



Vulcanizate Structures of NR Compounds with Silica and Carbon Black Binary Filler Systems at Different Curing Temperatures

Il Jin Kim*, Donghyuk Kim, Byungkyu Ahn**, Hyung Jae Lee*, Hak Joo Kim*, and Wonho Kim†

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Usandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Republic of Korea

**Global Quality Management Team, Hankooktire & Technology Co., Ltd HQ, 286 Pangyo-ro, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 13494 Republic of Korea*

***Wet Braking Innovation TFT, Hankooktire & Technology Co., Ltd R&D Center, 50, Yuseong-daero 935beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon 34127, Republic of Korea*

(Received February 3, 2021, Revised February 26, 2021, Accepted March 3, 2021)

Abstract: There is an increasing demand for the rolling resistance reduction in truck bus radial (TBR) tires in the tire industry. In TBR tires, natural rubber is used as a base polymer to prevent wear and satisfy required physical properties (cut and chip). A binary filler system (silica and carbon black) is used to balance the durability of the tire and rolling resistance performance. In this study, natural rubber (NR) compounds applied with a binary filler system were manufactured at different cure temperatures for vulcanizate structure analysis. The vulcanizate structures were categorized into carbon black bound rubber, silica silane rubber network, and chemical crosslink density by sulfur. Regardless of the cure temperature, the crosslink density per unit content of carbon black had a greater effect on the properties than silica due to affinity with NR. The relationship analysis between the mechanical, viscoelastic properties with vulcanizate structure could be a guideline for manufacturing practical TBR compounds.

Keywords: binary filler system, rubber compound, natural rubber, cure temperature, vulcanizate structures

Introduction

천연 고무의 발견과 함께 성장한 고무 산업은 현재 천연 고무를 대체할 다양한 합성 고무들이 개발되어 사용되고 있다. 이렇게 다양한 고무를 바탕으로 보강제, 그리고 sulfur를 비롯한 촉진제의 종류와 함량을 변화시켜 원하는 물성의 고무 제품을 제조하고 있다. Goodyear에 의해 황에 의한 vulcanization이 발견되었을 때 고무에 대하여 8 wt%의 황을 사용하였고 이 때의 가교 시간은 140°C에서 5시간이 소요되었다. 이후 Oenslager에 의해 aniline에 의한 황의 경화 촉진 효과가 발견되어 가교 시간이 단축되었으며 지속적인 촉진제 개발의 결과 guanidine 촉진제의 개발까지 이어졌다.¹ 또한 고무의 가공과 가교 조건에 따라 고무 제품의 성능과 물성이 변화되는 것을 알게 되었으며 이에 따른 가공, 가교 조건에 대한 연구가 많아지고 있다. 최근 강화되고 있는 생산성 요구, 제조 기법의 다양화에 맞는 기술 개발을 위하여 고무의 가교 시간 단축에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 가교 시간 단축의 가장 고전적인 방법으로 가교 온도의 상승을 통한 가교 시간

단축 방법이 사용되고 있다.² 일반적으로 높은 가교 온도는 가교 시간을 단축시키는 효과가 있다고 알려져 있지만 가교 온도 상승에 따른 인장 물성의 저하 및 가교 공정에서의 부적합 발생, scorch time의 감소 등의 부작용이 있기 때문에 적절한 가교 온도의 선정이 매우 중요하다.^{3,4}

최근 지속적인 자동차 산업의 발전에 따라 연비 성능 향상에 대한 요구가 증가하고 있으며, 이에 따른 passenger car radial tire (PCR)의 coefficient of rolling resistance (RRc) 저감에 대한 요구가 지속적으로 증가하고 있다. RRc 저감을 위하여 다양한 polymer의 개발과 carbon black 보강제를 대체하여 silica와 silane의 개발이 진행되었다. 최근 truck bus radial tire (TBR)에서도 coefficient of rolling resistance (RRc) 저감에 대한 요구가 증가하고 있다.^{5,6} 하지만 TB의 경우 마모 성능과 기계적 물성(특히, Cut and Chip 특성)이 매우 중요하기 때문에 green strength가 높은 천연 고무(NR)를 main polymer로 사용하고 있다.⁷ 또한, 기계적 물성의 보강 및 마모 성능이 뛰어난 carbon black을 보강제로 주로 사용하고 있다. 하지만 carbon black을 보강제로 사용할 경우 hysteresis loss에 의한 발열이 많아지는 단점이 있으며, 이러한 단점을 보완하기 위하여 보강제의 일부를 silica로 대체하는 연구가 이루어지고

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

있다.⁸ Silica를 일부 대체한 경우 carbon black을 단독으로 사용했을 경우 보다 인열 성능, cut and chip resistance가 향상되는 결과가 보고되어 있다.^{9,10} 하지만 NR의 경우, 큰 분자 구조 및 함유하고 있는 단백질/지질들로 인해 silica, silane 그리고 NR간에 화학적 결합을 형성하기 어렵다는 문제점이 있으며, silica를 단독으로 사용할 경우, 내마모성능이 매우 열악해져 TBR의 가혹한 사용 조건에는 적합하지 않다.⁵ 따라서 silica와 carbon black 단독 사용의 단점을 보완하고자 silica와 carbon black을 binary filler system으로 적용하여 내마모성과 점탄성 특성을 동시에 향상시키는 연구가 진행되고 있다.^{11,12} 뿐만 아니라 재료 및 타이어 구조의 변경 이외에 타이어의 RRc 성능 향상을 위하여 가교 조건의 변경에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.¹³ 특히, 가교 조건은 컴파운드의 물성에 영향을 미치는 중요한 인자이며, 온도에 따른 화학적 vulcanizate structure에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다.¹⁴⁻¹⁷ 일반적으로 가교 온도를 낮추게 되면 poly-sulfide vulcanizate structure가 많아지게 되어 점탄성이 향상되는 결과를 나타내었다.^{14,15} 또한 TBR의 경우 천연 고무를 main polymer로 사용하기 때문에 가교 온도를 높이면 scorch 발생 및 reversion 발생에 의한 점탄성 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 있어 가교 조건 설정이 매우 어렵고 중요하다. 고무 vulcanizates의 기계적 물성을 결정하는 주요 인자는 고무 내 filler의 분산, filler와 rubber간 interaction, 그리고 sulfur에 의한 가교이다. total crosslink density로 표현되는 vulcanizate structure는 고무 vulcanizates의 기계적 물성에 가장 큰 영향을 미친다. 또한, 컴파운드의 가교 네트워크 정도에 따라 유기 용매 내에서의 equilibrium swelling ratio가 달라진다. 1950년 Flory와 Rehner는 swelling 현상으로부터

unfilled vulcanizate의 total crosslink density를 계산하고 수식화하였다.^{20,21} Flory-Rehner 식을 Equation (1)에 나타내었다.

$$v = \frac{1}{2M_c} = \frac{\ln(1-V_1) + V_1 + \chi V_1^2}{2\rho_r V_0 \left(V_1^{\frac{1}{3}} - \frac{V_1}{2} \right)} \quad (1)$$

- v : crosslink density (mol/g)
- M_c : average molecular weight between crosslink points (mol/g)
- V_1 : volume fraction of rubber in the swollen gel at equilibrium
- V_0 : molar volume of solvent (cm³/mol)
- ρ_r : density of the rubber sample (g/cm³)
- χ : polymer-solvent interaction parameter.

Kraus²²와 Boonstra²³는 filled vulcanizate에서 carbon black과 같은 adhering filler가 swelling behavior를 제한시키고 total crosslink density에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 그리고 이는 filler의 volume fraction에 비례하여 나타남을 Equation (2)의 Kraus equation으로 수식화하였다.

$$\frac{v_{r0}}{v_r} = 1 - m \left(\frac{\phi}{1 - \phi} \right) \quad (2)$$

- v_{r0} : volume fraction of rubber in the swollen unfilled rubber
- v_r : volume fraction of rubber in the swollen filled rubber
- m : the slope which represents the filler-rubber interaction
- ϕ : the volume fraction of filler.

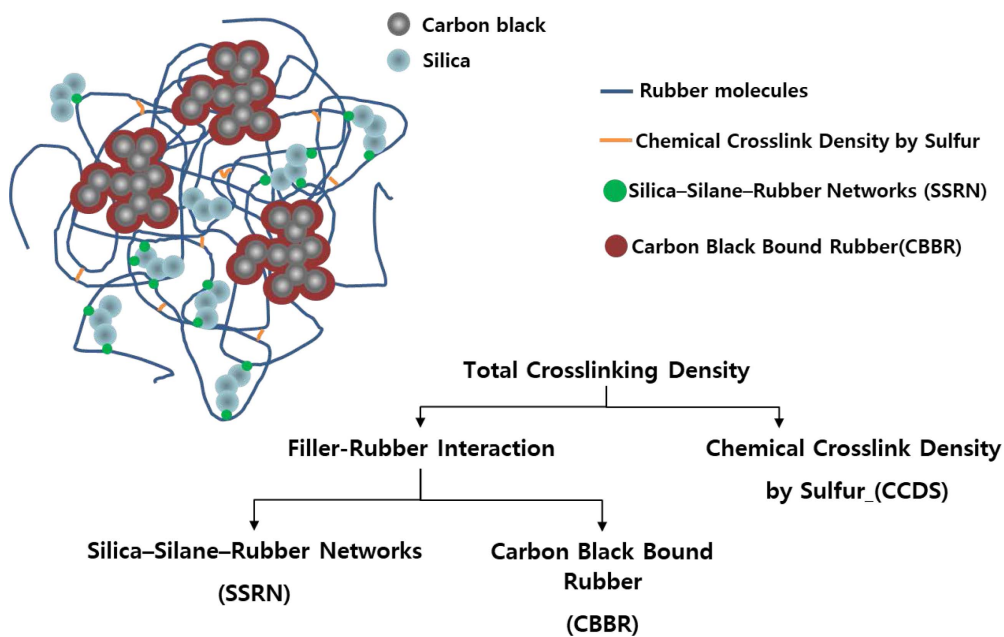


Figure 1. Vulcanizate structures of carbon black and silica binary filler system.

Table 2. Compounding Procedures for the NR Binary Filler Compounds

Stage 1	
0 – 20"	Rubbers (initial temperature : 110°C)
20" – 1' 00"	1/2 filler (carbon black)
1' 00" – 1' 40"	1/2 filler (carbon black)
1' 40" – 2' 40"	Oil
2' 40" – 3' 40"	1/2 filler (silica), 1/2 silane
3' 40" – 4' 40"	1/2 filler (silica), 1/2 silane
4' 40" – 5' 40"	ZnO, Stearic acid, 6PPD, TMQ
5' 40" – 10' 40"	Extra mix and dump (dump temperature: 150-155°C)
Stage 2	
0 – 20"	Compounds of stage 1 (initial temperature : 50°C)
20" – 1'	Sulfur, cure accelerators (TBBS, DPG, PVI)
1' – 2'	Extra mix and dump (dump temperature : 100°C)

(MSI-IRM 300, 300 cc, Mirae SI Co. Ltd., Gwangju, Korea) 를 이용하여 배합을 실시하였다. Silane coupling agent인 TESPT는 silica 함량에 8 wt%를 계산하였다. 실제 사용된 X50-S는 50%의 TESPT를 함유하고 있어 실제 16 wt%를 사용하였다. 또한 X50-S는 입자 크기가 큰 N330을 50% 포함하고 있으나, 본 연구에서 사용한 carbon black은 입자 크기가 작은 N110을 사용하였기에 실제 carbon black과 silica의 비율 계산에서는 제외하였다. 컴파운드는 kneader에서 70%의 fill factor로 10분 40초 동안 배합하였다. 1st stage와 2nd stage에서 mixing 초기 온도는 각각 110°C, 50°C로 설정하였고 mixing 완료 후 dump 온도는 각각 150-155°C와 100°C로 제어하였다. 1st stage에서 silica와 silane coupling agent는 각각 50%씩 분할하여 투입하였다. 이는 mixer의 용량이 작아 silica와 silane coupling agent의 손실을 최소화하기 위함이다. 상세한 mixing 순서는 Table 2에 나타내었다.

3. Measurements

배합물은 moving die rheometer (MDR)를 이용하여 $\pm 1^\circ$ 의 vibration angle로 150°C, 160°C, 170°C에서 미가황 고무 시편의 torque값과 최적의 가교 시간(t_{90})을 측정하였다. 이후 150°C, 160°C, 그리고 170°C의 유압 고온 프레스에서 t_{90} 시간 동안 가압하여 vulcanizates를 제조하였다. 제조된 vulcanizates은 universal testing machine (UTM, KSU-05M-C, KSU Co., Ansan, Korea)을 이용하여 컴파운드의 인장 물성 (Modulus, 인장 강도, 연신율)을 측정하였다. 인장 물성 결과는 각각 3번 측정 후 평균값을 사용하였다. 인장 시험은 ASTM D412 시험법을 사용하였으며 500 N의 load cell로 500 mm/min의 속도를 적용하였다. 동적 점탄성을 측정하기 위하여 ARES-G2 (TA instruments, Delaware, USA)를 사용하였으며 시험 조건은 0.5% strain, 10 Hz frequency, torsion mode 그

리고 온도는 -60°C 부터 60°C 로 설정하여 측정하였다.

4. Analysis of vulcanizate structure

가교된 시편을 10 mm × 10 mm × 2 mm size로 준비하였다. 시편 내의 유기물을 제거하기 위하여 30 ml THF와 n-hexane을 사용하여 각각 2일 동안 상온에서 침지시켰다. 유기물이 제거된 시편을 40°C vacuum oven에서 3일간 건조시켰다. 건조 시편을 toluene에 침지시켜 25°C에서 24시간 동안 보관하여 팽윤시켰다. total crosslink density를 계산하기 위하여 팽윤 전, 후의 무게를 측정하여 팽윤된 고무의 부피 분율을 계산하였다. Swelling Test (3)와 Flory-Rehner equation (1)과 Kraus equation (2)을 이용하여 vulcanizate structure를 분석하였다.

$$v_r = \frac{\frac{W_{dry} - W_{filler}}{\rho_{rubber}}}{\frac{W_{dry} - W_{filler}}{\rho_{rubber}} + \frac{W_{swollen} - W_{dry}}{\rho_{solvent}}} \quad (3)$$

W_{dry} : the weight of dry sample

W_{filler} : the weight of filler in dry sample

$W_{swollen}$: the weight of swollen sample

ρ_{rubber} : the density of rubber

$\rho_{solvent}$: the density of solvent.

Boonstra와 Kraus^{22,23}의 연구에 따르면 v_{r0}/v_r 의 비율 즉 unfilled 상태의 팽윤된 고무의 부피 분율과 filled 상태의 팽윤된 고무의 부피 분율의 비율이 filler의 함량을 증가시키면 선형적으로 감소한다고 알려져 있다. 이는 filler-rubber interaction의 차이에 의해 팽윤비가 달라지기 때문이다. 따라서 Kraus 식 (2)에서 m 값이 filler-rubber interaction을 나타낸다고 할 수 있다. 또한 Flory-Rehner식에서 v_r 값으로 total crosslink density를 확인 할 수 있으며 v_{r0} 을 통하여 unfilled vulcanizates의 crosslink density를 구할 수 있다. 따라서 total crosslink density에서 filler-rubber interaction과 chemical crosslink density를 정량적으로 구분할 수 있다. Lee의 연구에서 swelling test와 Equations (1)과 (2)를 이용하여 silica 또는 carbon black이 filled vulcanizates에서의 total crosslink density와 filler-rubber interaction 그리고 chemical crosslink density를 구분하였다.²⁴ 게다가 Kim의 이전 연구에서는 carbon black과 silica가 binary filler로 충전된 ESRB 컴파운드에서 swelling test와 Equations (1)과 (2)를 이용하여 carbon black bound rubber (CBBR)과 silica silane rubber network (SSRN) 그리고 chemical crosslink density of sulfur (CCDS)를 구분하였으며 이를 Figure 2에 나타내었다.^{29,30} 본 연구에서는 Kim의 이전 연구와 동일한 방법으로 vulcanizate structure를 분석하였으며 가교 온도를 변경에 따른 vulcanizate structure 분석을 추가로

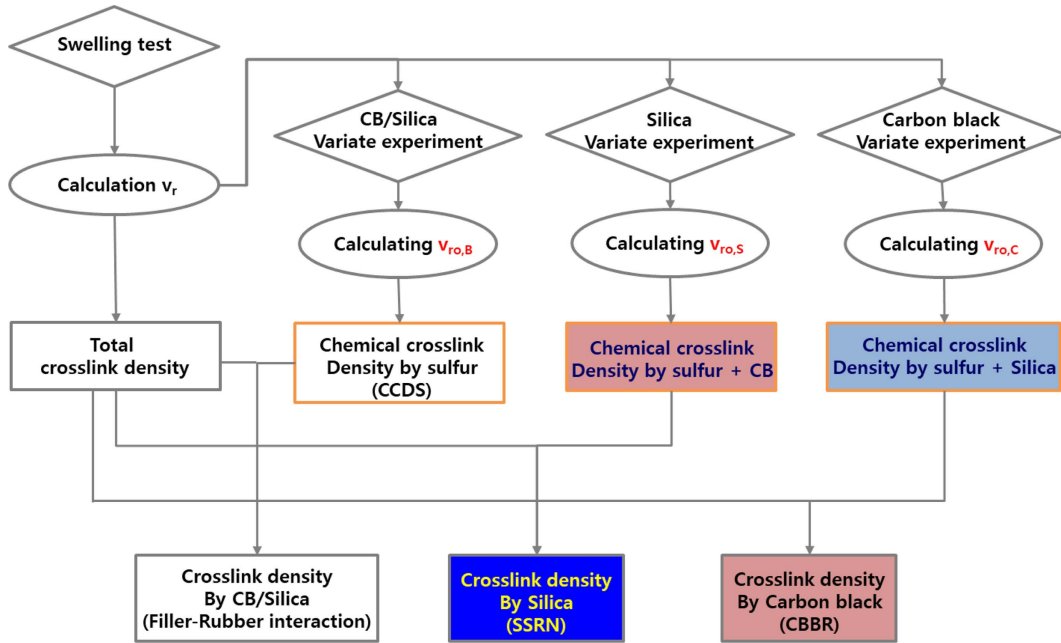


Figure 2. Flowchart of the analysis on vulcanizate structures using the swelling test and Flory–Rehner equation.

실시하였다.

Results and Discussion

1. Cure characteristics

Carbon black 60phr, silica 30phr이 투입된 T-3 compound의 가교 온도를 각각 150°C, 160°C, 170°C로 변화시켜 얻은 cure curves와 가황 특성을 Figure 3과 Table 3에 나타내었다. 가교 온도가 150°C에서 170°C로 상승함에 따라 가교 시간 (t_{90})이 4분가량 짧아지고, 이를 통해 가교 시간 단축에 따른 생산성 향상을 기대할 수 있다. 하지만, 압출 및 압연 등의 가공 공정에서의 scorch 발생을 예측할 수 있고, 가공 공정에서의 고무의 flow를 예측할 수 있는 scorch time (t_{10})이 약 1분 감소하는 것을 확인할 수 있다. 천연 고무를 base polymer로 사용한 컴파운드의 경우 scorch time이 짧은 것이 특징이며 이는 가공 공정에서 컴파운드의 flow성 저하 및 scorch로 인하여 고무가 mold에 완전히 채워지지 않아 발생하는 light성 부적합을 발생시킬 수 있다. 가교 온도에 따른 total crosslink density를 예측하는 maximum torque (T_{max})값과 ΔT ($T_{max} - T_{min}$)을

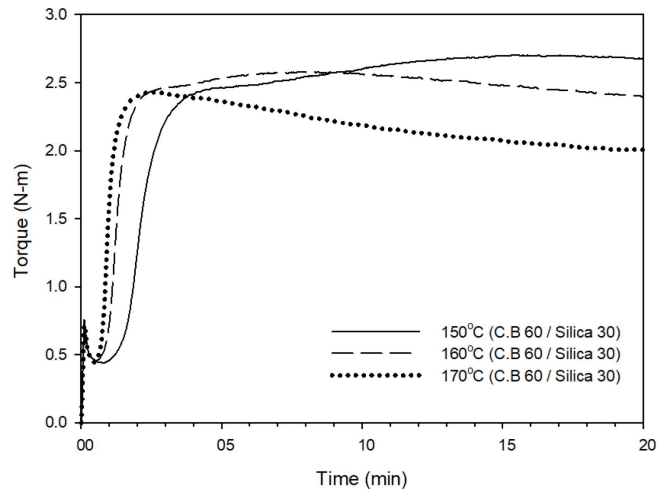


Figure 3. Cure curve of T-3 compound at different cure temperature; 150, 160 and 170°C.

확인한 결과, T_{max} 와 ΔT 모두 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 가교 온도 상승에 따른 total crosslink density의 감소를 예측할 수 있다. 또한 170°C 가교 조건에서는 T_{max} 도달 이후 torque 값이 저하되는 reversion 현상이 더욱 뚜렷하게 나

Table 3. Cure Characteristics of the T-3 Compound at Different Cure Temperature

Cure temperature	150°C	160°C	170°C
Filler contents (C.B/Silica)	60/30		
t_{10}/t_{90} (min:sec)	01:34 / 05:45	00:58 / 02:04	00:45 / 01:24
T_{min}/T_{max} (N-m)	0.440 / 2.707	0.456 / 2.582	0.446 / 2.430
ΔT ($T_{max}-T_{min}$, N-m)	2.267	2.126	1.984

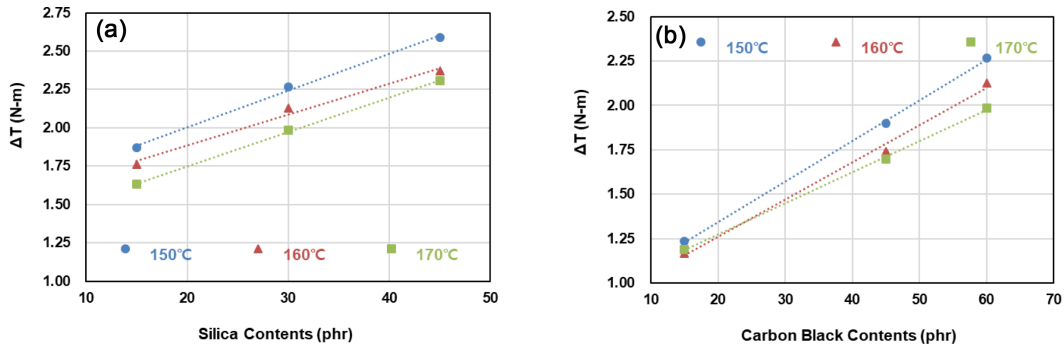


Figure 4. Cure characteristics of compounds with carbon black and silica binary filler system. (a) carbon black contents; 60phr, silica contents; 15, 30, and 45phr, (b) silica contents; 30phr, carbon black contents; 15, 45, and 60phr.

타난다. 따라서 천연 고무를 main polymer로 사용한 컴파운드에서는 가교 온도 상승에 따른 가교 시간 관리가 매우 중요하다. Filler 함량별 가교 온도에 따른 ΔT 를 Figure 4에 나타내었다. Filler의 종류에 관계없이 가교 온도 상승에 따라 ΔT 가 감소하였고, 이는 CBBR, SSRN, CCDS 이 모두 감소하여 total crosslink density가 감소하였기 때문으로 판단된다. Vulcanizate structure별 crosslink density에 대해서는 section 3.2에서 더 자세히 다루도록 한다. 또한 silica 함량 및 carbon black 함량 증가에 따라 ΔT 값은 증가하였으며 이는 total crosslink density의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 150°C 가교 조건에서는 marching 현상이 발생함에 따라 ΔT 가 상승하였다. 160°C 가교 조건에서는 plateau cure curves를 나타내지만, 170°C 가교 조건에서는 polysulfide group이 파괴되면서

T_{max} 값이 낮아지는 reversion이 발생하였다. 이러한 현상은 평가된 모든 컴파운드(T-1 ~ T-7)가 동일한 경향을 나타내었으며, 본 연구에서는 최적 crosslink density를 얻고 reversion에 의한 물성 변화를 방지하기 위하여 최적 가교 시간(t_{90}) 동안 시편을 가교하여 인장 물성, 점탄성에 대한 분석을 실시하였다.

2. Analysis of vulcanizates

Vulcanizate structure를 분석하기 위하여 filler 함량이 다른 컴파운드를 이용하면 total crosslink density 내에서 변량한 filler에 의한 filler-rubber interaction과 변량 하지 않은 filler에 의한 filler-rubber interaction 및 sulfur에 의한 chemical cross-

Table 4. Vulcanizates Structure of the NR Binary Compound (T-3; Carbon Black 60phr, silica 30phr) at Different Cure Temperature

Crosslink density (10^{-5} mol/g)	150°C	160°C	170°C	Decrease rate (10^{-5} mol/g·°C)
CBBR	6.40 [41.0%]	5.90 (-0.50) [40.7%]	5.32 (-0.58) [40.4%]	-0.054
SSRN	3.08 [19.7%]	2.78 (-0.30) [19.2%]	2.48 (-0.30) [18.6%]	-0.030
CCDS	6.12 [39.2%]	5.82 (-0.30) [40.1%]	5.55 (-0.27) [41.6%]	-0.029
Total	15.60	14.50 (-1.10)	13.35 (-1.15)	-0.113

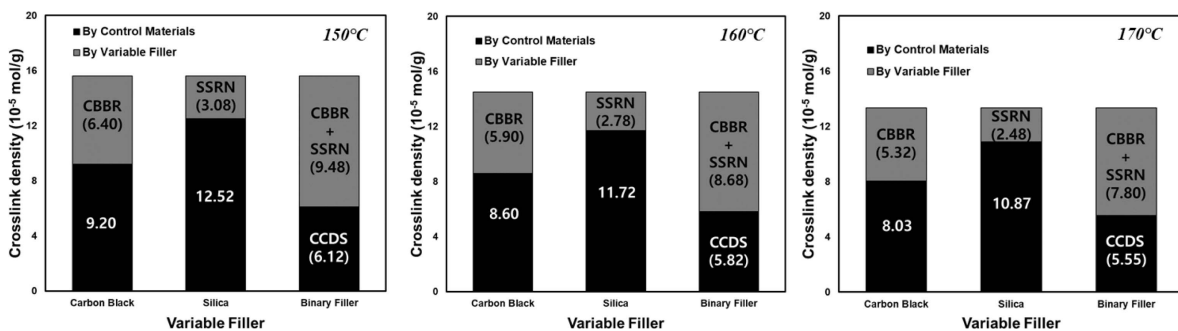


Figure 5. Analysis of vulcanizate structures of the T-3 compound according to filler variates at different cure temperature; 150, 160, and 170°C.

link density의 함으로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 가교 온도에 따른 vulcanizate structure를 분석하기 위해 filler 함량을 변량한 T-1에서 T-7 컴파운드를 150°C, 160°C, 170°C의 가교 온도에서 가교 한 후 vulcanizate structure를 분석하였다. vulcanizate structure 분석 결과를 Table 4와 Figure 5에 나타내었다. Figure 2에 제시된 scheme에 따라 silica 함량을 30phr로 고정하고 carbon black 함량을 변량한 T-1, T-2, T-3 컴파운드를 150°C에서 가교 하여 계산된 CBBR 값(6.40×10^{-5} mol/g)과 carbon black 함량을 60phr로 고정하고 silica 함량을 변량한 T-3, T-4, T-5 컴파운드를 150°C에서 가교 하여 계산된 SSRN 값(3.08×10^{-5} mol/g)의 합이 silica와 carbon black을 동시에 변량한 T-3, T-6, T-7에서 계산된 filler-rubber interaction의 값(9.48×10^{-5} mol/g)과 일치하였다. 따라서, ESBR (emulsion styrene butadiene rubber) binary filler system이 아닌 NR binary filler system에서도 CBBR, SSRN, CCDS로 vulcanizate structure를 구분할 수 있음을 증명할 수 있었다. 160°C, 170°C에서도 동일한 방법으로 vulcanizate structure를 구분하였고, T-3 컴파운드의 vulcanizate structure별 crosslink density와 그 변화율을 Table 4와 Figure 6에 나타내었다.

첫째, 가교 온도가 상승함에 따라 CBBR, SSRN, CCDS 모두 감소하는 경향을 나타내었으며 total crosslink density 또한 감소하는 것을 확인하였다. 특히, NR binary filler system에서의 decrease rate (-0.113×10^{-5} mol/g°C)가 ESBR binary filler system (-0.101×10^{-5} mol/g°C) 대비 조금 더 큰 값을 나타내었다.³⁰ 이는 ESBR 대비 NR의 낮은 열안정성으로 인해 crosslink density가 감소하였기 때문이다.

둘째, ESBR binary filler system에서는 CBBR이 -0.05×10^{-5} mol/g°C의 decrease rate를 나타내어 -0.027×10^{-5} mol/g°C과 -0.024×10^{-5} mol/g°C의 decrease rate를 나타낸 SSRN, CCDS 대비 약 2배의 decrease rate 차이를 보였다.³⁰ NR binary filler system 역시 CBBR이 -0.054×10^{-5} mol/g°C의 decrease rate을 나타내어 -0.030×10^{-5} mol/g°C과 -0.029×10^{-5} mol/g°C의 decrease rate을 나타낸 SSRN과 CCDS 대비 약 2배의 decrease rate 차이를 보였다. 이는 SSRN과 CCDS의 chemical network가 CBBR의 physical network 보다 결합력이 강하여 가교 온도 증가에 따른 crosslink density의 감소가 적었기 때문이라 판단된다.

셋째, ESBR binary filler system에서는 가교 온도 150°C, 160°C 그리고 170°C에서 SSRN의 값과 비율이 각각 3.35×10^{-5} mol/g°C (20.0%), 3.17×10^{-5} mol/g°C (19.9%), 2.82×10^{-5} mol/g°C (19.1%)의 값을 나타내었으나 NR binary filler system에서는 각각 3.08×10^{-5} mol/g°C (19.7%), 2.78×10^{-5} mol/g°C (19.2%), 2.48×10^{-5} mol/g°C (18.6%)의 값을 나타내었다. 다시 말해, NR binary filler system에서의 SSRN이 ESBR binary filler system 대비 약 0.3×10^{-5} mol/g 낮은 것을 알 수 있다. 이는 NR의 단백질, 지질로 인해 silanization 효율이 낮

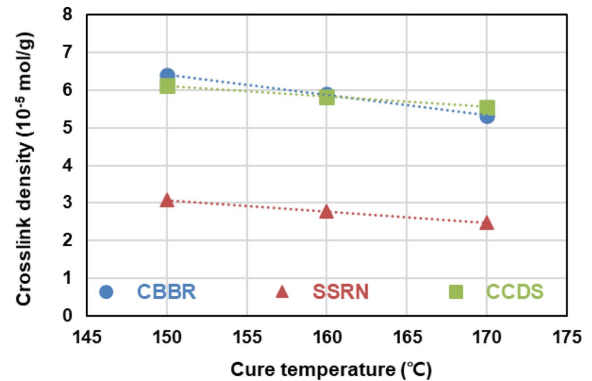


Figure 6. Decrease rate of crosslink density of the NR binary filler compounds (T-3) according to the cure temperature.

아짐에 따라 silica-silane-NR 간의 coupling 효과가 낮아졌기 때문이라 판단된다.⁵ 반면, CBBR의 경우, NR binary filler system에서 6.40×10^{-5} mol/g (41.0%), 5.90×10^{-5} mol/g (40.7%), 5.32×10^{-5} mol/g (39.9%) 값을 가져, ESBR binary filler system에서의 6.21×10^{-5} mol/g (37.0%), 5.82×10^{-5} mol/g (36.5%), 5.21×10^{-5} mol/g (35.2%)와 유사한 값을 나타내었다. 이는 단백질과 지질이 hydrophobic 한 carbon black과 rubber 사이의 physical network에는 큰 영향을 주지 못하기 때문이라 판단된다. 또한, NR binary filler system에서는 가교 온도 150°C, 160°C, 170°C에서 CCDS가 6.12×10^{-5} mol/g, 5.82×10^{-5} mol/g, 5.55×10^{-5} mol/g 값을 가져, ESBR binary filler system에서의 7.22×10^{-5} mol/g, 6.95×10^{-5} mol/g, 6.75×10^{-5} mol/g 대비 약 1.1×10^{-5} mol/g 정도 낮은 값을 보였다. 이는 NR 내에 포함되어 있는 단백질, 지질이 silanization을 방해하여 silica 표면에 축진제가 쉽게 흡착됨에 따라 CCDS가 낮아졌다고 판단된다. 또한 가교 온도 상승에 따라 CBBR의 감소율(-0.054×10^{-5} mol/g°C)이 CCDS의 감소율(-0.029×10^{-5} mol/g°C) 대비 크고 total crosslink density 내에서 CCDS가 차지하는 비율이 39.2%에서 41.6%로 2.4% 증가함을 알 수 있다.

Binary filler system 내 vulcanizate structure에서 CBBR과 SSRN을 carbon black과 silica 함량으로 나누어 각각의 filler 1phr이 crosslink density에 기여하는 값을 계산하였고 이를 Table 5에 나타내었다. NR binary filler system에서는 가교 온도에 상관없이, carbon black 1phr이 증가시키는 CBBR은 silica 1phr이 증가시키는 SSRN 보다 더 컸으며, 이는 ESBR

Table 5. Crosslink Density Per One phr of Filler by Different Cure Temperature

Description (10 ⁻⁶ mol/g)	150°C	160°C	170°C	Decrease rate (10 ⁻⁶ mol/g°C)
CBBR/phr	1.17	1.05	0.93	-0.0117
SSRN/phr	1.03	0.97	0.87	-0.0083

Table 6. Mechanical Properties Per One phr of Filler by Different Cure Temperature

Description	$M_{100\%}$ per CBBR or SSRN (10^4 kgf·g·phr/cm ² ·mol)				$M_{300\%}$ per CBBR or SSRN (10^4 kgf·g·phr/cm ² ·mol)			
	Cure Temperature	150°C	160°C	170°C	RoC*	150°C	160°C	170°C
CBBR	82.3	88.6	102.9	1.027	244.6	271.8	347.6	5.150
SSRN	86.8	107.5	141.9	2.754	104.3	125.7	199.2	4.746

*RoC : Rate of Change; 10^4 kgf·g·phr/cm²·mol°C

binary filler system 결과와는 반대되는 경향이다.³⁰ 이는 NR 과 silica 사이의 coupling reaction 효율이 ESBR binary filler system 대비 낮아졌기 때문이라 판단된다. 또한 가교 온도 증가에 따른 CBBR/phr의 감소율 -0.0117×10^{-6} mol/g°C은 SSRN/phr의 감소율 -0.0083×10^{-6} mol/g°C 보다 컸으며, 이는 앞서 설명하였듯이 SSRN의 강한 chemical network 로 인해 가교 온도 증가에 따른 SSRN의 감소가 적었기 때문이라 판단된다.

3. Mechanical properties

Section 3.2에서 가교 온도 변화에 따라 filler 1phr이 crosslink density에 기여하는 값을 계산하였다. 가교 온도 변화에 따라 filler 1phr의 crosslink density 기여도 CBBR/phr과 SSRN/phr이 modulus at 100% elongation ($M_{100\%}$)에 미치는 영

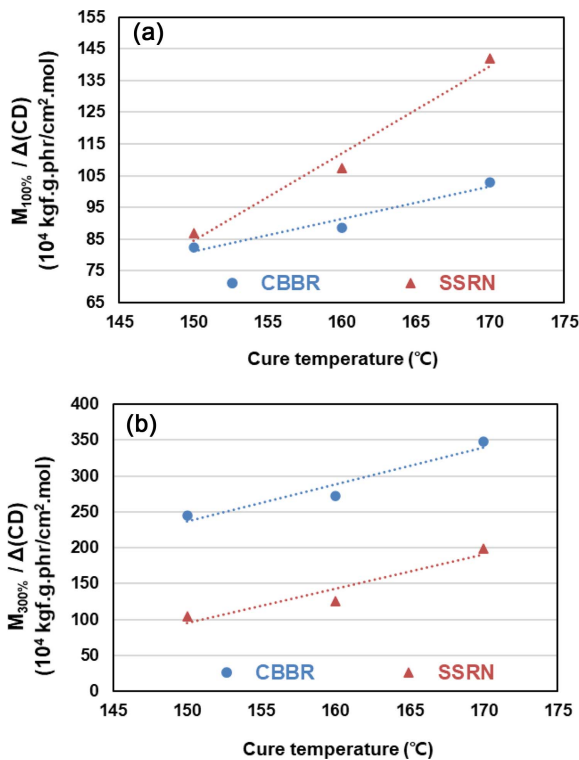


Figure 7. Change of mechanical properties change of the NR binary filler compounds by different cure temperature; (a) 100% modulus and (b) 300% modulus.

향을 Table 6와 Figure 7(a)에 나타내었다. 가교 온도에 따른 vulcanizates의 stress-strain curves는 Figure 8에 나타내었다.

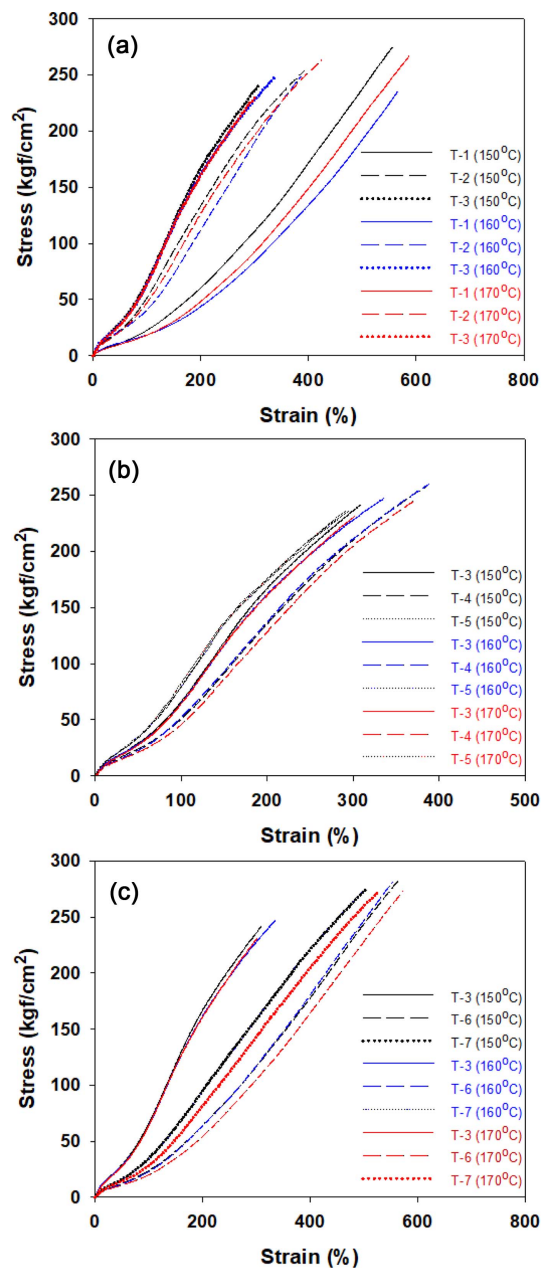


Figure 8. Stress–strain curves of the vulcanizates by different cure temperature; (a) T-1,2,3, (b) T-3,4,5, and (c) T-3,6,7.

특히 저신장 영역에서의 stress 값인 $M_{100\%}$ 에 미치는 영향은 가교 온도에 관계없이 SSRN/phr이 CBBR/phr보다 큰 것을 알 수 있다. 이는 SSRN의 저신장 영역에서의 강한 filler-rubber interaction에 의한 것으로 판단된다.³¹ 또한 가교 온도가 상승함에 따라 SSRN/phr과 CBBR/phr이 $M_{100\%}$ 에 미치는 영향이 증가하였는데, 앞서 section 3.2에서 언급한 가교 온도가 상승함에 따라 CBBR, SSRN, CCDS 모두 감소하는 경향과 반대되는 결과를 나타내었다. 이는 가교 온도가 상승함에 따라 filler-rubber interaction (CBBR+SSRN)이 차지하는 비율이 150°C에서는 60.7%였으나 170°C에서는 58.6%로 2.1% 감소하였으며, CCDS는 150°C에서 39.2%였으나 170°C에서는 41.6%로 약 2.4% 증가하였기 때문이라 판단된다. 가교 온도 상승에 따른 $M_{100\%}$ 의 변화율(RoC)은 SSRN이 CBBR 대비 크게 나타났다. 이는 silica와 silane의 silanization 이후 NR과의 coupling 반응이 어려운데, 가교 온도를 높여 주어 coupling 반응 증가에 의한 SSRN의 강한 filler-rubber interaction 형성에 기인한 것으로 판단된다.

가교 온도에 따라 filler 1phr의 crosslink density 기여도 CBBR/phr과 SSRN/phr이 modulus at 300% elongation ($M_{300\%}$)에 미치는 영향을 Table 6와 Figure 7(b)에 나타내었다. 고신장 영역인 $M_{300\%}$ 에 미치는 영향도는 가교 온도에 관계없이 CBBR/phr이 SSRN/phr 보다 2배 이상 큰 것을 알 수 있다. 이는 고신장 영역에서 silica-silica network가 파괴되는 반면³¹ carbon black의 경우 고신장 영역에서 고무와 강한 physical interaction을 유지하기 때문이다.³² 가교 온도가 상승함에 따라 SSRN/phr과 CBBR/phr의 영향도가 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 $M_{100\%}$ 와 동일한 결과로 가교 온도가 상승함에 따라 filler-rubber interaction (CBBR+SSRN)이 크게 감소하여 CCDS가 total crosslink density에 미치는 영향이 증가하였기 때문이다. 그리고 가교 온도 상승에 따른 $M_{300\%}$ 의 변화율(RoC)은 CBBR이 SSRN 대비 크게 나타났다. 이는 CBBR이 SSRN에 비해 $M_{300\%}$ 에 미치는 영향도가 크기 때문이라 판단된다.²⁹ 고무가 silica와 커플링 반응을 통해 화학 결합을 하더라도 100% 이상의 strain에서는 화학 결합의 영향이 약해진다. 하지만 carbon black에 흡착한 고무는 physical bond를 형성하고 있고 glassy한 bound rubber에 의하여 더 높은 crosslink density를 나타낸다. 특히 Fukahori의 interface model에 따르

면, bound rubber는 glassy state의 내부 polymer layer와 이보다 더 단단한 외부 polymer layer의 이중 layer 구조로 구성되어 있다.²⁷ 따라서, 고신장 영역에서는 외부 polymer layer

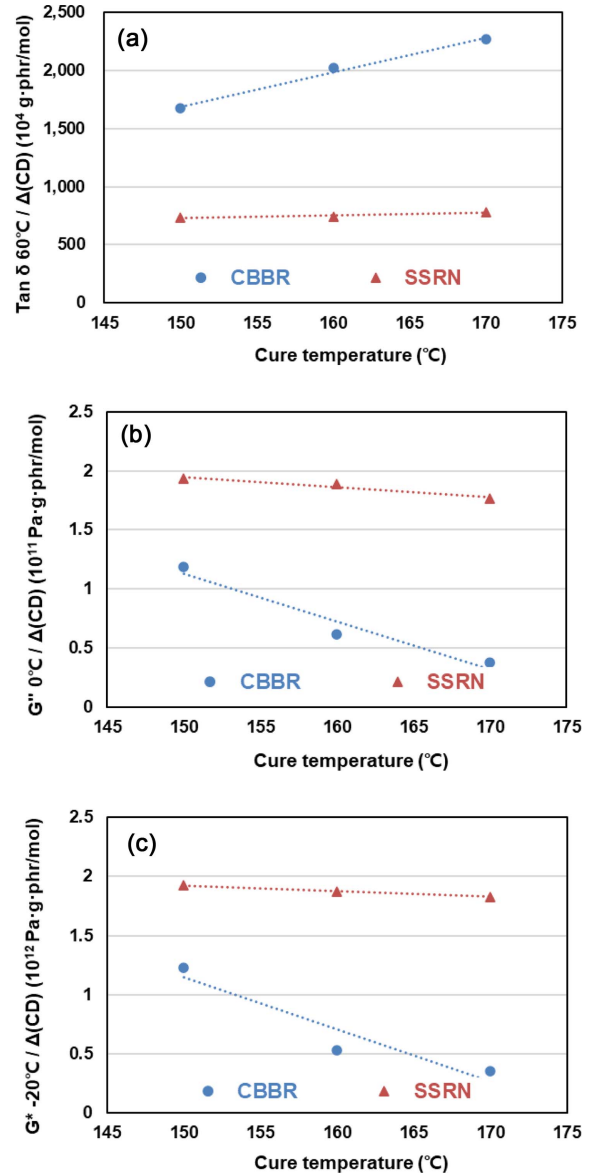


Figure 9. Change of viscoelasticity properties of the NR binary filler compounds by different cure temperature; (a) tan δ at 60°C, (b) G'' at 0°C, and (c) G^* at -20°C

Table 7. Viscoelasticity Properties Per One phr of Filler by Different Cure Temperature

Cure temperature		150°C	160°C	170°C	RoC
Tan δ at 60°C per CBBR or SSRN (10⁴ g·phr/mol)	Carbon black variate (CBBR)	1671.8	2020.9	2266.2	29.72
	Silica variate (SSRN)	731.8	746.1	784.5	2.64
G'' at 0°C per CBBR or SSRN (10¹¹ Pa·g·phr/mol)	Carbon black variate (CBBR)	1.184	0.615	0.379	-0.40
	Silica variate (SSRN)	1.937	1.890	1.768	-0.08
G^* at -20°C per CBBR or SSRN (10¹² Pa·g·phr/mol)	Carbon black variate (CBBR)	1.232	0.530	0.357	-4.41
	Silica variate (SSRN)	1.924	1.875	1.830	-0.47

Table 8. Effect of Silica-silane-rubber Network (SSRN) or Carbon Black Bound Rubber (CBBR) on the Performance Change of Rubber Compounds with Increasing Cure Temperature

Item	Cure Temp.	Crosslink Density	M _{100%}	M _{300%}	Fuel Economy	Wet Traction	Snow Traction
Increase of CB ratio	Low (150°C)	G	B	M	B	B	M
	High (170°C)	M	G	E	W	W	G
Increase of Silica ratio	Low (150°C)	G	G	M	E	M	B
	High (170°C)	M	E	G	G	M	B

E: Excellent, G: Good, M: Moderate, B: Bad. W: Worst.

의 rubber molecules가 연신 방향으로 분자 strand가 배향되어 높은 보강 효과를 나타낼 수 있다.

3. Dynamic viscoelasticity

타이어 트레드의 성능은 컴파운드의 dynamic viscoelasticity와 우수한 상관관계를 가진다. 특히, complex modulus (G^*) at -20°C , loss modulus (G'') at 0°C , 그리고 $\tan \delta$ at 60°C 은 각각 snow traction, wet traction, 그리고 rolling resistance의 indicator로 널리 사용되고 있다.³³⁻³⁶ NR vulcanizates with binary filler system에서 가교 온도 상승에 따라 filler 1phr의 crosslink density 기여도 CBBR/phr과 SSRN/phr이 snow traction, wet traction, 그리고 rolling resistance에 미치는 영향을 분석하였으며 이를 Table 7과 Figure 9에 나타내었다. Rolling resistance를 나타내는 $\tan \delta$ at 60°C 값은 낮을수록 RR에 유리하다고 알려져 있다.³⁷⁻³⁹ 가교 온도와 상관없이 SSRN/phr에 의한 $\tan \delta$ at 60°C 값의 변화는 적었고, CBBR/phr 대비, RR에 더 긍정적인 영향을 나타내었다. 하지만 가교 온도가 증가할수록 CBBR/phr에 의한 $\tan \delta$ at 60°C 값은 점차 증가하여 RR에 불리한 영향을 나타내었다. 이는 section 3.2에서 언급하였듯, 가교 온도가 상승함에 따라 CBBR, SSRN, CCDS 모두 감소하여 total crosslink density가 감소하였기 때문이라 판단된다. 특히 가교 온도 상승에 따라 CBBR의 $\tan \delta$ at 60°C 변화율이 SSRN의 $\tan \delta$ at 60°C 변화율 대비 큰 것을 알 수 있다. 이는 carbon black과 rubber 사이의 physical network인 CBBR이 chemical network인 SSRN과 CCDS 대비하여 0.5% strain, 10 Hz의 조건에서 가교 온도에 의한 결합 파괴가 더 크기 때문이다.

Wet traction을 예측할 수 있는 G'' at 0°C 에 대한 filler 1phr의 crosslink density 기여도와 변화율을 가교 온도에 따라 분석하였다. 가교 온도에 상관없이 SSRN/phr이 CBBR/phr 대비 G'' at 0°C 값에서 높은 값을 나타내었다. 점탄성 특성상 G'' at 0°C 값이 높을수록 wet traction에 유리하다고 알려져 있으며 본 연구 결과, filler 1phr 당 crosslink density의 기여도 (contribution of crosslink density per unit content of filler)는 SSRN/phr이 CBBR/phr 보다 wet traction에 더 큰 영향을 미

친다고 판단된다. 가교 온도에 따라 SSRN에 의한 G'' at 0°C 영향도는 감소하였으나 그 변화율이 작았다. 하지만 CBBR에 의한 G'' at 0°C 영향도는 크게 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 가교 온도에 따른 carbon black과 silica에 의한 vulcanizate structure의 변화보다 filler의 특성에 따른 영향이 큰 것으로 판단된다.

G^* at -20°C 값은 낮을수록 snow traction에 유리하다고 알려져 있다. 가교 온도에 상관없이 SSRN/phr이 CBBR/phr 대비 높은 G^* at -20°C 값을 나타내었으며, filler 1phr당 crosslink density의 기여도는 SSRN/phr이 CBBR/phr 보다 snow traction에 더 큰 영향을 미친다고 판단된다. 그리고 가교 온도 상승에 따라 SSRN에 의한 G^* at -20°C 영향도는 소폭 감소하고 그 변화율이 작았다. 하지만 CBBR에 의한 G^* at -20°C 영향도는 크게 감소하는 결과를 나타내었다. NR binary filler system에서는 filler에 의한 wet traction과 snow traction에 미치는 영향은 SSRN이 CBBR 대비 크며, 이는 Kim *et al.*의 이전 연구 ESRB binary filler system의 연구 결과와 일치하는 것이다.^{29,30}

Conclusions

본 연구에서는 NR binary filler system에서의 가교 온도에 따라 컴파운드의 vulcanizate structure를 CBBR, SSRN 그리고 CCDS로 분류하고 정량화 하였다. 또한 가교 온도에 따라 각각의 vulcanizate structure가 물성에 미치는 영향을 분석하였다. CBBR은 carbon black과 rubber 사이의 physical network로 이루어져 있으며, SSRN과 CCDS는 chemical network로 이루어져 있다. vulcanizate structure 분석 결과, 가교 온도가 증가함에 따라 CBBR, SSRN, CCDS 모두 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 ESRB binary filler system과 동일한 결과이다. 하지만 NR은 ESRB 대비 낮은 열안정성으로 인해 crosslink density의 감소율이 NR binary system에서 크게 나타났다. 또한 NR binary filler system에서의 CBBR의 감소율이 SSRN과 CCDS에 의한 감소율 대비 2배 차이를 나타내었으며 이는 SSRN의 화학적 결합이 CBBR의 physical network인 bound rubber의 결합력보다 강하기 때문이다. 특히 NR

binary system에서의 SSRN 값이 ESBR binary filler system 대비 낮은 값을 나타내었는데 이는 NR의 특성에 따른 silanization과 coupling효율의 저하에 의한 것으로 판단된다. 이에 따라 filler 1phr이 filler-rubber interaction에 미치는 영향도에서도 silica (SSRN/phr) 대비 carbon black (CBBR/phr)이 큰 값을 나타내었으며 이는 ESBR binary filler system과는 반대되는 경향이다.^{29,30} 가황 특성 분석 결과 filler의 종류에 상관없이 가교 온도 상승에 따라 ΔT 가 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 NR binary filler system에서 가교 온도의 상승에 따라 CBBR, SSRN, CCDS 모두 감소하여 total crosslink density가 감소하였기 때문에 판단된다. 기계적 물성 평가 결과, 100% modulus는 SSRN의 영향이 크고, 300% modulus는 CBBR의 영향이 큰 것으로 나타났다. 또한 가교 온도가 상승함에 따라 100% modulus, 300% modulus 모두 SSRN/phr과 CBBR/phr의 영향도가 증가하였다. 이는 가교 온도가 상승함에 따라 filler-rubber interaction (CBBR+SSRN)이 크게 감소하여 CCDS가 total crosslink density에 미치는 영향이 증가하였기 때문이다. 점탄성 분석 결과, $\tan \delta$ at 60°C에 미치는 절대적인 영향은 SSRN이 CBBR 대비 우수하였다. 하지만 가교 온도를 증가함에 따른 filler-rubber interaction의 감소율이 SSRN 대비 CBBR이 크기 때문에 CBBR이 $\tan \delta$ at 60°C 값을 더 크게 증가시켰으며 이는 ESBR binary filler system과 동일한 연구 결과이다.³⁰ NR binary filler system에서는 filler에 의한 wet traction과 snow traction에 미치는 영향은 SSRN이 CBBR 대비 크며 이는 silica filler의 고유 특성에 의한 결과로 판단된다. 따라서 본 연구에서 NR binary filler system (carbon black/silica)에서 가교 온도에 따른 vulcanizate structure 분석 결과를 통하여 ESBR binary filler system과 차이점을 확인하였으며, NR binary filler system에서 crosslink density를 효과적으로 증가시키고 요구하는 인장 물성 및 점탄성을 나타내기 위한 guide를 제시하고자 한다. 가교 온도와 carbon black/silica의 비율에 따른 컴파운드의 물성 변화의 경향을 Table 8에 나타내었다. 이렇게 제시된 결과는 실제 컴파운드 formulation설계 시 filler의 사용량 및 종류를 결정하고 가교 조건 설정에 중요한 지침으로 활용될 수 있을 것이다.

Acknowledgements

본 연구는 한국타이어엔테크놀로지의 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

References

1. A. N. Gent, J. E. Mark, and F. R. Eirich, "Science and technology of rubber", ed. Eirich FR, Academic Press, New York, 1978.
2. L. A. Walker and W. F. Helt III, "High-temperature curing of radial passenger tires", *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 285 (1986).
3. W. Hofmann, "Vulcanization and Vulcanizing Agent", London: Maclaren, 371 (1967).
4. R. L. Fan, Y. Zhang, F. Li, and Y. X. Zhang, "Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates", *Polym. Test.*, **20**, 925 (2001).
5. S. S. Sarkawi, K. D. Wilma, and J. W. Noordermeer, "Morphology of silica-reinforced natural rubber: the effect of silane coupling agent", *Rubber Chem. Technol.*, **88**, 359 (2015).
6. B. Rodgers, "Tire Engineering: An Introduction", CRC Press, 2020.
7. S. Han, W. S. Kim, D. Y. Mun, B. Ahn, and W. Kim, "Effect of coupling agents on the vulcanizate structure of carbon black filled natural rubber", *Compos. Interfaces*, **27**, 355 (2020).
8. E. M. Cichomski, "Silica-silane reinforced passenger car tire treads: effect of silica morphology, silica-polymer interface structure and rubber matrix network on tire-performance indicators", Ph. D. Thesis, University of Twente, (2015).
9. Y. C. Jung, "Mixed use of carbon black and silica", *Elast. Compo.*, **20**, 229 (1985).
10. S. Wolff, "Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
11. N. Rattanasom, T. A. Saowapark, and C. Deeprasertkul, "Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler", *Polym. Test.*, **26**, 369 (2007).
12. M. J. Wang, Y. Kutsovsky, P. Zhang, L. J. Murphy, S. Laube, and K. Mahmud, "New generation carbon-silica dual phase filler part I. Characterization and application to passenger tire", *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 247 (2002).
13. B. Ahn, J. Y. Lee, D. Kim, I. J. Kim, S. Han, and W. Kim, "Effects of silane agents and curing temperatures on vulcanizate structures", *Rubber Chem. Technol.*, **93**, 414 (2020).
14. N. J. Morrison and M. Porter, "Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization", *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984).
15. S. S. Choi, "Influence of rubber composition on change of crosslink density of rubber vulcanizates with EV cure system by thermal aging", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1378 (2000).
16. P. K. Pal, A. K. Bhowmick, and S. K. De, "The effects of carbon black-vulcanization system interactions on natural rubber network structures and properties", *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 23 (1982).
17. E. Cichomski, W. K. Dierkes, J. W. Noordermeer, S. M. Schultz, T. V. Tolpekina, L. A. E. M. Reuvekamp, and A.

- Blume, "Effect of the crosslink density and sulfur-length on wet-traction and rolling resistance performance indicators for passenger car tire tread materials", In 188th Technical Meeting of Rubber Division, ACS, pp. 13-15, 2015.
18. R. Mukhopadhyay, S. K. De, and S. N. Chakraborty, "Effect of vulcanization temperature and vulcanization systems on the structure and properties of natural rubber vulcanizates", *Polymer*, **18**, 1243 (1977).
19. C. T. Loo, "High temperature vulcanization of elastomers: 2. Network structures in conventional sulphenamide-sulphur natural rubber vulcanizates", *Polymer*, **15**, 357 (1974).
20. P. J. Flory and J. Rehner Jr, "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity", *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
21. P. J. Flory, "Statistical mechanics of swelling of network structures", *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
22. G. Kraus, "Swelling of filler-reinforced vulcanizates", *J. Appl. Polym.*, **7**, 861 (1963).
23. B. B. Boonstra and G. L. Taylor, "Swelling of filled rubber vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 943 (1965).
24. J. Y. Lee, B. Ahn, W. Kim, H. Moon, H. J. Paik, and W. Kim, "The effect of accelerator contents on the vulcanizate structures of SSBR/silica vulcanizates", *Compos. Interfaces*, **24**, 563 (2017).
25. J. Y. Lee, N. Park, S. Lim, B. Ahn, W. Kim, H. Moon, and W. Kim, "Influence of the silanes on the crosslink density and crosslink structure of silica-filled solution styrene butadiene rubber compounds", *Compos. Interfaces*, **24**, 711 (2017).
26. N. Park, B. Ahn, J. Y. Lee, W. Kim, H. Moon, and W. Kim "Effect of organosilane agents on the vulcanizate structure and physical properties of silica-filled solution styrene butadiene rubber compounds", *Compos. Interfaces*, **25**, 259 (2018).
27. B. Ahn, D. Kim, K. Kim, I. J. Kim, H. J. Kim, C. H. Kang, and W. Kim, "Effect of the functional group of silanes on the modification of silica surface and the physical properties of solution styrene-butadiene rubber/silica composites", *Compos. Interfaces*, **26**, 585 (2019).
28. B. Ahn, N. Park, D. Kim, and W. Kim, "Influence of end-functionalized solution styrene-butadiene rubber on silica-filled vulcanizates with various silica-silane systems", *Rubber Chem. Technol.*, **92**, 364 (2019).
29. I. J. Kim, B. Ahn, D. Kim, H. J. Lee, H. J. Kim, and W. Kim, "Vulcanizate structures and mechanical properties of rubber compounds with silica and carbon black binary filler systems", *Rubber Chem. Technol.*, **93**, <https://doi.org/10.5254/rct.20.80368> (2020).
30. I. J. Kim, B. Ahn, D. Kim, H. J. Lee, H. J. Kim, and W. Kim, "Vulcanizate structures of SBR compounds with silica and carbon black binary filler systems at different curing temperatures", *Polymers*, **12**, 2343 (2020).
31. S. Wolff, M. J. Wang, and E. H. Tan, "Filler-elastomer interactions. X: The effect of filler-elastomer and filler-filler interaction on rubber reinforcement", *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*, **47**, 102 (1994).
32. Y. Fukahori, "Generalized concept of the reinforcement of elastomers. Part 1: Carbon black reinforcement of rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **80**, 701 (2007).
33. H. Dörrie, C. Schröder, and B. Wies, "Winter tires: operating conditions, tire characteristics and vehicle driving behavior", *Tire Science and Technology*, **38**, 119 (2010).
34. G. Della Vecchia, "Performance resins in tread formulations-optimizing wet, winter, wear", Tire Technology EXPO 2019, Hannover, Germany, 5-7 March 2019.
35. A. G. Veith, "Rubber vs. countersurface frictional behaviour: How this influences the traction of pneumatic tyres", *Progress in Rubber and Plastics Technology*, **14**, 1 (1998).
36. C. F. Derham, R. Newell, and P. M. Swift, "The use of silica for improving tread grip in winter tyres", *NR Technology*, **19**, HS-040 650 (1988).
37. X. Liu, S. Zhao, X. Zhang, X. Li, and Y. Bai, "Preparation, structure, and properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-filled composites", *Polymer*, **55**, 1964 (2014).
38. J. Han, X. Zhang, and W. Guo, "Effect of modified carbon black on the filler-elastomer interaction and dynamic mechanical properties of SBR vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3707 (2006).