



Cure Characteristics, Mechanical Properties and Abrasion Resistance of Silica Filled Natural Rubber Vulcanizate

Hae Gil Lee* and Chan Young Park†

Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**R&D Team, Nexen Corp., Gyeongnam 621-914, Korea*

(Received May 18, 2015, 1st Revised June 2, 2nd Revised June 16, 2015, Accepted June 22, 2015)

Abstract: Silica which is used for reinforcing filler in tire industry is widely known as eco-friendly material exerting CO₂ reduction effect through decrease of rolling resistance and improvement of wet grip. Generally silica is classified as a highly polar filler because it contains a large number of silanol (Si-OH) group on its surface. And also silica gives a lower reinforcing effect than carbon black due to its poorer rubber-filler interaction. Therefore silica is treated with silane coupling agent or activator, then following the conventional rubber blend method, vulcanized sheets were prepared using a hot press, and cure characteristics, mechanical properties and abrasion resistance of the test specimens were investigated. It was found that with an increase in the silane coupling agent content the tensile strength, 300% modulus and abrasion resistance increased while Mooney viscosity decreased and crosslink density slightly increased with an increase of activator.

Keywords: silica, rolling resistance, wet grip, silanol group, coupling agent

Introduction

지구 온난화 및 고유가의 영향으로 산업계 전 분야에 걸쳐서 친환경소재에 대한 연구·개발이 활발히 진행되고 있다. 이러한 세계적인 추세에 부응하여 자동차 산업에서도 친환경 재료에 대한 연구가 오래 전부터 수행되어져 왔으며 그 중에서도 자동차 타이어 산업의 경우에 환경을 중요시하는 유럽 뿐만 아니라 미국, 일본, 한국 등에서도 다양한 환경규제 정책이 시행되고 있다. 자동차의 이산화탄소 규제 및 타이어에 사용되는 오일의 규제 뿐만 아니라 소비자가 알 수 있도록 타이어의 회전저항, 제동, 마모 또는 소음 등의 성능표기를 법규화하는 환경규제 정책이 전 세계로 확산되고 있는 상황이다.¹ 반복적인 변형이 일어날 때 에너지 손실을 최소화하는 저 연비 타이어에 대한 연구가 이루어졌으며 그 중 대표적으로는 기존의 SBR, BR 대신 실리카와 친화력이 우수한 solution SBR 또는 Nd-BR의 개발이다.² 카본블랙-고무 복합재료와 비교하여 실리카-고무 복합재료를 선택함으로써 회전저항의 감소 및 제동능력의 향상을 얻을 수 있기 때문에 타이어 트레드용 복합재료의 보강성 충전재로 실리카의 사용이 증가하고 있다.³⁻⁵ 고분자 및 보강재의 물리 화학적 특성은 가황고무 배합물의 내마모성, 기계적 물성, 발열 특성 및 tanδ의 동적 특성 개선과 아주 밀접한 관계가 있다. 실제 타이어에 실리카를

응용하는 경우에 주행 수명의 연장, 연료 소모량의 감소, 소음 및 진동의 감소를 위해서는 고분자, 보강재 및 유기·무기 첨가제에 대한 연구가 필수적이다.⁶⁻⁸ 실리카-고무 복합재료 개발의 핵심은 충전재-충진재 간에 상호작용이 강한 실리카를 고무 내에서 어떻게 잘 분산시킬 것인가, 그리고 실리카 표면에 대한 가교충진제의 흡착을 줄이면서 효율적이고 안정적인 가교시스템을 설계하는 것 등이다.⁹⁻¹¹ 고무 복합재료에서 보강성 충전재의 분산 정도는 물성을 좌우할 뿐만 아니라 생산성과 직결되는 중요한 요소이기 때문에 우수한 물성을 갖는 실리카-고무복합재료를 얻기 위해서는 필수적으로 실리카가 고무내에서 집합체 수준으로 고르게 분산되어야 한다. 실리카의 분산을 향상시키기 위해서는 실리카의 표면처리, 분산이 잘되는 실리카의 개발, 극성기가 도입된 고무의 개발, 실리카용 분산제의 개발 등이 뒷받침되어야 한다.¹² 현재는 주로 실란 커플링제를 사용하여 실리카의 표면을 개질시키는 방법 및 SBR 고무와 실리카와의 친화력을 향상시키는 방법에 의한 것 등이다.^{13,14} 커플링제로는 bis-(3-(triethoxysilyl)propyl)-tetrasulfide (TESPT)를 가장 많이 사용하고 있으나 TESPT에 존재하는 polysulfide에 의한 스코치 발생 등이 단점이며 이로 인해 배합과정 중에 황의 개환으로 인한 조기 스코치를 방지하기 위해 온도제어의 중요성이 부각되고 있다.^{15,16} Polysulfide에 의한 스코치 발생을 줄이기 위해 disulfide 구조인 bis-(3-(triethoxydilyl)-propyl)-disulfide (TESPD)를 사용하기도 한다. 실리카에 의한 가교충진제의 흡착은 가교반응 속도를 느리게

†Corresponding author E-mail: parkcy@pknu.ac.kr

하고 가교밀도를 떨어뜨리기 때문에 이를 보강하기 위해 실리카-고무 복합재료에서는 카본블랙-고무 복합재료에 비해 과량의 가교촉진제를 사용한다. 실리카에 의한 가교촉진제의 흡착을 줄이기 위한 노력으로는 실리카 표면을 개질시켜 극성을 줄이거나 폴리에틸렌글리콜(PEG), 에틸렌글리콜(EG)을 첨가하여 실리카 표면과 반응하여 촉진제가 실리카 표면에 흡착되는 것을 줄여 가교반응 속도를 빠르게 하고 가교밀도를 증가시킨다.¹⁷ 또한 촉진제로 diphenylguanidine (DPG)을 첨가하여 가교반응 속도를 빠르게 하고 가교밀도를 증가시킨다. 하지만 이러한 노력에도 불구하고 실리카에 의한 가교촉진제의 흡착을 막을 수는 없기 때문에 여전히 과량의 가교촉진제를 사용한다.¹⁸ 고온의 배합에서도 스코치 발생이 적은 커플링제의 개발, 실리카와 고무 양쪽 다 친화력이 있는 재료에 의한 실리카의 분산성 향상, 실리카 표면에 흡착이 될 되는 가황촉진제의 개발이나 기존의 카본블랙-실리카 복합재료에 사용하는 가교시스템 아닌 실리카-고무 복합재료에 적합한 가황시스템의 개발 등은 앞으로도 더 연구해야 할 분야라 여겨진다.¹⁹ 본 실험에서는 천연고무를 베이스로 한 실리카 배합물의 물성에 영향을 미치는 실린 커플링제와 활성제의 상관관계를 규명하기 위하여 Mooney점도, 가황특성, 기계적 물성 및 내마모성 등에 미치는 실란 커플링제 및 활성제의 영향을 검토하였다.

Experimental

1. 실험 재료

본 실험에서 사용된 주요 재료인 natural rubber, silica, 가공유, 노화방지제, 가교제, 가교촉진제, 활성제에 대하여 Table 1에 나타내었다. Natural rubber는 인도네시아산 천연고무로서 TSR 분류기준 20 Grade인 SIR20을 사용하였고, 실리카는 Evonik사 Ultrasil VN3GR granule 타입을 사용하였으며, BET

Table 1. Properties of Materials

1) Natural rubber

Item	M.V(ML1+4)	P0	PRI (%)	Ash (%)
SIR 20	68	32	83	0.3

2) Silica

Item	Moisture(%)	pH	SiO ₂ content	BET surface area
VN3 GR	5.5	6.2	98%	175 m ² /g

3) Silane

Item	Sulfur content	Average molecular weight	Density
Si-69	22.5%	3.70 g/mol	1.10 g/cm ³

4) PEG 4000

Item	Average molecular weight	sp. gr.	viscosity (100°C)	flash point
PEG 4000	3800-4200	1.212	90.8cps	268°C

표면적이 175 m²/g인 범용 grade를 사용하였다. 산화아연은 KS#2호, 스테아린산, 가공유는 파라핀계 오일, 노화방지제는 TMDQ (RD)인 quinoline계를 사용하였다. 본 평가의 주요 재료인 실란 커플링제 organosilane은 Evonik사의 Si-69를 사용하였고, 활성제는 분자량이 4000인 KPX GREEN Chemical사의 PEG 4000을 사용하였다. 가교 시스템은 황을 이용한 semi-EV cure system을 사용하였고 가교촉진제 N-tert-butyl-2-benzothiazoyl sulfenamide (TBBS)와 dibenzothiazyl disulfide (DM)을 함께 사용하였다.

2. 시편 제조

배합 formulation은 크게 실란 커플링제 Si-69 함량에 따른 그리고 활성제 PEG 4000 함량에 따른 가황체의 영향을 보기

Table 2. Compound Formulation of NR Vulcanizates with Si-69 & PEG (phr)

Ingredient	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Silica	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Si-69	-	2	4	5	6	4	4	4	4	4
PEG 4000	-	-	-	-	-	-	1	2	3	4
Oil	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ZnO KS#2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
RD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Sulfur	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
TBBS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Total	172.8	175.2	176.4	177.6	178.8	176.4	177.4	178.4	179.4	180.4

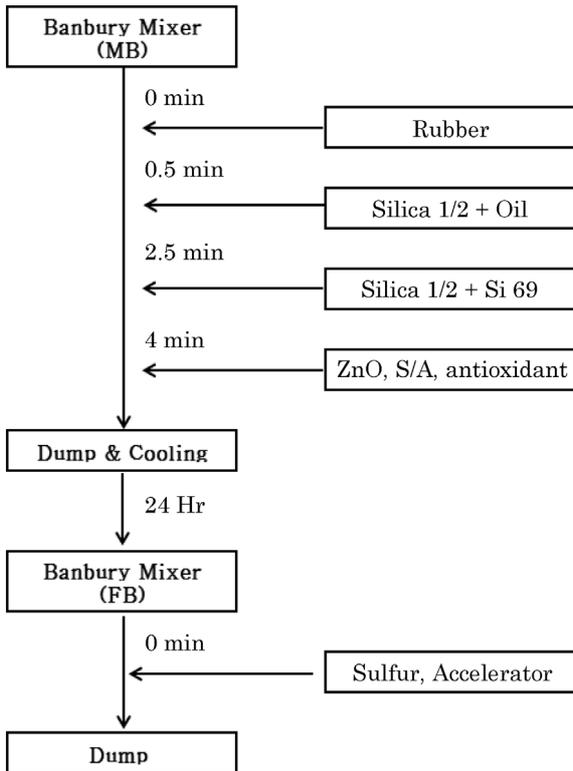


Figure 1. Mixing procedure.

위해서 2가지 변수를 가지고 설계를 하였으며 Table 2에 표시하였다. T1에서 T5까지는 실란 커플링제 Si-69의 투입량을 실리카 50 phr 함량의 0%, 4%, 8%, 10%, 12% 비율인 0, 2, 4, 5, 6 phr로 나누어서 평가를 진행하고, T6에서 T10은 PEG 4000 투입량을 0 phr부터 4 phr까지 단계적으로 높여서 평가를 진행하였다.

본 실험에서 이용된 시편은 1차 혼련(master batch stage)과 2차 혼련으로(final mixing stage) 나누어 배합하였다. Figure 1에서는 시험 반바리에서 배합과정을 도식화하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.6 L banbury mixer를 이용하여 초기 온도 85°C, 최종 온도 155°C를 유지하면서 총 10분간 혼련하였다. 고무 소련은 30초 동안 행하였으며, 이후 실리카 1/2과 약품, 오일을 함께 투입하여 2분 간 더 혼련한 후, 실리카 1/2과 실란 커플링제 Si-69, PEG 4000을 함께 투입하고 마지막으로 산화아연, 스테아린산, 노화방지제 RD를 투입하는 순서대로 시행하였다. Silanization 반응과 부산물인 수화물의 제거를 위해 155°C 온도 조건하에 3분간 저속 rpm으로 변경하여 온도가 steady state 상태에서 최종 덤프하였다.²⁰ 1차 혼련물은 상온에서 24시간 방치하여 충분히 숙성 시간을 가졌고 2차 혼련은 60°C 온도에서 1차 배합물과 가황제, 가교촉진제를 투입하고 1분 30초 후 덤프시켜 최종 배합물을 제조하였다. 최종 배합 시편은 rheometer (Monsanto ODR 2000)를 이용하여 ASTM D 2084에 준하여 150°C에서 실험하였으며, Mooney

viscometer (Monsanto MV100)를 이용하여 100°C에서 무וני 점도를 조사하였다. 150°C에서 적정 가황시간을 산출하여 hot press에서 압축성형법으로 시험시편을 제조하여 물성을 측정하였다.

3. 물성 측정

3.1 경화특성

각각 조성을 달리하여 제작한 배합고무의 경화반응 특성은 진동디스크 rheometer (Monsanto ODR2000)를 이용하여 150°C에서 측정하였다. 시험방법은 ASTM D 2084에 준하여 실행하였으며, rheometer를 사용하여 얻어진 가황곡선은 일정한 온도 하에서 가황시간이 증가함에 따라 고무시편의 중심에 놓인 판을 일정한 각도로 주기적으로 회전시키는 데 필요한 힘을 시간에 대한 torque의 함수로써 나타낸 것이다. 이 때 가해진 힘, 즉 torque는 가황도에 비례하며 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\text{Degree of crosslinking}(\%) = \frac{T(t) - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \times 100 \quad (1)$$

T_{\max} : 최대 torque 값 (Newton·m)

T_{\min} : 최소 torque 값

$T(t)$: 가황시간 t에서의 torque 값

3.2 기계적 물성시험

노화 전과 노화 후 인장특성은 ASTM D 412에 따라 dumbbell die C를 사용하여 측정하였다. 노화조건은 125°C 온도하에서 노화시간을 24시간 동안 행한 후에 실험을 하였다. 실험에서 사용된 tensometer (Instron 3312)는 25°C 하에서 500 mm/min의 crosshead 속도와 100 kgf load cell 조건에서 측정하였다. 경도는 스프링식 경도계(Shore A)를 사용하여 측정하였다.

3.3 마모 특성

마모 특성 실험은 Akron type과 NBS type을 각각 KS M6624과 KS M6524에 준하여 실험하였으며 사용된 장치를 Figure 2에 나타내었다. 상대적인 마모손실율을 비교하기 위해서 시험 전·후의 시편 무게감소를 측정하여 다음과 같이 백분율로 환산하였다. 정확성을 위해서 평가시료는 3개로 평균값을 적용하였다.

$$\text{마모 손실율}(\%) = \frac{T_0 - T_n}{T_0} \times 100$$

T_0 : 시험편의 시험전 질량 (g)

T_n : 시험편의 시험후 질량 (g)

Akron type 시험조건은 마모각도 25° (고무 시편과 연마석



Figure 2. Pictures of Akron & NBS abrasion testers.

과의 각도)에 회전수 3000회 × 하중 4.6 kg 조건으로 평가를 진행하고, NBS Type은 회전수 500회 × 하중 460 g 조건으로 평가를 진행하였다.

Results and Discussion

1. 경화특성 및 Mooney viscosity에 미치는 영향

본 실험에서 평가한 Si-69 함량별 그리고 PEG 함량별 가황 특성 결과를 진동디스크 rheometer를 이용하여 Table 3에 나타내었다. 실란 커플링제 Si-69 함량과 PEG 4000 함량에 따른 Mooney viscosity의 변화를 Figure 3에 나타냈다. 실란 커플링제를 함유한 고무 배합물은 실란 커플링제를 사용하지 않은 경우보다 무우니점도는 급격히 감소하는 경향을 보이는 데 이것은 실란 커플링제와 글리콜의 점도가 낮은 데 기인한 것으로 판단된다. 실란 커플링제는 실리카 표면과의 반응에 의하여 실리카 입자간 수소결합에 의한 1차 구조에서 2차 구조의 응집을 억제하여 입자가 성장하지 못하기 때문에 입자 크기가 작아져서 점도가 감소되는 것으로 보인다.²¹ PEG 함량에 따른 평가결과는 함량이 증가할수록 무우니점도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 실리카 표면의 실라놀과 반응하여 수

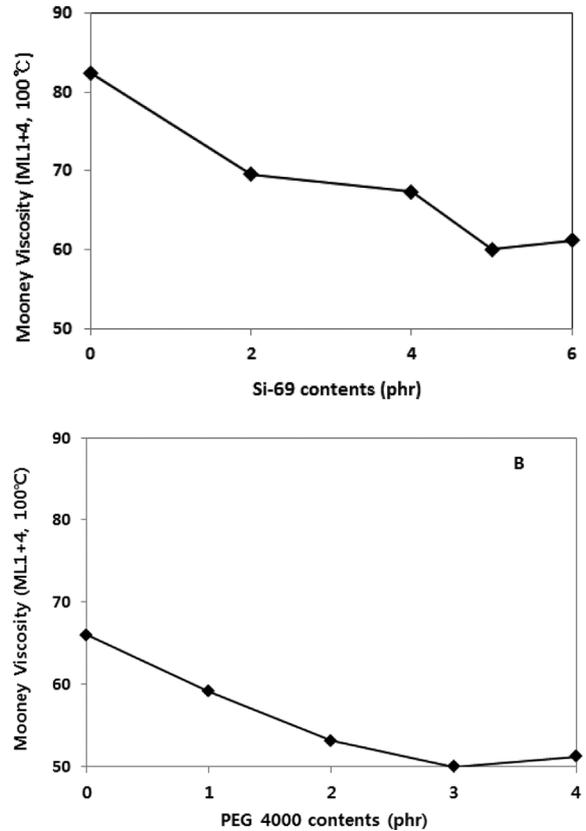


Figure 3. Variation of Mooney viscosity as a function of Si-69 and PEG content.

플링제를 함유한 고무 배합물은 실란 커플링제를 사용하지 않은 경우보다 무우니점도는 급격히 감소하는 경향을 보이는 데 이것은 실란 커플링제와 글리콜의 점도가 낮은 데 기인한 것으로 판단된다. 실란 커플링제는 실리카 표면과의 반응에 의하여 실리카 입자간 수소결합에 의한 1차 구조에서 2차 구조의 응집을 억제하여 입자가 성장하지 못하기 때문에 입자 크기가 작아져서 점도가 감소되는 것으로 보인다.²¹ PEG 함량에 따른 평가결과는 함량이 증가할수록 무우니점도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 실리카 표면의 실라놀과 반응하여 수

Table 3. Mooney Viscosities and Cure Rates of NR Vulcanizates with Si-69 & PEG

Item	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
Tmin ^{a)}	15.7	11.4	11	8.8	8.9	9.2	10.7	9.2	8.6	10.1
Tmax ^{b)}	41.2	44.7	45.6	43.8	45.1	44.6	47.5	46.2	45.7	47.3
ts1 ^{c)}	6:11	6:01	5:56	6:31	5:50	5:57	6:02	5:57	5:09	4:32
t90 ^{d)}	13:55	13:05	13:03	13:35	13:28	13:17	12:36	13:05	13:12	12:28
MV ^{e)}	82.4	69.6	67.4	60.1	61.2	66	59.1	53.1	50	51.2

^{a)}minimum torque value (lb-in)

^{b)}maximum torque value (lb-in)

^{c)}scorch time (min:sec)

^{d)}optimum cure time (min:sec)

^{e)}Mooney viscosity, ML1+4(100°C)(dn.m)

소결합을 할 수 있는 glycol이 실리카 입자간의 응집을 줄여 준 데 따른 결과로 판단된다.²² 하지만 실란 투입량에 따른 점도 변화량에 비해 초기 점도 감소효과는 작았다. 그러한 경향을 보이는 이유는 실리카 투입량의 8%인 실란 4 phr을 동일하게 적용한 상태에서 PEG 함량별 평가를 진행하였기 때문에 일차적으로 실란의 영향으로 점도가 많이 감소된 상태라 PEG 투입량에 따른 효과가 많이 줄어든 것으로 사료된다.

2. Delta torque에 미치는 영향

실란 커플링제 함량에 따른 가교밀도 차이는 최대 토크와 최소 토크 값의 차이를 나타내는 상대 가교밀도에 의해 측정 결과를 Figure 4에 나타내었으며 실란 커플링제를 사용할 경우 사용하지 않을 때보다 가교밀도는 큰 폭으로 증가하는 경향을 보이며, 실란 커플링제 함량이 증가할수록 가교밀도 또한 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 실란 커플링제를 사용함에 따라 고무와 실리카간의 상호작용이 증가하여 고무의 가교구조에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 한편 가교밀도의 상승 폭은 volume swell 등의 측정으로 확인할 수 있다. PEG 사용 전후를 비교해 보면 Figure 4에서 보는 바와 같이 PEG

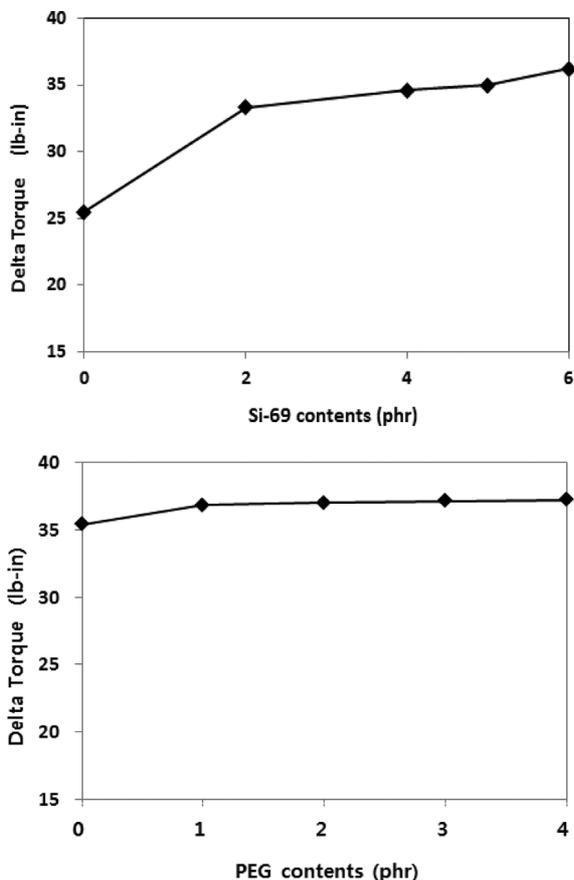


Figure 4. Variation of delta torque as a function of Si-69 & PEG content.

함량이 증가함에 따라 delta torque 값이 미세하게 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 배합시 실리카 표면에 존재하는 실라놀 그룹과 PEG의 글리콜의 -OH기와 반응하여 실리카 표면의 극성을 줄여줌에 따라 촉진제 등이 실리카 표면에 흡착되는 현상을 억제하여 소모되는 촉진제의 양이 감소하여 가교 속도는 빨라지고 고무와 실리카간의 결합력을 증진하여 delta

Table 4. Physical Properties of NR Vulcanizates with Si-69

Item	T1	T2	T3	T4	T5
Hardness ^{a)}	62	65	66	67	67
Before Aging					
Modulus ^{b)}	61	99	130	141	148
Ts ^{c)}	225	260	264	278	293
Eb ^{d)}	619	569	549	495	485
After Aging					
Hardness ^{a)}	65	66	69	70	72
Modulus ^{b)}	32	41	48	58	69
Ts ^{c)}	130	140	162	167	177
Eb ^{d)}	388	363	325	249	198

^{a)}Hardness : Shore A

^{b)}Modulus : Before aging : 300% Modulus (kgf/cm²)

After aging : 100% Modulus (kgf/cm²)

^{c)}Ts : Tensile strength (kgf/cm²)

^{d)}Eb : Elongation at break (%)

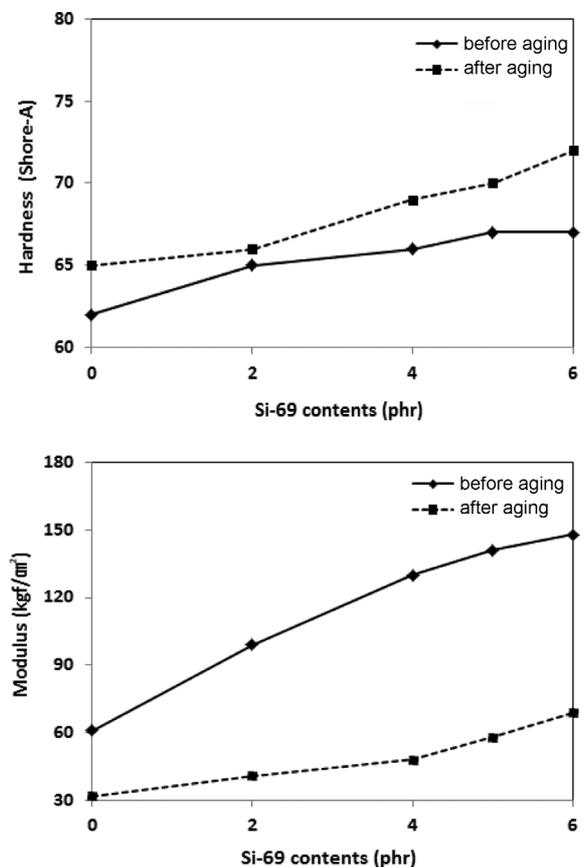


Figure 5. Variation of hardness and 300% modulus of unaged and aged as a function of Si-69 content.

torque 값이 증가하는 것으로 판단된다.²³

3. 기계적 물성

3.1 실란 커플링제 함량에 따른 영향

실란커플링제의 사용에 따른 기계적 물성 평가 결과를 Table 4에 나타 내었다. 평가 항목은 경도, 300% modulus, 인장강도, 신장율 등이며 노화조건은 125°C×24hr 이다. Figures 5~6에서는 각각의 물성항목을 Si-69 함량별로 그래프를 도식화하였다. 그림에서 보는 바와 같이 실란 커플링제 사용전·후를 비교해보면 경도, 300% modulus, 인장강도 값이 확연히 높아진 것을 확인할 수 있으며 반면 신장율은 낮아지는 경향을 볼 수 있다. 이는 rheometer 평가결과 실란 함량이 증가할수록 상대가교밀도가 증가하였듯이 실리카와 고무 간의 가교결합의 증가로 인하여 기계적 물성이 향상된 데 기인하는 것으로 판단된다. 실란 커플링제 함량별 평가결과 함량이 증가할수록 경도와 modulus, 인장강도는 상승하는 경향을 보이는데 비하여 파단신률값은 감소하는 경향을 보였다. 내열노화 시험 후의 modulus, 인장강도 및 파단신률값은 감소하였으나 경도는 후경화에 의하여 증가하는 경향을 보였다.

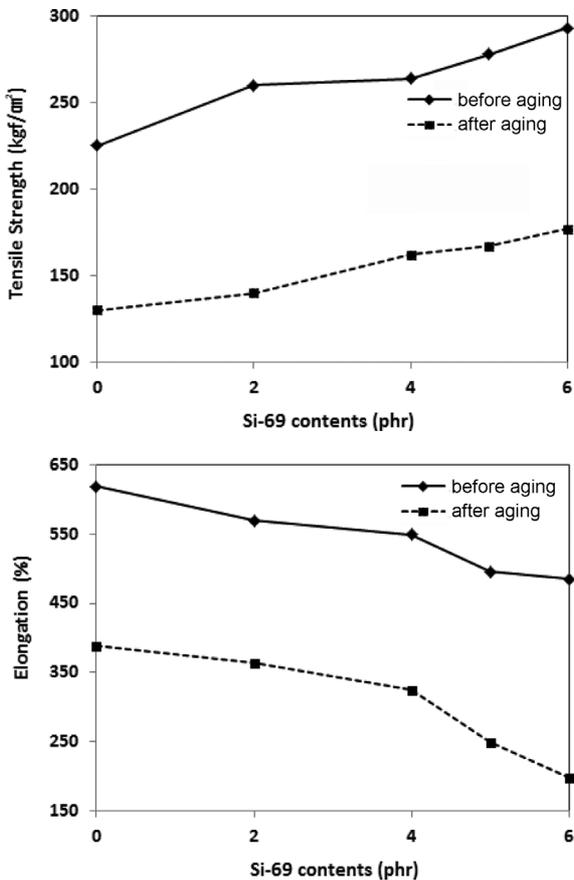


Figure 6. Variation of tensile strength and elongation at break of unaged and aged as a function of Si-69 content.

3.2 PEG 함량에 따른 영향

PEG 4000 투입함량에 따른 기계적 물성평가결과를 Table 5에 나타내었다. 평가결과는 동일하게 경도, 300% modulus, 인장강도, 신장율 등을 평가하였으며 노화 후 시험조건은 125°C×24hr 으로 하였다. Figures 7~8 그래프에서 보여지는 것처럼 PEG 사용 전·후를 비교해 보면 사용시 경도 및

Table 5. Physical Properties of NR Vulcanizates with Si-69 & PEG

Item	T6	T7	T8	T9	T10
Before Aging					
Hardness ^{a)}	66	67	68	66	65
Modulus ^{b)}	131	133	136	129	123
Ts ^{c)}	288	289	295	265	263
Eb ^{d)}	543	536	525	543	548
After Aging					
Hardness ^{a)}	69	70	71	70	70
Modulus ^{b)}	48	51	53	46	41
Ts ^{c)}	172	173	179	158	151
Eb ^{d)}	327	317	304	308	301

^{a)}Hardness : Shore A

^{b)}Modulus : Before aging : 300% modulus (kgf/cm²)
After aging : 100% modulus (kgf/cm²)

^{c)}Ts : Tensile strength (kgf/cm²)

^{d)}Eb : Elongation at break (%)

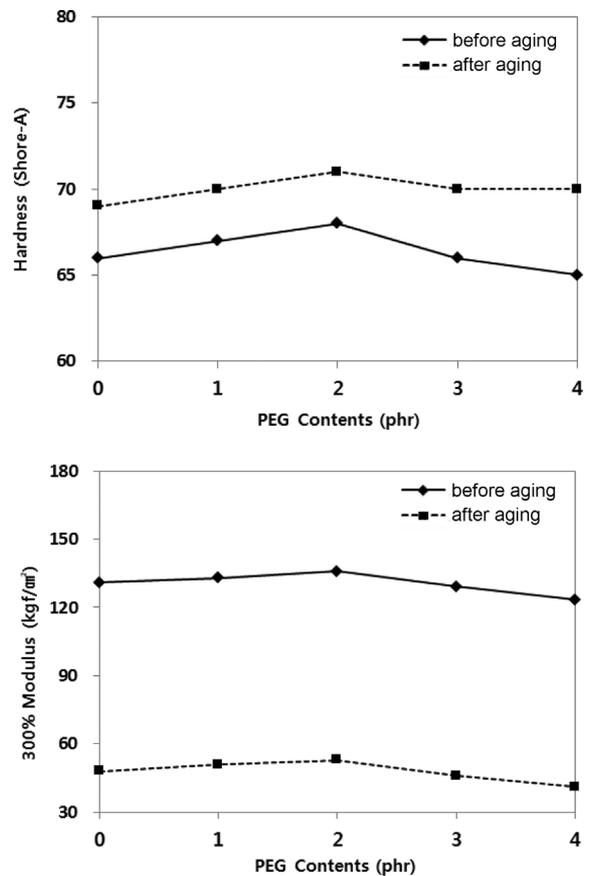


Figure 7. Variation of hardness and 300% modulus of unaged and aged as a function of PEG content.

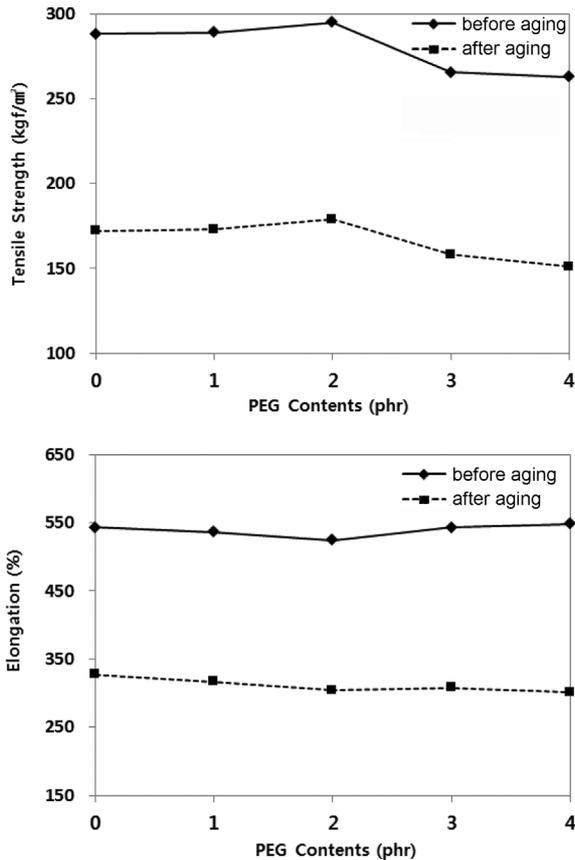


Figure 8. Variation of tensile strength and elongation at break of unaged and aged as a function of PEG content.

modulus, 인장강도 등이 약간 증가하는 경향을 보이고, 2 phr 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 고무내의 실리카의 균일한 분산성과 실리카 간의 응집력 약화 및 실리카와 고무 간의 결합력 상승작용과 고무와의 결합력 증가로 가교 밀도가 상승하지만 2 phr 이상에서는 가소제처럼 유연제로 작용하여 물성 감소 및 내노화성이 저하되는 것으로 보인다.²⁴

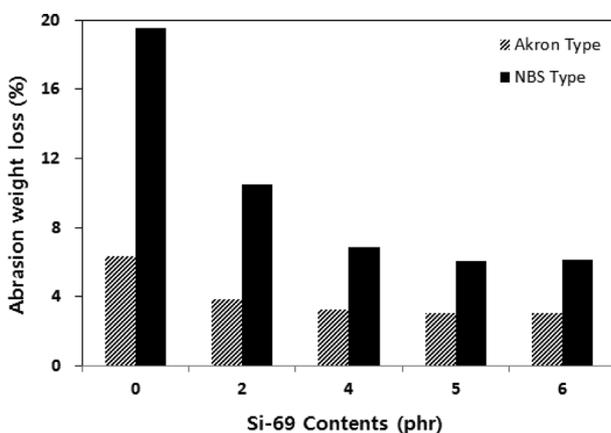


Figure 9. Variation of abrasion weight loss as a function of Si-69 content.

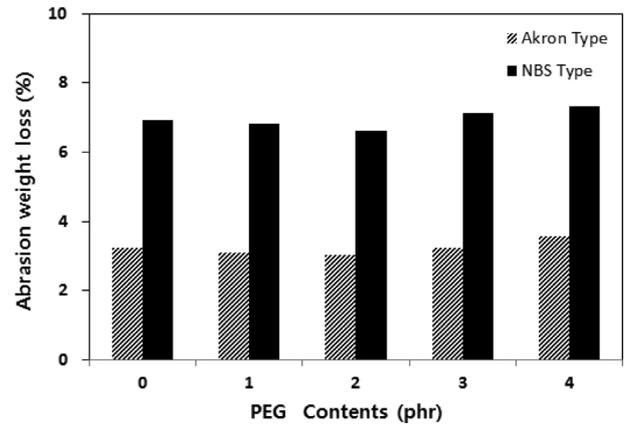


Figure 10. Variation of abrasion weight loss as a function of PEG content.

4. 마모 특성에 미치는 영향

마모특성에 대한 평가는 Akron type과 NBS type 마모시험기로 평가를 진행하였으며 실란커플링제 Si-69 함량에 따른 마모손실량과 PEG 4000 함량에 따른 마모손실량을 각각 Figure 9 및 10에 나타내었다. 실란 커플링제를 사용할 경우 사용하지 않을 경우보다 가교밀도가 상대적으로 높아졌기 때문에 마모손실량이 감소하는 경향을 보이다가 5 phr 이상 즉 실리카 대비 10% 이상 투입량에서는 마모손실량이 거의 동일한 결과를 보여 더 이상의 마모 개선효과는 미비하였다. PEG 함량을 1 phr 가한 경우는 실리카의 균일한 분포 및 분산성 기어로 마모손실량이 감소하는 결과를 보였으며 2 phr 이상에서는 경도감소 및 유연제로서 작용하여 마모손실량이 증가하는 경향을 보였다.

Conclusion

천연고무 베이스의 실리카 배합물의 물성에 영향을 주는 첨가제인 실란커플링제와 활성제의 상관관계를 규명하기 위해 Mooney 점도, 가교특성, 기계적 물성, 내마모성 등을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 실란 커플링제를 사용함으로써 가교밀도는 큰 폭으로 증가하는 경향을 보이고 이로 인해 기계적 물성인 인장강도와 300% modulus, 내마모특성이 향상되는 결과를 보였다. 실란커플링제 함량별 0~6 phr 평가 결과 4, 5 phr에서 가장 양호한 마모특성을 나타내었다. 또한 실란커플링제의 적정 함량비는 8~10% 수준으로 판단된다. 활성제 PEG 4000의 함량이 증가함에 따라 무우니점도는 감소하는 한편 가교밀도는 미세한 증가를 보였다.

Acknowledgement

이 논문은 부경대학교 자율창의 학술연구비(2014년)에 의

하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Proposal for a "Directive of the European parliament and the council on labelling of tyres with respect to fuel efficiency and other essential parameters" [SEC(2008)2860] Brussels, COM(2008) 779 final 2008/0221 (COD) (2008).
2. S. J. Park and K. S. Cho, "Filler-elastomer interactions: influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites", *J. Colloid Interf. Sci.*, **267**, 86 (2003).
3. Y. Li, M. J. Wang, T. Zhang, F. Zhang, and X. Fu, "Study on Dispersion Morphology of Silica in Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 693 (1994).
4. U. Goerl, A. Hunsche, A. Mueller, and H. G. Koban, "Investigations into the Silica/Silane Reaction System", *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 608, (1997).
5. H. W. Walter, O. H. John, E. R. Larry, and H. Jeffrey, "Organic polymer-surface modified precipitated silica", *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1627 (1995).
6. H. Ismail, S. Shuhelmy, and M. R. Edyham, "The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites", *Eur. Polym. J.*, **38**, 39 (2002).
7. A. S. Hashim, B. Azahari, and Y. Ikeda, "The effect of bis (3-tri-ethoxysilylpropyl) tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 289 (1998).
8. M. J. Wang, "Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **71**(3), 520 (1998).
9. S. S. Choi, "Improvement of properties of silica-filled natural rubber compounds using polychloroprene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2609 (2002).
10. B. T. Poh and C. C. Ng, "Effect of silane coupling agent on the Mooney scorch time of silica-filled natural rubber compound", *Eur. Polym. J.*, **34**, 975 (1998).
11. S. Indra, H. Ismail, and A. R. Azura, "The comparison of alkanolamide and silane coupling agent on the properties of silica-filled natural rubber (SMR-L) compounds", *Polym. Test.*, **40**, 24 (2014).
12. K. H. Kuoa, W. Y. Chiua, and K. H. Hsieha, "Synthesis of UV-curable silane-coupling agent as an adhesion promoter", *Mater. Chem. Phys.*, **113**, 941 (2009).
13. J. W. Brinke, S. C. Debnath, L. A. Reuvekamp, and J. W. Noordermeer, "Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites", *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1165 (2003).
14. S. S. Choi, "Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds", *Polym. Test.*, **21**, 201 (2002).
15. Y. Xie, A. S. Callum, Z. Xiao, H. Militz, and M. Carsten, "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites", *Composites : Part A*, **41**, 806 (2010).
16. B. T. Poh and C. C. Ng, "Effect of silane coupling agents on the mooney scorch time of silica-filled natural rubber compound", *Eur. Polym. J.*, **34**, 975 (1998).
17. P. Ghosh, B. Chattopadhyay, and A. K. Sen, "Thermal and oxidative degradation of PE-EPDM blends vulcanized differently using sulfur accelerator systems", *Eur. Polym. J.*, **32**, 1015 (1996).
18. H. Ismail, U. S. Ishiaku, Z. A. Ishak, and P. K. Freakley, "The effect of a cationic surfactant(fatty diamine) and a commercial silane coupling agent on the properties of a silica filled natural rubber compound", *Eur. Polym. J.*, **33**, 1 (1997).
19. P. S. Oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, and K. Hathapanit, "Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene", *Eur. Polym. J.*, **42**, 479 (2006).
20. C. Kaynak, C. Celikbilek, and G. Akovali, "Use of silane coupling agents to improve epoxy-rubber interface", *Eur. Polym. J.*, **39**, 1125 (2003).
21. A. N. Gent and R. H. Tobias, "Threshold tear strength of elastomers", *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **20**, 2051 (1982).
22. N. Suzuki, M. Ito, and F. Yatsuyanagi, "Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems", *Polymer*, **46**, 193 (2005).
23. S. Pattanawanidchai, S. Loykulnant, P. S. Oui, N. Maneevas, and C. Sirisinha, "Development of eco-friendly coupling agent for precipitated silica filled natural rubber compounds", *Polym. Test.*, **34**, 58 (2014).
24. 박성수, "실리카와 첨가제가 천연고무 배합물의 물성에 미치는 영향", 87, 전남대학교, 박사학위 논문 (2000).