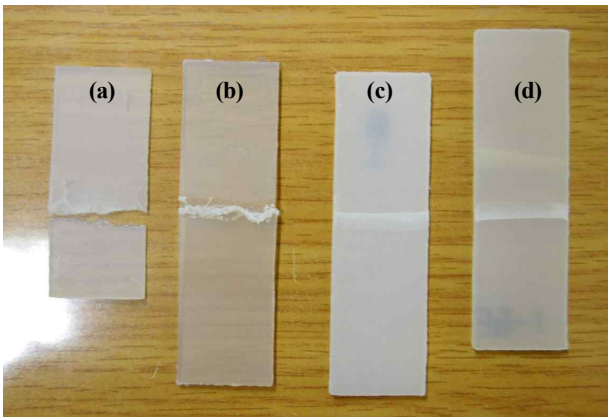


Figure 9. Specimen after debris test ; (a) SC-1, (b) SC-2, (c) SC-3, and (d) SC-4.

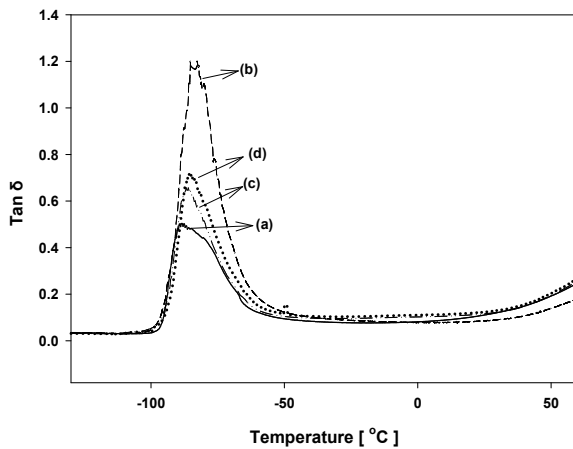


Figure 10. Dynamic properties of SBS composites ; (a) SC-1, (b) SC-2, (c) SC-3, and (d) SC-4.

카 입자간의 수소 결합에 의한 강한 filler-filler interaction으로 인하여 대표적인 보강성 충전제임에도 불구하고 기계적 강도, NBS 내마모성, debris 특성이 전체적으로 감소하는 것으로 나타났다. carboxylated SBR latex를 첨가한 SC-3은 carboxyl group과 실리카의 silanol group간의 결합을 통하여 filler-filler interaction이 감소하고 실리카의 분산성이 증가하기 때문에 기계적 강도, NBS 내마모성, debris 특성이 향상되는 것을 확인 하였다. carboxylated SBR latex와 zinc oxide를 동시에 첨가한 SC-4는 carboxyl group에 의한 실리카의 분산성 향상과 더불어 zinc ion과 carboxyl group간의 ion cluster 형성을 통하여 물성이 크게 증가하였다. zinc ion과 carboxyl group간의 ion cluster 형성은 $1550\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 의 zinc carboxylate group stretch

피크의 FT-IR 분석 결과로 확인하였다. SC-4 복합재의 경우, 인장강도 156kgf/cm^2 , 신장율 936%, 인열강도 59.4kgf/cm 의 우수한 기계적 강도를 나타내었으며, NBS 내마모성은 338%로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 실리카의 분산성 향상과 ion cluster 형성에 의한 결합력 향상으로 인하여 표면 마찰시에 debris 발생 역시 크게 감소하는 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 2012년도 산업융합기반구축사업 (과제번호 : N001400002)의 경비지원으로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

Reference

1. Y. Lee, J. Jeong, and J. Park, *Elast. Compos.*, **45**, 4, 245 (2010).
2. E. J. Choi, J. H. Yoon, J. K. Jo, S. E. Shim, J. H. Yun, I. Kim, *Elast. Compos.*, **45**, 3, 170 (2010).
3. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit, *Polym. Test.*, **23**, 871, (2004).
4. J. W. Ten Brinke, SC. Debnath, L.A.E.M. Reuvekamp, J.W.M. Noordermeer, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1165 (2003).
5. H.D. Luginsland, J. Frohlich, A. Wehmeier, *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 4, 563 (2002).
6. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit, *Eur. Polym. J.*, **42**, 479 (2006).
7. Y. S. Choi, J. H. Lee, J. S. Kim, G. J. Kim, J. W. Bae, C. Y. Park, *Autumn Academic Symposium of the Rubber Society of Korea*, **A-8**, (2012).
8. R. A. Weiss, J. A. Fitzgerald and D. Kim, *Macromolecules*, **24**, 1071 (1991).
9. P. Antony, S. K. De, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, **C41**, 41 (2001).
10. S. Bagrodia, G. L. Wilkes and J. P. Kennedy, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 662 (1986).
11. J. W. Bae, J. S. Kim, J. H. Lee, G. N. Kim, S. T. Oh, Y. H. Lee, H. D. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 9, 5272 (2013)
12. K. Pyo and C. Park, *Elast. Compos.*, **46**, 4, 324 (2011).
13. A. C. M. Yang, J. E. Ayala, J. Campbell Scott, *J. Mater. Sci.*, **26**, 5826 (1991)
14. B. A. Brozoski, M. M. Colemam, P. C. Painter, *Macromolecules*, **17**, 230(1984).
15. D. Kim, B.-H. Seo, H. Kim, H.-J. Paik, J. Kang, W. Kim, *Elast. Compos.*, **47**, 1, 54 (2012)