



Functionalized Emulsion Styrene–Butadiene Rubber Containing Diethylaminoethyl Methacrylate for Silica Filled Compounds

Jinwoo Park, Kihyun Kim, Seok-Hwan Lim, Youngkun Hong*, Hyun-jong Paik*, and Wonho Kim†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University

**Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, San 30 Jangjeon-Dong, Gunjung-Gu, Busan 609-735, Korea*

(Received April 6, 2015, Revised April 27, 2015, Accepted April 28, 2015)

Abstract: In this study, diethylaminoethyl methacrylate-styrene-butadiene terpolymer (DEAEMA-SBR), in which diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA) was introduced to the SBR molecule as a third monomer, was synthesized by cold emulsion polymerization. It is expected that amine group introduced to a rubber molecule would improve dispersion of silica by the formation of hydrogen bond (or ionic coupling) between the amine group and silanol groups of silica surface. The chemical structure of DEAEMA-SBR was analyzed using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (H-NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC). Then, various properties of DEAEMA-SBR/silica composite such as crosslink density, bound rubber content, abrasion resistance, and mechanical properties were evaluated. As a result, bound rubber content and crosslink density of DEAEMA-SBR/silica compound were higher than those of the SBR 1721 composite. Abrasion resistance and moduli at 300% elongation of the DEAEMA-SBR/silica composite were better than those of SBR 1721 composite due to the high bound rubber content and crosslink density. These results are attributed to high affinity between DEAEMA-SBR and silica. The proposed study suggests that DEAEMA-SBR can help to improve mechanical properties and abrasion resistance of the tire tread part.

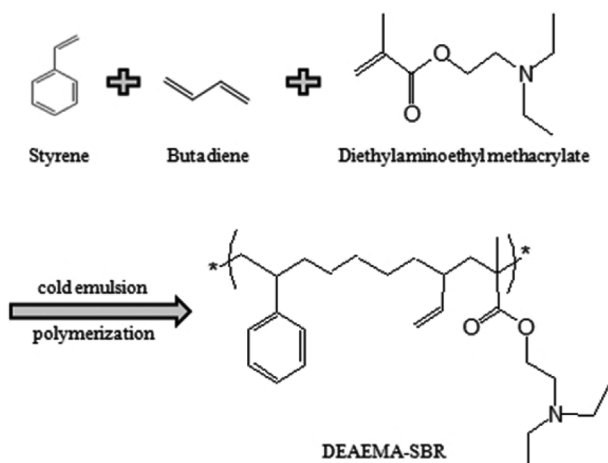
Keywords: emulsion polymerization, functionalized emulsion SBR, filler-rubber interaction, silica compound

Introduction

최근 지구온난화와 에너지 고갈과 같은 환경문제에 대한 중요성이 대두되고 있으며, 타이어 산업에서도 환경문제는 가장 큰 관심사 중 하나이다. 기존에 보강재로 사용되던 카본블랙은 제조 공정에서 많은 이산화탄소를 배출하기 때문에 지구온난화의 원인이 된다. 반면, 실리카는 천연모래로부터 제조되어 친환경적이고, 카본블랙 대비 젖은 노면 제동력과 구름저항 특성이 우수하여 친환경 타이어 제조를 위해서는 보강재로써 실리카 사용이 필수적이다.¹ 하지만, 일반적으로 타이어 트레드에 사용되는 고무인 유화중합 스타이렌-부타디엔 고무(emulsion styrene-butadiene rubber, ESBR)에는 극성기가 존재하지 않은 반면 실리카는 표면에 많은 실란올기(Si-OH)를 가지고 있으므로 서로간의 친화성이 떨어져 ESBR에 실리카를 분산시키기 어렵다는 단점이 있다. 고무와 실리카의 친화성을 향상시키기 위한 방법으로는 커플링제를 사용하여 고무와 실리카를 화학적으로 결합시키는 방법이 주로 사용되고

있다.²⁻⁶ 고무와 실리카의 친화성을 향상시키기 위한 또 다른 방법으로는 고무에 극성 기능을 도입하여 고무와 실리카 상호간의 결합을 증대시키는 방법이 있다. 용액 중합법을 통하여 고분자 사슬 말단에 극성 기능을 도입하여 제조된 용액 중합 스타이렌-부타디엔 고무(solution styrene-butadiene rubber, SSBR)는 고무 내의 실리카 분산 향상으로 인하여 회전 저항과 젖은 노면 제동력을 더욱 향상시킨다.^{7,8} 하지만, SSBR은 용액중합 시 배출되는 휘발성 유기 화합물(volatile organic compound, VOC)로 인해 환경에 악영향을 준다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기능성 유화중합 스타이렌-부타디엔 고무(functionalized ESBR, F-ESBR)가 하나의 대안이 될 수 있다. F-ESBR은 유화중합을 하기 때문에 휘발성 유기 화합물로 인한 문제를 줄일 수 있고, 주 사슬에 극성 기능을 도입시킬 수 있기 때문에 극성 기능기의 효과를 극대화시킬 수 있다. Hydroxypropyl methacrylate (HPMA), acrylonitrile (ACN), glycidyl methacrylate (GMA)를 각각 극성 기능기로 도입한 F-ESBR은 고무와 실리카의 친화성이 향상되어 기존의 ESBR보다 기계적 특성, 동특성 및 내마모특성이 향상된다고 보고되었다.⁹⁻¹² 하지만, 너무 강한 고무와 실리카의 친화성으로 인

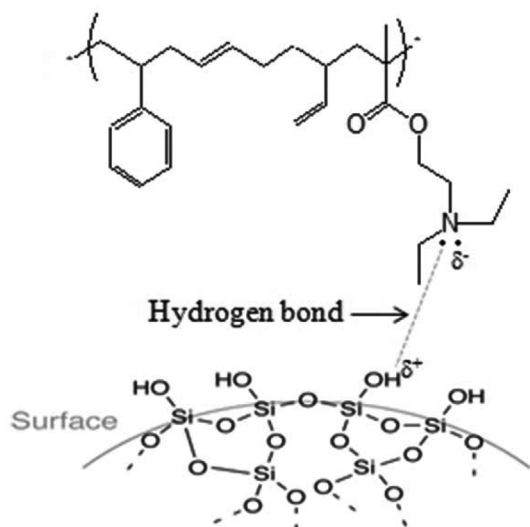
†Corresponding author E-mail: whkim@pusan.ac.kr



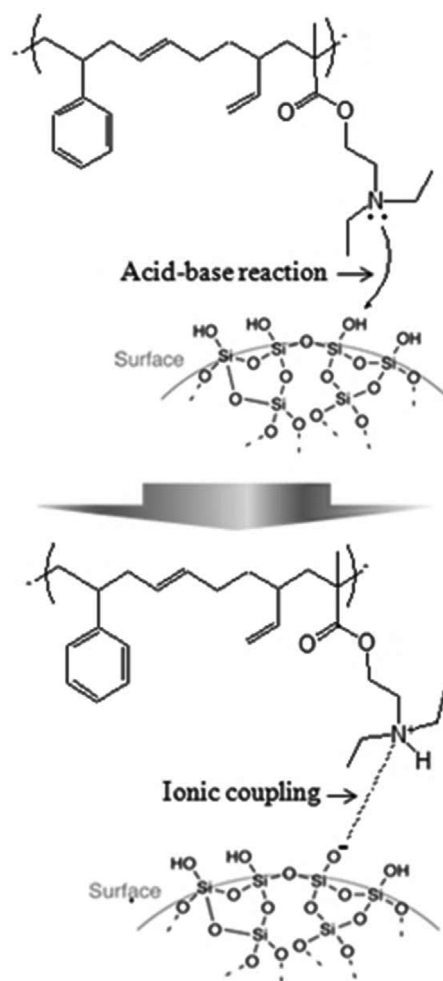
Scheme 1. Synthesis of DEAEMA-SBR.

해, 컴파운드의 점도가 크게 상승하고, 신장률이 감소해서 인장강도와 인열강도에서 기존의 ESR보다 낮은 값을 가지는 문제점이 있다.¹²

본 연구에서는 실리카와 친화성을 가질 수 있는 diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA)를 단량체로 선정하여 스타이렌 단량체, 부타디엔 단량체와 함께 저온유화중합을 통해 합성한 후 (Scheme 1), 실리카를 보강재로 사용하여 타이어 트레드용 컴파운드로서 물성에 미치는 영향을 규명하고자 한다. 실리카 표면의 실란올기와 DEAEMA의 아민 사이에 수소결합이 가능하여 고무와 보강재 간에 상호작용이 가능할 것으로 판단이 되며,¹³⁻¹⁵ 실리카 표면의 실란올기가 산성을 띠고 아민은 염기성을 띠기 때문에, 산-염기 반응을 통해 이온결합을 할 것이라는 판단 하에 DEAEMA를 단량체로 선정하였다.^{16,17} DEAEMA는 3차 아민 구조를 가지고 있어, 실리카



Scheme 2. Expected interaction mechanism of DEAEMA-SBR and silica; H-bonding.



Scheme 3. Expected interaction mechanism of DEAEMA-SBR and silica; ionic coupling.

표면의 실란올기와 수소결합 또는 이온결합을 할 것으로 예상된다 (Schemes 2, 3). 특히 3차 아민을 단량체로 선정하는 이유는 유화중합에서 극성이 매우 강한 단량체의 경우, 수상에서 단일중합이 일어나는 문제점을 발생시키기 때문에 상대적으로 극성이 낮은 3차 아민을 사용하였다.¹⁸ Diethylaminoethyl methacrylate-styrene-butadiene terpolymer (DEAEMA-SBR)와 실리카의 향상된 친화성으로 인해, DEAEMA-SBR/실리카 배합물이 기존의 ESR/실리카 배합물 보다 타이어 트레드 컴파운드로서 더 나은 물성을 나타낼 것으로 기대된다.

Experimental

1. 재료

스타이렌 (Junsei, 99.5%)과 DEAEMA (Sigma-Aldrich, 99%)는 염기성 알루미늄에 통과시켜 중합 금지제를 제거한 다음에 사용하였고, 1,3-butadiene (99%), fatty acid, rosin acid는

별도의 정제 없이 사용하였다.

본 실험에서 합성된 DEAEMA-SBR과 유사한 조성비와 분자량을 가지고 있으며 일반적으로 타이어 트레드 고무로 사용되는 SBR 1721 latex (금호석유화학(주), styrene 함량 40 wt%)를 비교군으로 사용하였다. 보강재로는 입자경이 15-20 nm 이고 비표면적이 150~180 m²/g (BET)인 실리카 (Zeosil-175, Rhodia[®])가 사용되었다. Silane coupling agent는 bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfide (TESPT)를 사용하였다.

첨가제로는 산화아연(ZnO), 스테아르산(CH₃(CH₂)₁₆COOH), 산화방지제 (N-1,3-dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, 6PPD), treated distillate aromatic extract (TDAE) 오일을 사용하였다. 가교제는 고무용 황을 사용하였고, 가황촉진제는 N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide (TBBS) 및 염기성 촉진제인 diphenyl guanidine (DPG)를 사용하였다.

2. 기기

분자량(M_w)과 분자량 분포도(PDI)는 겔 침투 크로마토그래피(GPC, AB SCIEX, USA)를 사용하여 측정하였다. GPC는 Agilent 1100 pump, RID detector, 그리고 PSS SDV (5 mm, 10⁵, 10³, 10² Å, 8.0 × 300.0 mm) 컬럼으로 구성되어 있다. 고분자의 구조 분석은 H-NMR (Varian, Unity Plus 300 spectrometer, Garden State Scientific, USA)과 FTIR (Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA)을 사용하였다. 유리전이온도(T_g) 측정은 DSC (Q100, TA Instrument, USA)를 사용하였다. SBR latex의 전환율을 계산하기 위한 중량 수율 (total solid contents, TSC) 측정은 수분건조기(MB45, OHAUS, USA)를 사용하여 측정하였다. 혼련은 밀폐식 혼합기(tabletop internal batch mixer, Namyang Co., Korea)를 사용하였고, 배합물의 가황 특성은 oscillating disk rheometer (ODR; ODR-2000, MYUNG-JI Tech, Korea)를 사용하여 측정하였다. 기계적 특성은 universal testing machine (UTM; KSI-05-C, KSU Co., Korea)

Table 1. Formulation for the DEAEMA-SBR Polymerization

Materials	DEAEMA-SBR	
Monomer	Styrene	300
	1,3-Butadiene	270
	Diethylaminoethyl methacrylate	40
	Total	610
Modifier	tert-Dodecyl mercaptan	1
Emulsifier	Water	1000
	Rosin soap	40
	Fatty soap	100

을 사용하여 측정하였고, 마모 특성은 deutsche industrie normen (DIN) 마모시험기로 측정하였다.

3. DEAEMA-SBR 의 합성

DEAEMA-SBR은 Table 1에 제시한 제조법에 따라 저온유화중합으로 합성되었다. 유화중합반응기로는 스테인리스 스틸 소재의 2 L 고압 교반 반응기를 사용하였다. 반응기는 반응조와 순환조로 구성되어 있으며, 순환조는 5~90°C 범위에서 온도 조절이 가능하다. 반응기의 온도는 8~10°C를 유지시키면서 DEAEMA-SBR의 합성을 하였다.

전환율은 매 시간마다 반응기 내부의 시료를 채취하여 수분건조기로 중량 수율을 계산하여 측정하였다. 전환율이 60%에 다다르면 배기라인을 통해 반응하지 않은 부타디엔을 제거한 후, 중합정지제를 넣어서 반응을 정지시킨다.

4. 전환율 측정 및 제조된 라텍스의 응집

전환율은 잘 알려진 방법에 따라, 매 시간마다 시료를 채취하여 중량 수율을 측정한 후, 처음 시료의 무게와 중량 수율의 비를 계산하여 나타내었다.¹⁹ 제조된 라텍스는 교반되고 있

Table 2. Experimental Formulation of the Rubber Compounds

Items	Unfilled system		without TESPT		with TESPT	
	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6
SBR 1721	100	-	100	-	100	-
DEAEMA-SBR	-	100	-	100	-	100
TDAE Oil	-	-	37.5	37.5	37.5	37.5
Silica (Zeosil-175)	-	-	60	60	60	60
TESPT	-	-	-	-	4.8	4.8
ZnO			3.0			
Stearic acid			1.0			
6PPD			1.0			
Sulfur			1.75			
TBBS			2.00			
DPG			0.80			

(unit; phr)

는 메탄올에 천천히 적하하여 침전시킨다. 침전된 DEAEMA-SBR 은 50°C 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 메탄올을 제거한 후, two-roll mill 을 사용하여 시트 형태로 제작하였다.

5. 배합물의 제조

1차 혼련은 Table 2에 제시한 제조법을 적용하여 밀폐식 혼합기를 이용하여 제조하였다. 혼련 조건으로 로터의 회전속도는 40 rpm, 전열 온도는 120°C, 혼련 중의 온도는 150-155°C, 적정 충전율은 혼합기 용량의 70%로 설정하였다. 제조 순서는 고무, 충전제, 첨가제를 넣고 약 12분간 혼련하였으며, 컴파운드의 dump 온도는 155°C 정도로 유지되었다. 자세한 혼련 절차는 Table 3에 나타내었다. 2차 혼련은 8인치 two-roll mill (rotor speed ratio; 1:1.4)에서 진행하였고, 혼련 순서는 다음과 같다. 먼저, 1분 30초 동안 컴파운드를 혼련한 후, 황과 가교촉진제를 넣고 3분 30초 동안 혼련하여 황과 가교촉진제를 분산시켰다. 2차 혼련까지 마친 시편은 160°C 유압 고온 프레스에서 가교시켰다.

6. 유리전이온도 (T_g)의 측정

DEAEMA-SBR과 SBR 1721의 유리전이온도 (T_g)는 DSC 를 사용하여 측정하였다. 측정 방법은 질소 분위기에서 상온으로부터 100°C까지 승온 시킨 후, -80°C까지 냉각시킨다. 그 뒤에 -80°C에서 100°C까지 10°C/min의 속도로 승온 시키고 half specific heat capacity (C_p) extrapolated method를 이용해 유리전이온도를 구하였다.

7. 팽윤도 (swelling ratio)의 측정

팽윤도의 측정은 ASTM D471에 따라 25.0 mm (길이) × 5.0 mm (너비) × 2.0 mm (두께)의 가황 시험편을 톨루엔 용매에 담근다. 그리고 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24시간이 되었을 때, 각 시

료의 무게를 측정 후, 식 (1)을 이용해 팽윤도를 계산하였다.

$$Q(\%) = \frac{(w_1 - w_0)/d_2}{w_0/d_1} \times 100 \quad (1)$$

Q : Swelling ratio (%)

w_0 : Weight of the specimen before swelling

w_1 : Weight of the specimen after swelling

d_1 : Density of SBR (0.94 g/mL)

d_2 : Density of toluene (0.87 g/mL)

8. 결합 고무 함량(bound rubber content)의 측정

고무와 보강재의 상호작용을 평가하기 위해 결합 고무량을 측정하였다. 결합고무 함량의 측정은 50 mesh 철망에 미가황 고무 컴파운드 0.2 ± 0.01 g를 넣은 후, 용해도 상수(solubility parameter)가 8.6인 SBR과 비슷한 8.9의 용해도를 나타내는 톨루엔 용매가 200 mL 들어있는 용기에 담근다. 이 상태에서 25 ± 2°C 온도조건으로 7일간 보관하고, 중간에 3일째가 되는 날에 톨루엔을 한 번 교체해준다. 그 뒤에 톨루엔을 제거하기 위해 아세톤으로 교체하여 24시간 동안 보관한 후, 상온과 105°C 오븐에서 각각 24시간씩 건조시켜 무게를 측정하였다. 측정된 무게는 식 (2)에 대입하여 결합고무의 양을 계산하였다.

$$R_B(\%) = \frac{\{w_{fg} - w_i[m_f/(m_f + m_r)]\}}{w_i[m_r/(m_f + m_r)]} \times 100 \quad (2)$$

R_B : Bound rubber content (%)

w_{fg} : The weight of the filler and gel

w_i : The weight of the sample before immersion

m_f : The weight fraction of the filler in the compound

m_r : The weight fraction of rubber in the compound

화학적으로 결합된 고무 함량 (chemically bound rubber content)의 측정은 처음 3일까지는 위의 결합 고무량을 측정하는 방법과 똑같이 진행한다. 3일째에 톨루엔을 100 mL로 교체해준 다음, 물리적으로 결합된 고무 함량 (physically bound rubber content)를 제거 하기 위하여 톨루엔에 담긴 미가황물 샘플을 데시케이터 내에서 대기를 암모니아로 치환하여 3일간 보관한다.²⁰ 그 뒤에 톨루엔을 제거하기 위해 아세톤으로 교체하여 24시간 동안 보관한 후, 상온과 105°C 오븐에서 각각 24시간씩 건조시켜 무게를 측정하였다. 측정된 무게는 식 (2)에 대입하여 결합고무의 양을 계산하였다.

9. 가황 특성

2차 혼련까지 마친 최종 컴파운드는 ODR을 사용하여

Table 3. Mixing Procedure at a Kneader

Step	Time (min)	Action
Step 1	0.0	Add rubbers
	1.0	Add oil
	2.0	Add ½ silica, ½ TESPT
	3.5	Open ram
	4.0	Add ½ silica, ½ TESPT
	5.5	Open ram
	6.0	Close ram
	8.0	Dump
Step 2	0.00	Add compound
	1.00	Add ZnO, stearic acid, 6PPD
	4.50	Dump

160°C에서 ±1°의 진동각도를 가지는 조건에서 미가황 컴파운드의 토크 값을 30분간 측정하였다. 측정된 토크 값을 이용하여 최대토크(T_{max}), 최저토크(T_{min}), 적정 가황시간(t_{90})을 구하였다. 고무시편의 가황은 160°C 유압 고온 프레스에서 최적 가황시간($t_{90} + 2$ 분) 동안 진행하였다.

10. 기계적 특성

가황물의 기계적 특성은 ASTM D412에 따라 아령형 시편을 제작하고, 제작된 시편은 UTM을 이용하여 500 N load cell과 500 mm/min의 crosshead 속도로 측정하였다. 측정 결과를 통해, 100%와 300% 모듈러스, 신장률, 인장강도를 각각 구하여 나타내었다.

11. 마모 특성

마모 특성은 DIN 마모시험기로 측정하였다. 시편은 직경 16 mm, 두께 8 mm인 실린더형으로 제작하였고, 40 ± 1 rpm의 속도로 회전하는 원통형 드럼에 부착된 연마포의 표면에 시편을 40 m 마모시커 시편의 질량 감소량을 측정하였다. 이때, 표준시편의 마모량이 180~220 mg이 되는 조건에서 실험을 진행하였고, 식 (3)을 이용하여 마모 값을 계산하였다.

$$A_A = \frac{\Delta m_i \times S_0}{d_i \times S} \quad (3)$$

A_A : abrasion loss (mm³)

Δm_i : loss in mass (mg)

d_i : density of a composite (g/cm³)

S : abrasive grade (mg)

S_0 : nominal abrasive grade (200 mg)

Results and Discussion

1. DEAEMA-SBR의 구조 분석

저온유화중합으로 합성된 고분자의 구조 분석은 핵 자기 공명기 H-NMR과 FTIR을 사용하였다. Figure 1은 DEAEMA-SBR의 FTIR 측정 결과이다. 699 cm⁻¹에서 스타이렌의 out-of-plane aromatic C-H bond에 해당하는 peak가 나타났고, 724 cm⁻¹와 967 cm⁻¹에서 각각 cis-1,4-double bonds와 trans-1,4-double bonds에 해당하는 peak를 확인하였다. 911 cm⁻¹의 peak는 1,2-비닐 그룹을 나타내며 1729 cm⁻¹에서는 C=O의 흡수 peak를 나타낸다. 이 peak들을 통해 DEAEMA-SBR이 합성된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 DEAEMA-SBR의 H-NMR 측정 결과이다. 6.7~7.3 ppm 부근에서의 peak는 스타이렌의 aromatic ring을 나타

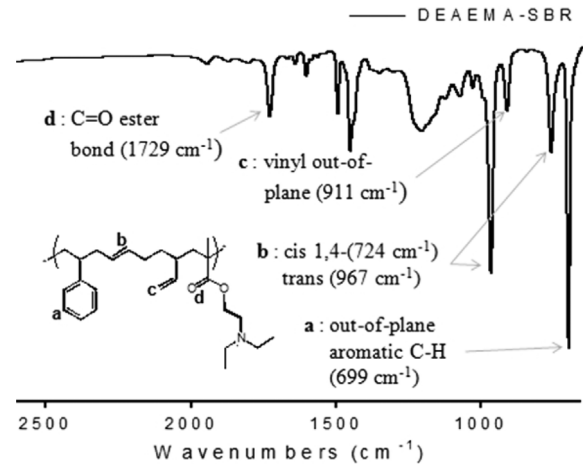


Figure 1. FTIR of DEAEMA-SBR.

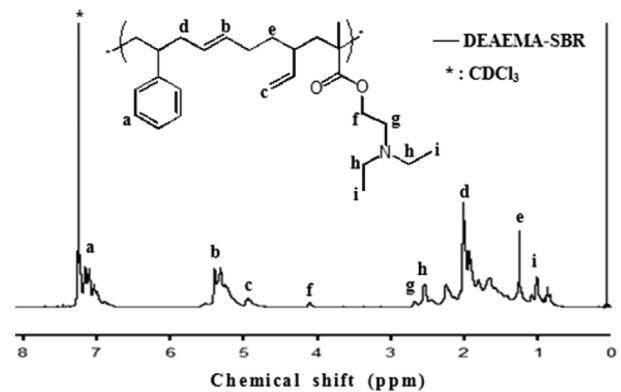


Figure 2. H-NMR of DEAEMA-SBR.

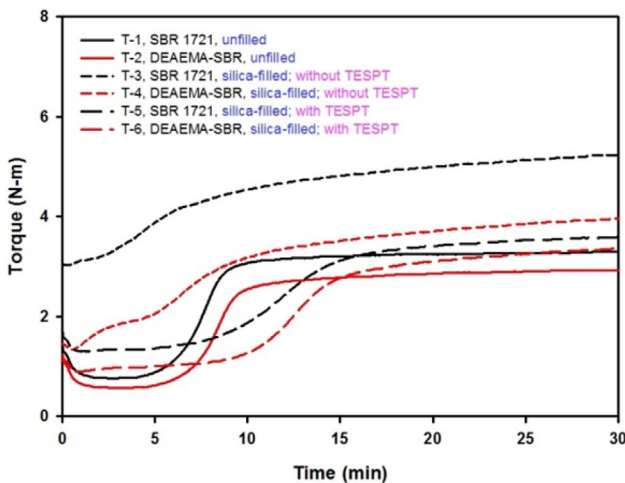
낸다. 그리고 5.0~5.6 ppm 근처의 peak는 1,4-부가반응을 한 부타디엔을 나타내고, 4.6~5.0 ppm 부근에서의 peak는 1,2-부가반응을 한 부타디엔의 1,2-비닐 그룹을 나타낸다. 4.1 ppm 부근에서의 peak는 DEAEMA에서 나타나는 특징적인 peak이다.²¹ 스타이렌, 부타디엔, DEAEMA에서 나타나는 특징적인 peak들의 면적을 구하여 각 단량체의 무게비와 비닐기 함량을 계산하였다. 계산 결과, 스타이렌 : 부타디엔 : DEAEMA는 40.7 : 54.8 : 4.5의 무게비를 나타내고, 비닐기 함량은 12.5% 임을 확인하였다. 분자량, 분자량 분포는 GPC로 측정하였고, T_g 는 DSC로 확인하였으며, gel 함량을 알아내기 위해 gel test를 실시하였다. Gel 측정 결과 SBR1721과 DEAEMA-SBR은 gel이 형성되지 않았으며 그 외 앞서 언급한 측정 결과는 Table 4에 나타내었다.

2. DEAEMA-SBR 컴파운드의 가황 특성

DEAEMA-SBR의 가황 특성은 ODR을 사용하여 측정하였고, 그 결과는 Figure 3과 Table 5에 나타내었다. Unfilled system에서 T-2 (DEAEMA-SBR, unfilled)가 T-1 (SBR 1721,

Table 4. Characterization of DEAEMA-SBR

Sample	Composition by NMR (wt%)		Vinyl Contents (%)	M _w (g/mol)	PDI	T _g (°C)	Gel content (%)
SBR 1721	Butadiene	60	13.0	756,000	3.05	-27.9	0
	Styrene	40					
DEAEMA-SBR	Butadiene	54.8	12.5	468,000	3.39	-23.5	0
	Styrene	40.7					
	DEAEMA	4.5					


Figure 3. Cure characteristics of SBR 1721 and DEAEMA-SBR silica-filled compounds.

unfilled)에 비해 T_{\min} 값이 낮다. 이는 DEAEMA-SBR 이 SBR 1721 보다 분자량이 낮기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 토크 값 차이(ΔT)와 cure rate도 DEAEMA-SBR 배합물에서 더 낮은 값을 나타내었다. 이를 통해, DEAEMA-SBR 배합물의 가교밀도가 SBR 1721 배합물보다 낮을 것이라고 예측할 수 있고, 이는 DEAEMA-SBR 의 증가된 극성이 가교촉진제와의 상용성을 증가시켜 가교도가 낮아진 것으로 판단된다.

Filled system에서 T-4 (DEAEMA-SBR, silica-filled; without TESPT)와 T-6 (DEAEMA-SBR, silica-filled; with TESPT)는 낮은 filler-filler interaction으로 인해, T-3과 T-5 대비 낮은 T_{\min} 값을 나타내지만, 오히려 ΔT 와 cure rate는 DEAEMA-

SBR 배합물에서 더 높게 나타났다. 이는 DEAEMA-SBR과 실리카와의 친화성이 높아 실리카 표면에 흡착되는 가교촉진제의 양을 감소시켰기 때문인 것으로 판단된다.²² 이 결과를 토대로, filled system에서는 DEAEMA-SBR 배합물이 SBR 1721 배합물에 비해 가교도가 높을 것이라고 예상할 수 있다. 이는 DEAEMA-SBR과 실리카의 친화성이 더 크기 때문인 것으로 생각된다.

TESPT가 처방되지 않은 시험편의 경우, 토크 값이 상승한 것으로 보아 TESPT가 처방되지 않은 시험편의 실리카 응집 현상이 더 큰 것으로 보여진다.²³⁻²⁵ 이는 TESPT 없이는 실리카가 응집되는 현상을 막기 힘들다는 것을 나타낸다. 즉, DEAEMA-SBR이 실리카와 친화성이 있다고 하더라도 TESPT가 처방이 되어야 한다는 것을 의미한다.

3. DEAEMA-SBR 배합물의 결합고무 함량과 팽윤도 측정

고무와 보강재의 상호작용의 정도를 평가하기 위해 결합고무 양을 측정하였다. 결합고무 양의 측정 결과는 Table 6에 나타내었다. 결합고무 함량의 측정 결과, TESPT의 유무와 관계 없이 DEAEMA-SBR을 적용한 배합물의 결합고무 양이 SBR 1721 보다 더 많은 것을 확인할 수 있었으며, raw polymer의 gel test 결과 각각의 polymer에 gel이 존재하지 않았기 때문에 결합고무 함량에는 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 또한, 화학적으로 결합된 고무 함량을 측정한 실험 결과에서도 동일한 결과를 나타내었다. 이는, DEAEMA-SBR과 실리카 사이에 상호작용이 존재한다는 것과 이 상호작용이 화학적인 결합에 의한 상호작용이라는 것을 나타낸다. 이 때, DEAEMA-

Table 5. Cure Characteristics of SBR 1721 and DEAEMA-SBR Compounds

Items	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6
t_{10} (min:s)	5:36	6:15	2:21	1:34	7:41	8:49
t_{90} (min:s)	9:31	11:44	19:58	19:30	18:20	20:03
$t_{90}-t_{10}$ (min:s)	3:55	5:29	17:37	17:56	10:39	11:14
T_{\min} (N-m)	0.76	0.56	3.03	1.34	1.30	0.90
T_{\max} (N-m)	3.29	2.93	5.23	3.97	3.59	3.36
ΔT ($T_{\max}-T_{\min}$) (N-m)	2.53	2.36	2.20	2.62	2.29	2.45
cure rate ($(T_{60}-T_{40})/(t_{60}-t_{40})$) (N-m/min)	0.868	0.787	0.153	0.260	0.299	0.409

SBR과 실리카 사이의 화학적인 결합에 의한 상호작용은 DEAEMA-SBR의 3차 아민과 실리카의 실란올기가 수소결합이나 이온결합을 하기 때문인 것으로 판단된다.¹³⁻¹⁷

팽윤도의 측정 결과는 Figure 4와 Table 6에 나타내었다. Unfilled system에서 T-2의 팽윤도가 T-1 보다 더 높기 때문에 가황 특성에서 확인한 것과 마찬가지로 T-2의 가교밀도가 낮음이 확인되었다. 이는 극성이 있는 DEAEMA-SBR이 촉진제를 흡착시키기 때문인 것으로 생각된다.

Filled system에서 T-4와 T-6의 팽윤도가 T-3 (SBR 1721, silica-filled; without TESPT)과 T-5 (SBR 1721, silica-filled; with TESPT)의 팽윤도 보다 낮은 값을 가진다. 이를 통해, filled system에서의 가교밀도는 DEAEMA-SBR 컴파운드가 더 높다는 것을 알 수 있다. DEAEMA-SBR 배합물의 가교밀도가 SBR 1721 배합물의 가교도 보다 높은 이유는 결합고무 함량의 측정 결과에서 알 수 있듯이 DEAEMA-SBR의 실리카의 친화성이 SBR 1721의 실리카의 친화성 보다 더 커서 실리카 표면에 흡착되는 가황촉진제의 양을 감소시키기 때문인 것으로 판단된다.^{11,12,22} 이로 인해, DEAEMA-SBR의 낮은 분자량에도 불구하고 filled system에서의 가교밀도는 DEAEMA-SBR 배합물이 더 높았다.

TESPT가 처방되지 않은 DEAEMA-SBR 배합물의 결합고무 함량이 SBR 1721 배합물보다 21.8% 많고, 화학적으로 결합된 고무 함량은 13.5% 많은 결과가 나타났지만, TESPT가 처방된 경우, DEAEMA-SBR 배합물의 결합고무 함량이 SBR

1721 보다 6.2% 많고, 화학적으로 결합된 고무 함량은 4.0% 많은 결과가 나타났다. 이러한 결과는 팽윤도 측정 결과에서도 같은 경향을 가진다. T-3 대비 T-5의 팽윤도는 76% 감소되었고, T-4 대비 T-6의 팽윤도는 63% 감소되었다. 이를 통해, TESPT의 처방으로 인한 가교도 상승은 SBR 1721/실리카 배합물에서 더 크다는 것을 알 수 있다. 이처럼 TESPT가 처방된 경우, DEAEMA-SBR 배합물의 결합고무 함량과 가교밀도의 증가량이 적은 이유는 DEAEMA-SBR의 3차 아민과 실리카의 silanol group의 반응으로 인해, TESPT가 반응할 수 있는 실리카 표면의 실란올기가 적어서 나타난 현상으로 판단된다.

4. DEAEMA-SBR 가황물의 기계적 특성 및 마모 특성

DEAEMA-SBR 가황물의 기계적 특성을 알아보기 위해 경도, 100% 모듈러스, 300% 모듈러스, 인장강도, 인열강도, 신장률을 측정하여 Figure 5와 Table 7에 결과를 나타내었다.

Unfilled system에서 T-1 (SBR 1721, unfilled) 대비 T-2 (DEAEMA-SBR, unfilled)의 모듈러스, 인장강도, 인열강도는 더 낮은 값을 가지고 신장률은 더 높은 값을 가진다. 이는 DEAEMA-SBR 가황물이 낮은 가교도를 가져서 기계적 특성이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

Filled system에서 SBR 1721 가황물 대비 DEAEMA-SBR 가황물의 모듈러스는 높은 값을 가진다. 이는 Scheme 2와

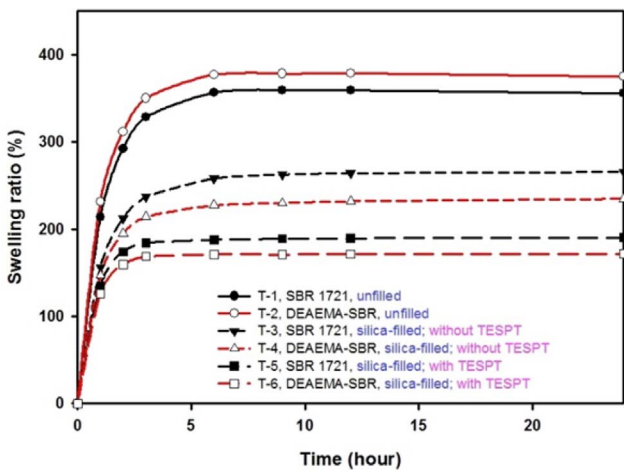


Figure 4. Swelling ratio of silica-filled SBR 1721 and DEAEMA-SBR composites.

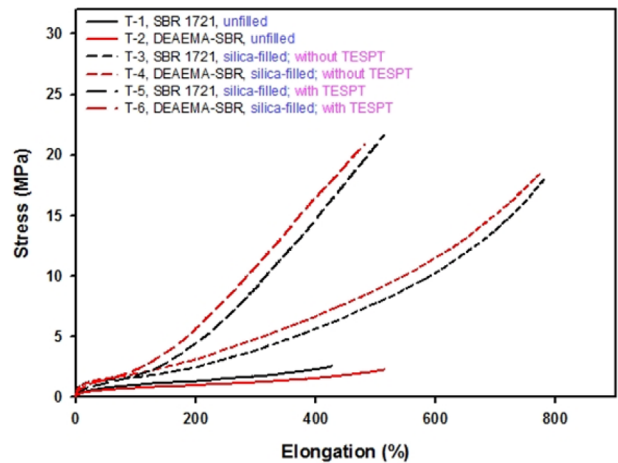


Figure 5. Stress-strain curves of SBR 1721 and DEAEMA-SBR silica-filled composites.

Table 6. Bound Rubber Content, Chemically Bound Rubber Content and Swelling Ratio of SBR 1721 and DEAEMA-SBR Compounds

Items	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6
Bound rubber (%)	-	-	5.6	27.4	23.7	29.9
Chemically bound rubber (%)	-	-	0.8	14.3	16.6	20.6
Swelling ratio (%)	356	375	266	235	190	172

Table 7. Mechanical Properties and DIN Abrasion of SBR 1721 and DEAEMA-SBR Composites

Items	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6
Hardness (Shore A)	47	44	65	67	58	63
M _{100%} (MPa)	1.00	0.74	1.61	1.92	1.77	2.27
M _{300%} (MPa)	1.70	1.21	3.86	4.78	9.04	10.73
Tensile strength (MPa)	2.54	2.27	18.14	18.39	21.69	20.93
Elongation (%)	430	510	780	770	520	480
Tear strength (N/mm)	17.81	11.87	40.97	43.39	60.92	59.32
DIN abrasion (mm ³)	-	-	279	237	124	101

Scheme 3에서 나타난 바와 같이 DEAEMA-SBR과 실리카 사이에 수소결합 또는 이온결합에 의한 filler-rubber interaction 증가로 DEAEMA-SBR 가황물의 가교밀도가 높아져 SBR 1721 가황물보다 높은 모듈러스 값을 가지는 것으로 판단된다. 또한, 높아진 가교밀도로 인해 신장률이 조금 낮아졌지만, 인장강도, 인열강도 값은 큰 차이가 나지 않았다. 극성 기능기의 도입으로 인한 신장률의 저하로 인해, 인장강도와 인열강도가 기존의 ESR/실리카 가황물보다 낮았던 선행 연구에 비해서 개선되었다.^{12,26} 이는 DEAEMA-SBR의 극성이 상대적으로 낮아서 신장률의 저하가 최소화되었기 때문인 것으로 판단된다.

SBR 1721/실리카 가황물 대비 DEAEMA-SBR/실리카 가황물의 마모 특성도 우수한 결과를 나타내었다. 일반적으로 마모 특성은 가황물의 모듈러스와 고무와 보강재의 친화성과 관계가 있다고 알려져 있으며,^{27,28} 앞선 chemically bound rubber와 swelling ratio 결과에서 알 수 있듯이 DEAEMA-SBR과 실리카 사이의 수소결합에 의한 filler-rubber interaction의 증가로 인한 filler-rubber interaction 증가에 따른 가교도 향상으로 인하여 DEAEMA-SBR/실리카 가황물의 마모 특성이 더 우수해 진 것으로 판단된다.

Conclusion

본 연구에서는 아민기를 극성기로 가지는 DEAEMA-SBR을 합성한 후, 실리카를 보강재로 사용한 DEAEMA-SBR 배합물의 물성을 연구하였다. H-NMR, FTIR 측정을 통해, DEAEMA의 함량이 4.53 wt%인 DEAEMA-SBR이 합성된 것을 확인하였으며, 미가황 고무의 결합고무 함량과 가황물의 팽윤도, 기계적 물성 및 내마모 특성을 평가하였다. Unfilled system의 경우, 극성을 가지는 DEAEMA-SBR에 촉진제들이 흡착되어 가교밀도와 기계적 특성 모두 기존의 SBR 1721보다 열등한 결과를 나타낸 반면, 실리카 배합물에서는 팽윤도 측정을 통해 DEAEMA-SBR/실리카 배합물이 SBR 1721/실리카 배합물보다 가교밀도가 높다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 DEAEMA-SBR과 실리카 간의 수소결합으로 인하여 filler-rubber interaction 증가에 따른 결과로 판단된다.

이에 기인한 높은 가교밀도로 DEAEMA-SBR/실리카 가황물의 모듈러스가 SBR 1721/실리카 가황물보다 더 높게 나타났다. 또한, DEAEMA-SBR과 실리카 사이의 상호작용으로 인하여 DEAEMA-SBR 가황물의 가교도, 모듈러스, 인열강도 및 마모 특성이 더 우수한 결과를 나타내었다. 따라서, DEAEMA-SBR을 실리카 배합물에 사용할 경우, 고무와 실리카의 향상된 친화성으로 인해 기존의 SBR을 사용한 타이어보다 우수한 인열 특성과 내마모 특성을 가지는 우수한 타이어를 만드는 데에 도움이 될 것으로 생각된다.

Acknowledgement

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며 BK21 플러스 동남권 화학신기술 창의인재 양성 사업단의 연구비 [21A20131800002] 지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

References

1. S. Ahmad and R. J. Schaefer, U.S. Patent 4,519,430 A (1985).
2. K. Murakami, S. Iio, Y. Ikeda, H. Ito, M. Tosaka, and S. Kohjiya, "Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated in situ", *J. Mater. Sci.*, **38**, 1447 (2003).
3. A. Hashim, B. Azahari, Y. Ikeda, and S. Kohjiya, "The effect of bis (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 289 (1998).
4. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan and K. Hatthapanit, "Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene", *Eur. Polym. J.*, **42**, 479 (2006).
5. J. Ten Brinke, S. Debnath, L. Reuvekamp and J. Noordermeer, "Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites", *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1165 (2003).
6. P. Vondráček, M. Hradec, V. Chvalovsky, and H. D. Khanh, "The effect of the structure of sulfur-containing silane cou-

- pling agents on their activity in silica-filled SBR”, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 675 (1984).
7. Y. Nakafutami, H. Nakafutami, A. Saito and H. Yamada, U.S. Patent 0,199,669 A1 (2003).
 8. M. Nakamura, Y. Takagishi, and M. Tomisawa, U.S. Patent 6,147,178 A (2000).
 9. G. Thielen and C. Berg, “Hydroxy and nitrile modified emulsion SBR's in silica compounds”, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **61**, 377 (2008).
 10. G. Thielen, “Chemically modified emulsion SBR in tire treads”, *Rubber Chem. Technol.*, **81**, 625 (2008).
 11. B. Seo, H. Kim, H. Paik, G. Kwag, and W. Kim, “Characterization of AN-SBR/silica compound with acrylonitrile as a polar group in SBR”, *Macromol. Res.*, **21**, 738 (2013).
 12. K. Kim, J. Lee, B. Choi, B. Seo, G. Kwag, H. Paik, and W. Kim, “Styrene-butadiene-glycidyl methacrylate terpolymer/silica composites: Dispersion of silica particles and dynamic mechanical properties”, *Compos. Interface.*, **21**, 685 (2014).
 13. M. R. Basila, “Hydrogen bonding interaction between adsorbate molecules and surface hydroxyl groups on silica”, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1151 (1961).
 14. F. Van Cauwelaert, F. Vermoortele, and J. Uytterhoeven, “Infra-red spectroscopic study of the adsorption of amines on the A-type and B-type hydroxyls of an aerosil silica gel”, *Discuss. Faraday Soc.*, **52**, 66 (1971).
 15. M. J. Child, M. J. Heywood, S. K. Pulton, G. A. Vicary, G. H. Yong, and C. H. Rochester, “Infrared studies of the adsorption of triethylamine on silica at the solid/vapor and solid/liquid interfaces”, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 202 (1982).
 16. S. Zhdanov, L. Kosheleva, and T. Titova, “IR study of hydroxylated silica”, *Langmuir*, **3**, 960 (1987).
 17. Y. Ozawa, K. Akutagawa, K. Yanagisawa, and Y. Hirata, “Ecology-friendly materials technologies in tire”, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **77**, 219 (2004).
 18. X. Yuan, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, J. E. Roberts, and M. S. El-Aasser, “Toward an understanding of the role of water-soluble oligomers in the emulsion polymerization of styrene-butadiene-acrylic acid. mechanisms of water-soluble oligomer formation”, *Macromolecules*, **35**, 8356 (2002).
 19. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, “Emulsion polymerization and emulsion polymers”, Wiley, New York, 1997.
 20. S. Wolff, “Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers”, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
 21. S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, B. Mao, and L. Gan, “Novel pH-responsive amphiphilic diblock copolymers with reversible micellization properties”, *Langmuir*, **19**, 5175 (2003).
 22. D. Kim, B. Seo, H. Kim, H. Paik, J. Kang, and W. Kim “Mechanical properties of acrylonitrile functionalized emulsion SBR/silica compounds”, *East. Compos.*, **47**, 54 (2012).
 23. S. Mihara, R. Datta, and J. Noordermeer, “Flocculation in silica reinforced rubber compounds”, *Rubber Chem. Technol.*, **82**, 524 (2009).
 24. C. Robertson, C. Lin, R. Bogoslovov, M. Rackaitis, P. Sadhukhan, J. Quinn, and C. Roland, “Flocculation, reinforcement, and glass transition effects in silica-filled styrene-butadiene rubber”, *Rubber Chem. Technol.*, **84**, 507 (2011).
 25. D. Edwards, “Polymer-filler interactions in rubber reinforcement”, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4175 (1990).
 26. B. Seo, K. Kim, and W. Kim, “Physical properties of the silica-reinforced tire tread compounds by the increased amount of vulcanization agents”, *Elast. Compos.*, **48**, 201 (2013).
 27. S. Choi, “Improvement of properties of silica-filled natural rubber compounds using polychloroprene”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2609 (2002).
 28. P. Sa-Nguanhammarong, “A study of abrasion resistance of silica-filled natural rubber and its improvement”, Mahidol University (1999).