



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

실리카 충전 가황물의 물성에 미치는
실란 커플링제와 활성제의 영향



2014년 2월

부경대학교 산업대학원

응용화학공학과

이 해 길

공 학 석 사 학 위 논 문

실리카 충전 가황물의 물성에 미치는 실란 커플링제와 활성제의 영향

지도교수 박 찬 영

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2014년 2월

부경대학교 산업대학원

응용화학공학과

이 해 길

이해길의 공학석사 학위논문을 인준함.

2014년 2월 21일



주 심 공학박사 민 성 기 (인)

위 원 공학박사 이 원 기 (인)

위 원 공학박사 박 찬 영 (인)

목 차

그림 목 차	ii
표 목 차	iii
논문 요 지	iv
I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
III. 실험	16
IV. 결과 및 고찰	24
1. 미가류 특성	24
2. 기계적 물성	30
3. 마모 특성	38
4. 발열 특성	40
5. 반발탄성	42
6. 동적 점탄성 특성	44
7. Morphology 관찰	49
V. 결론	52
VI. 참고 문헌	53

List of Figures

- Figure 1. Precipitated silica manufacturing process
- Figure 2. Surface chemistry of silica and carbon black
- Figure 3. Material property of carbon black and silica
- Figure 4. TESPT reaction with silica in mixing process
- Figure 5. Bonding of TESPT attached to silica to hydrocarbon rubber
- Figure 6. List of polyhydric alcohol
- Figure 7. $\tan\delta$ at 0°C and 60°C as a function of PEG content for silica filled NR compounds.
- Figure 8. Manufacture process of ethylene glycol
- Figure 9. Mixing procedure
- Figure 10. Picture of Akron & NBS abrasion tester
- Figure 11. Mooney viscosity as a function of Si-69 and PEG contents
- Figure 12. Delta torque as a function of Si-69 & PEG contents
- Figure 13. Physical property of unaged and aged as a function of Si-69 contents
- Figure 14. Physical property of unaged and aged as a function of PEG contents
- Figure 15. Abrasion weight loss as a function of Si-69 contents
- Figure 16. Abrasion weight loss as a function of PEG contents
- Figure 17. Heat build up as a function of Si-69 & PEG contents
- Figure 18. Rebound resilience of as a function of Si-69 & PEG contents
- Figure 19. Storage modulus(E') and $\tan\delta$ as a function of Si-69 & PEG contents
- Figure 20. $\tan\delta$ as a function of Si-69 contents
- Figure 21. $\tan\delta$ as a function of PEG contents
- Figure 22. $\tan\delta$ as a function of Si-69 & PEG contents at 0°C & 60°C
- Figure 23. Dispersion of silica filled compounds with various contents of Si-69
- Figure 24. Dispersion of silica filled compounds with various contents of PEG

List of Tables

Table 1. Material property of PEG grade

Table 2. Mechanical properties of silica filled NR compounds with various molecular weight of PEG

Table 3. Properties of materials

Table 4. Compound formulation of different type of Si-69 & PEG

Table 5. Mooney viscosity and cure rate of compound formulation of different type of Si-69 & PEG

Table 6. Physical property of compound formulation of different contents of Si-69

Table 7. Physical property of compound formulation of different contents of PEG



실리카 충전 가황물의 물성에 미치는 실란 커플링제와 활성제의 영향

이 해 길

부경대학교 산업대학원 응용화학공학과

요 약

실리카가 타이어산업에서 보강제로 사용하면서 회전저항(Rolling resistance) 감소, Wet grip 성 향상을 통해 이산화탄소 절감 효과가 증명되면서 친환경 소재로 널리 사용되고 있다. 일반적인 실리카는 실라놀기가(Si-OH) 표면에 존재하여 친수성을 띄며 강한 극성을 이루는 물질로서 Polymer인 고무와의 상용성이 떨어져 원하는 물성 구현에 많은 어려움이 있었다. Coupling agent인 유기실란의 개발과 실리카 분산제, 치합식인 Intermeshing rotor 개발이 상용화에 큰 몫을 하였다. 본 연구에서는 천연고무 베이스의 실리카 배합물의 물성에 영향을 주는 첨가제인 실란커플링제와 활성제의 상관관계를 규명하기 위해 가교특성, 기계적 물성, 동적 점탄성, 분산성등을 조사 비교하여 양호한 물성을 구현하는 적정 함량비를 산출하였다. 실리카 함량 대비 8~10% 수준의 실란커플링제를 사용 하였을때 가장 양호한 마모특성과 Heat build up, $\tan\delta$ 60℃ 값을 보였고, 활성제의 경우 실란 커플링제 사용에 따른 물성변화 량에 비해 미비한 상승효과를 보였지만, 실리카 재응집 현상을 줄여 무우니점도 하락과 가교 밀도 상승 및 분산성 향상효과를 보였다.

Key words : Natural Rubber, Styrene Butadiene Rubber, Silica, Process Oil, $\tan\delta$

Effect of Silane coupling agent and Activator on the Properties of Silica filled Rubber Vulcanizate

Hae Gil Lee

Department of Applied Chemical Engineering, The Industrial Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Silica is well known eco-friendly material in tire industry by reducing CO₂. It is used as filler in tires for reducing rolling resistance and improving wet grip. Normally, silica is very polarized material because it exists on surface of Si-OH and has hydrophilic property so it is very difficult to be compatible with rubber. Silica has been commercialized after developments of coupling agent, dispersing agent and intermeshing rotor type. In research stage, developers investigated correlation between coupling agent and activator, so they looked into cross linked characteristic, mechanical behavior, dynamic viscoelastic property, and dispersibility to find optimal ratio which makes fine material property. When silane coupling agent, which is corresponding to 8~10% of silica, was used, the result showed the most fine abrasion characteristic, heat build up, tanδ 60°C. And when activator was used, the result showed minimal increase of characteristics compared to coupling agent but it helped by prevention of reaggregation silica which makes decrease of viscosity and increase of crosslink density and dispersibility..

Key words : Natural Rubber, Silica, Coupling agent, Activator

I. 서론

고 유가와 지구 온난화의 영향으로 친환경소재에 대한 관심과 개발이 산업전 분야에서 활발이 연구되고 있다. 그 중에서도 삶과 밀접한 연관이 있는 자동차 분야에서도 일찍이 이와 같은 연구는 활발이 진행되어져 왔으며 특히 자동차 타이어 산업에서는 환경을 중요시하는 유럽을 중심으로 미국, 일본, 한국등 다방면의 환경규제 정책이 시행되고 있다. 타이어에 사용되는 오일의 규제와 타이어의 회전저항, braking, 마모 또는 소음등의 성능을 소비자가 알 수 있게 표기하는 labelling 제도, 자동차의 이산화탄소 규제등의 규제가 범규화 되었으며 이러한 환경규제 정책은 전세계로 확산되고 있는 상황이다.¹⁾

저연비 타이어 개발을 위해 반복적인 변형이 일어날 때 에너지 손실을 적게 일으킬 수 있는 원료들에 대한 연구가 이루어 졌으며 그 중 대표적인 원료가 polymer로서는 solution SBR이나 Nd-BR이고 충전제(filler)로서는 실리카이다.²⁾

실리카-고무 복합재료는 카본블랙-고무 복합재료에 비해 회전저항을 줄일 수 있음은 물론이고 제동능력도 향상시킬 수 있다. 이러한 이유로 타이어 트레드용 복합재료의 보강성 충전제로 실리카의 사용이 증가하고 있다.³⁾

실리카의 실제 응용에 있어 타이어의 경우, 주행 수명을 연장하고 연료 소모량을 감소하여 소음 및 진동을 적게 하기 위해서는 폴리머, 보강재 및 유기.무기 첨가제에 대한 연구가 필수적이며 이 중에서 폴리머 보강재의 물리 화학적 특성은 가황고무 배합물의 에너지 손실 중 내마모성, 기계적 물성, 발열 특성 및 $\tan\delta$ 의 동적 특성 개선과 아주 밀접한 관계가 있다.

실리카-고무 복합재료의 연구/개발 방향은 충전제-충전제 상호작용이 강한 실리카를 고무내에서 잘 분산시키는 것에 관한 것과 가황촉진제의 실리카 표면에서의 흡착을 줄이면서 효율적이고 안정적인 가황시스템을 설계하는 것 등이다. 고무 복합재료에서 보강성 충전제의 분산 정도는 물성을 좌우하는 중요한 요소이고 보강성 충전제의 효율적인 분산은 생산성과 직결된다.

실리카-고무 복합재료가 우수한 특성을 나타내기 위해서는 반드시 실리카가 고무내에서 집합체 수준으로 고르게 분산되어야 한다. 실리카의 분산을 향상시키기

위한 노력으로는 실리카의 표면처리, 분산이 잘되는 실리카의 개발, 극성기가 도입된 고무의 개발, 실리카용 분산제의 개발등을 들 수 있다. 현재 주로 사용하고 있는 방법은 실란 커플링제를 사용하여 실리카의 표면을 개질시키는 것과 SBR에서 1,2-unit을 도입하여 실리카와의 친화력을 향상시키는 것이다. 커플링제로는 bis-(3-(triethoxydilyl)-propyl)-yetrasulfide (TESPT)를 가장 많이 사용하고 있으나 TESPT에 존재하는 polysulfide에 의한 스코치 발생 등이 단점이며 이로인해 배합과정 중에 황의 개환으로 인한 조기 스코치를 방지하기 위해 온도 제어의 중요성이 부각되고 있다. polysulfide에 의한 스코치 발생을 줄이기 위해서 disulfide 구조인 bis-(3-(triethoxydilyl)-propyl)-disulfide(TESPD)를 사용하기도 한다.

실리카에 의한 가황촉진제의 흡착은 가교반응 속도를 느리게 하고 가교밀도를 떨어뜨리기 때문에 이를 보강하기 위해 실리카-고무 복합재료에서는 카본블랙-고무 복합재료에 비해 과량의 가황촉진제를 사용한다.

실리카에 의한 가황촉진제의 흡착을 줄이기 위한 노력으로는 실리카 표면을 개질시켜 극성을 줄이거나 폴리에틸렌글리콜(PEG), 에틸렌글리콜(DEG)을 첨가하여 실리카 표면과 반응하여 촉진제가 실리카 표면에 흡착되는 것을 줄여 가교반응 속도를 빠르게 하고 가교밀도를 증가시킨다. 또한 촉진제로 diphenylguanidine (DPG)을 첨가하여 가교반응 속도를 빠르게 하고 가교밀도를 증가시킨다. 하지만 이러한 노력에도 불구하고 실리카에 의한 가황촉진제의 흡착을 막을 수는 없기 때문에 여전히 과량의 가황촉진제를 사용한다.⁴⁾

고온의 배합에서도 스코치 발생이 적은 커플링제의 개발, 실리카와 고무 양쪽 다 친화력이 있는 재료에 의한 실리카의 분산성 향상, 실리카 표면에 흡착이 덜 되는 가황촉진제의 개발이나 기존의 카본블랙-실리카 복합재료에 사용하는 가황시스템 아닌 실리카-고무 복합재료에 적합한 가황시스템의 개발 등은 앞으로도 더 연구해 할 분야라 여겨진다.⁵⁾

이번 실험에서는 천연고무(NR)에 실리카를 충전제로 사용한 배합물의 물성에 영향을 주는 실란 커플링제(silane coupling agent)의 최적 투입 비율과 첨가제로 사용되는 활성화제 PEG 투입중량에 따른 물성 영향을 고찰하였다.

II. 이론적 배경

1. 실리카(Silica)

실리카는 카본블랙과 함께 중요한 보강제로 사용되고 있다. 이러한 실리카는 모든 형태의 금속 실리케이트를 총칭하는 경우도 있으나 일반적으로 규소산화물에 국한된 명칭이며, 이는 이산화규소뿐만 아니라 결정 구조상 4~6개의 산소원자로 둘러싸인 모든 형태의 규소 산화물을 지칭하는 것이다.

일반적으로 합성 실리카는 제조공법 차이에 따라 크게 침전 실리카(Precipitated silica)와 건식 실리카(Fumed silica)로 구분되어 있는데, 공통적 용도도 있지만 침전 실리카는 주로 고무,타이어, 건식 실리카는 도료등에 대량 사용된다. 또한 표면 처리한 특수 실리카도 기능성을 부여한 소재로 도료, 잉크, 종이류에 사용되고 있다. 건식 실리카는 주로 실리콘 고무 제조용으로 사용됐으나 UPR등 다른 용도로 수요도 지속적으로 증가하는 등 전체적인 수용의 폭이 넓어지고 있다.

카본블랙은 천연 및 합성고무의 보강제로서 우수하나 백색 또는 착색고무에는 쓸 수가 없기 때문에 백색으로 카본블랙과 유사한 보강성을 지닌 것이 요구되었다.⁶⁾ 1949년 미국에서 처음으로 HiSil이 발표된 이래 우수한 제반 물성과 환경적인 이유로 인하여 타이어 업체에서는 보강제로서 많이 이용하고 있다. 특히 타이어와 같은 고무 제품의 경우, 심한 굴신과 발열을 받게 되면 가교결합의 파괴와 연쇄 분해 반응으로 급격한 초기 물성의 하락을 초래하는데, 이러한 현상을 개선하기 위하여 실리카의 도입이 검토되었다. 또한 실리카 충전 고무계의 물성에 미치는 영향들이 연구되었으며, 실리카를 고무에 사용할 경우 인열특성, 모듈러스, 경도, 찢김성, 굴신 및 발열 특성이 향상된다고 보고 되었다.⁷⁾

1.1 침전실리카의 제조방법

침전실리카의 제조공정을 Figure 1에 나타냈었다. 침전실리카(습식 실리카)는 규산나트륨을 산으로 중화시켜 얻으며 일반적으로 황산을 사용한다. 부산물인 황산나트륨은 여과를 통해 제거되고 그다음, 나머지 실리카를 건조시키고 다양한 용도에 따라 여러가지 방식으로 건조시키고 침전단계에 실리카의 용도 속성을 결정하는 미립자의 구조를 형성한다. 침전, 여과, 건조 및 처리 등 4가지 과정을 거친다.⁸⁾

1) 침전(Precipitation)

침전과정에서 실리카 성질은 성분의 변화, 반응물의 비율, 반응시간, 온도, 농도의 변화를 통해 다양한 변화를 일으킬수 있다. 예를 들면, 물리적성질인 구조, 화학적성질인 pH수치, 실라놀 그룹 밀도, 광학적 성질인 흰색도, 투명도등. 이 3가지 성질은 침전과정을 통해 변화된다.

2) 여과(Filtration)

침전과정에서 형성된 소금은 여과도중에 밖으로 씻어 내려간다. 대부분의 물도 이 단계에서 제거되고 여과과정은 이산화규소의 순도를 제어한다.

3) 건조(Drying)

여과 후의 실리카를 건조시키는 공정으로 탈수과정에서 실리카의 응용성능을 유지시켜야 한다.

4) 마감처리(Finishing)

마지막으로 실리카 건조과정에서 형성되는 입자의 크기를 작게 하기 위해 다양한 방법으로 처리할 수 있다.

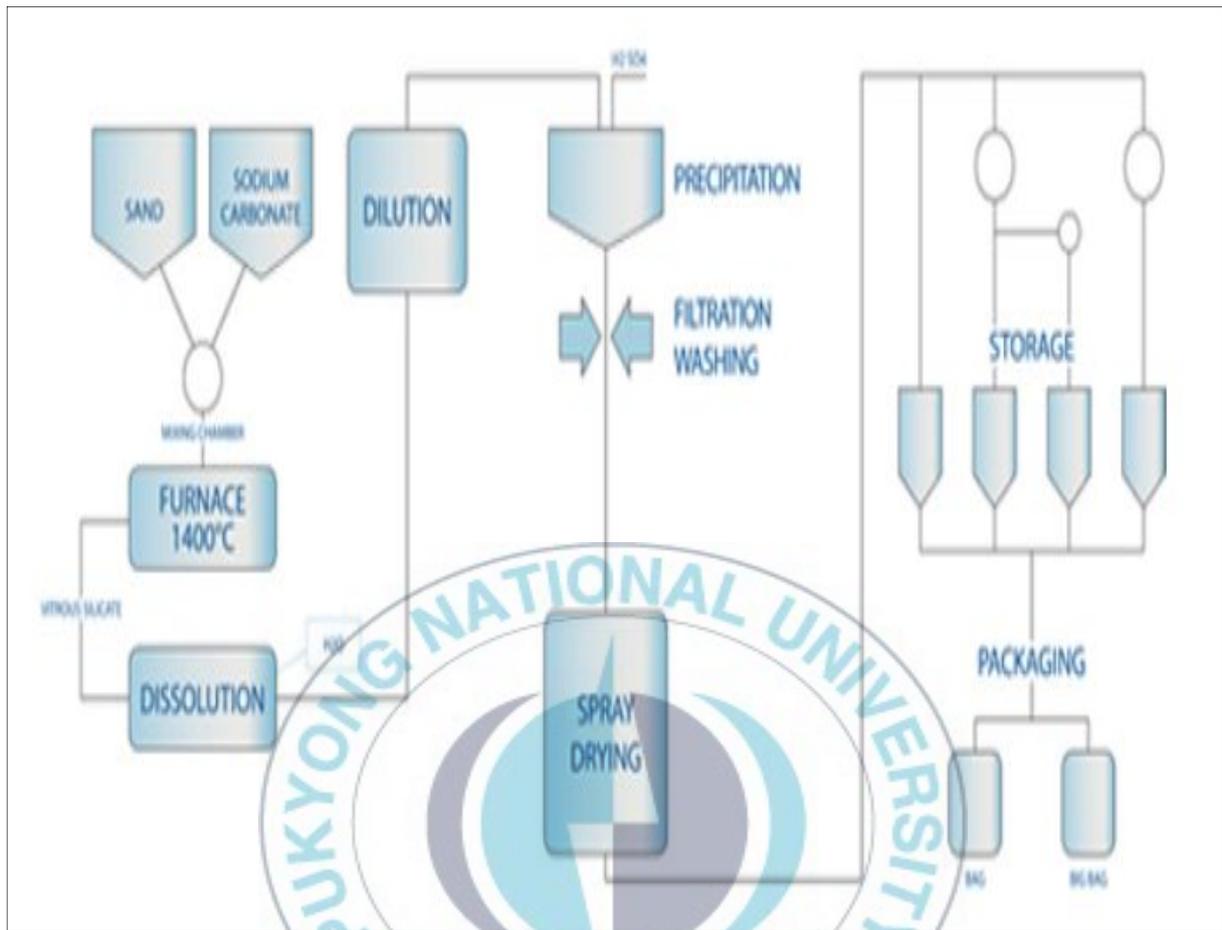


Figure 1. Precipitated silica manufacturing process.

1.2 침전실리카의 특성

실리카 제조방법에 따라 건식법(humed silica), 습식법(precipitated silica)으로 나누어지는데 모두 표면에 OH기가 존재한다. 표면의 OH기는 흡착수와 수소 결합을 하고 있다. 실리카는 표면이 친수성이므로 수분을 흡착하며, 흡착된 수분은 공기중의 습도에 좌우된다. 흡착수분량은 가황시간에 크게 영향을 미치며 수분이 적을 경우는 가황이 늦어지고, 많아지면 Scorch time이 짧아진다. 수분이 없을 수록 filler to filler interaction이 강해져서 분산이 어려워지고, 수분이 많으면 일종의 activator의 역할을 수행하여 filler to filler interaction을 감소시켜 분산을 유리하게 할 수 있다. 일반적으로 수분이 증가하면 bound rubber는 감소한다. 실리카의 수분과 관련된 여러 시험의 결과로부터 6~8%의 수분을 함유하고 있는 것이 가황도의 상승이나 물성 향상에 가장 적합한 것으로 알려져 있다.⁹⁾

1.3 실리카와 카본블랙 비교

실리카와 카본블랙의 화학적 표면 특성은 Figure 2와 같다. 실리카는 카본블랙과 달리 실리카 표면에 수산기가 결합되어 있는 실라놀기(Si-OH)가 존재하여 약 5~7%의 수분을 결합 또는 흡착하고 있으며 높은 극성도와 친수성을 띄고 있다. 이에 따라 비극성 고무와의 혼합성은 카본블랙에 비해 나쁘며, 고무와의 상호작용이 약하고 filler to filler interaction이 강하여 가공성 면에서도 아주 불리하다¹⁰⁾.

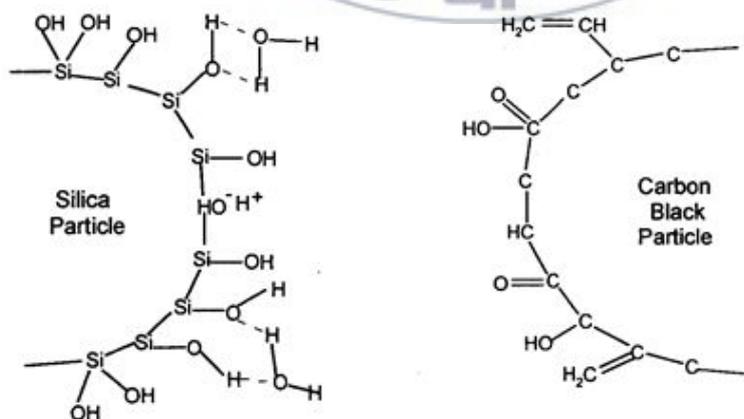


Figure 2. Surface chemistry of Silica and Carbon black.

특히 실리카를 함유한 미가황 고무는 점도가 상승하고 분산성이 현저히 감소하는 등의 단점을 갖고 있다. 이와 같은 실리카의 단점을 극복하기 위해서는 실리카의 입자경을 작게 하고 비표면적을 크게 하여야 하며, 표면의 실라놀기(Si-OH) 및 친수성(hydrophylic)을 띠고 있는 실리카 입자와 소수성(hydrophobic)인 고무 매트릭스 사이의 낮은 상용성을 증진하기 위해 실리카 표면을 물리적, 화학적 방법에 의해 소수성으로 개질하여 실리카-고무 매트릭스간에 상용성을 향상시켜야 된다고 제시하고 있다.¹¹⁾

일반적인 실리카와 카본블랙의 주요 특성 차이를 Figure 3에 비교하였다.

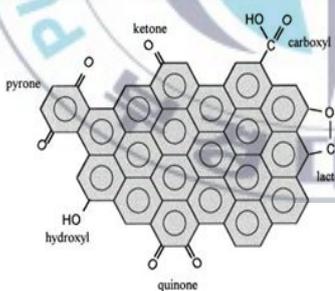
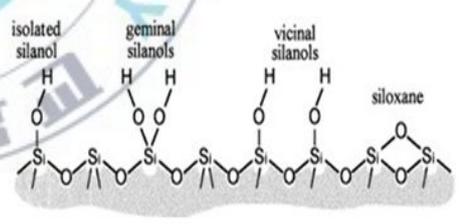
	Carbon black	Silica
비 중	1.82	2.2
평균 입자경	17~70nm	20~40nm
표면적 (N2)	20~200m ² /g	100~250m ² /g
pH	5~9	3.5~12
구조		
물에 대한 친화성	Hydrophobic	Hydrophilic
특 성	Filler to Filler Interaction weak Filler to Rubber Interaction strong	Filler to Filler Interaction Strong Filler to Rubber Interaction weak

Figure 3. Material property of carbon black and silica.

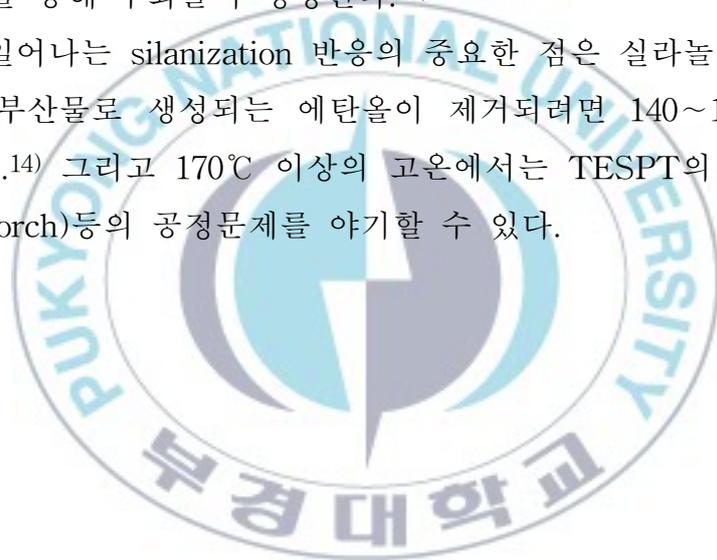
1.4 Silanization 반응

실리카표면은 친수성으로 극성경향을 띠며 이로 인해 필러간의 결합력은 강하지만 고무와의 상용성 저하로 실리카와 고무간의 보강효과 증대를 위해서 coupling agent 사용 및 표면 개질 고무를 선택하고 있다.¹²⁾

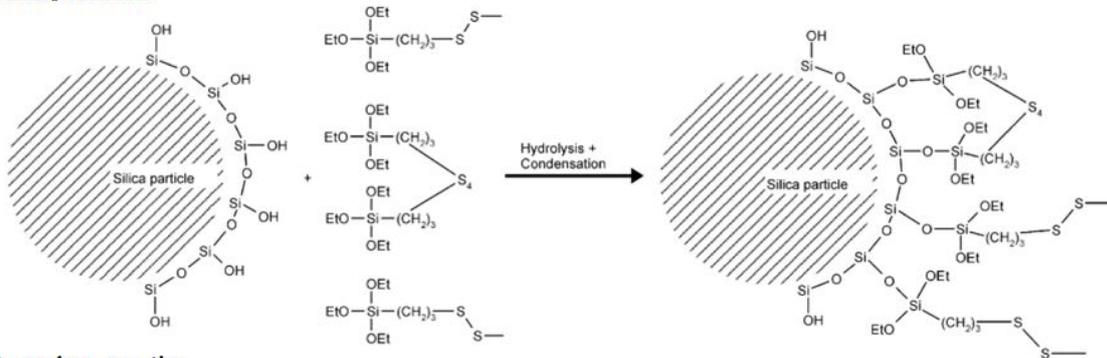
일반적으로 고무산업분야에 널리 사용되는 coupling agent로는 유기실란인 TESPT(bis-(3-triethoxysilpropyl)tetrasulfide)를 사용하고 있다.

Figure 4에서 보면 배합공정에서 primary reaction과 second reaction이 일어나며 primary reaction차에서 실리카표면의 실라놀(Si-OH)와 TESPT의 ethoxy group이 반응해 ethanol이 생성된다. second reaction은 인접한 TESPT의 ethoxy group간의 반응을 통해 수화물이 생성된다.¹³⁾

배합공정내에 일어나는 silanization 반응의 중요한 점은 실라놀기들과 충분히 반응이 일어나고 부산물로 생성되는 에탄올이 제거되려면 140~160℃에서 반응이 이루어져야 한다.¹⁴⁾ 그리고 170℃ 이상의 고온에서는 TESPT의 황(sulfur)이 깨져 조기 가황(scorch)등의 공정문제를 야기할 수 있다.



Primary reaction



Secondary reaction

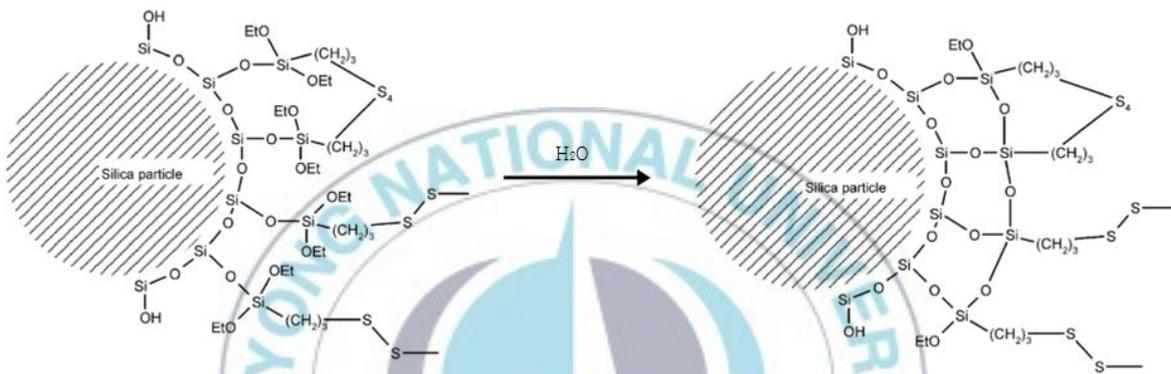


Figure 4. TESPT reaction with silica in mixing process.

배합공정내에서는 실란화 반응(silanization reaction)이 일어나고 이로 인해 발생되는 부산물인 수화물이 제거된 후 가황공정에서 실리카와 결합한 TESPT의 황이 polymer와 crosslinking이 일어난다. 실리카와 반응한 TESPT와 polymer간의 cross linking되는 메카니즘은 Figure 5와 같다.

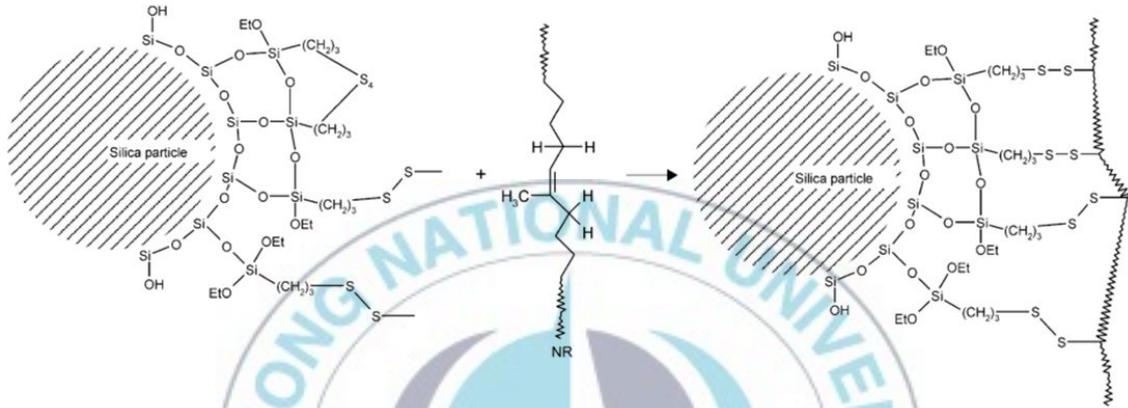


Figure 5. Bonding of TESPT attached to silica to hydrocarbon rubber.

2. 활성제 (Poly ethylene glycol)

실리카는 카본블랙에 비하여 다공성이고 표면의 강한 극성 및 친수성에 기인한 촉진제의 흡착으로 촉진제의 손실을 야기시키고 비극성계인 고무와 친화성이 떨어지며 상호작용이 감소하고 실리카간의 응집성이 강해지는 등과 같은 특성 때문에, 분산성이 나빠지고 점도의 증가 및 가공속도의 저하에 의해 가공성이 떨어지게 된다. 또한 실리카는 가황촉진제의 효율이 떨어짐에 따라 과량의 촉진제가 필요하게 되며, 물성에도 영향을 미치게 되는데, 이러한 현상을 방지하기 위하여 실리카와 고무간의 결합력 강화 및 고무 매트릭스내 실리카의 분산성 향상시킴과 동시에 표면으로 가황촉진제가 조기 흡착되는 것을 억제시키는 것이 중요하다.

가황촉진제의 조기흡착 억제방법으로 실리카 표면의 개질 및 친수성을 갖는 첨가제를 사용하는 방법이 있는데, 오일(oil), 아연(zn), 마그네슘(Mg)계 조성물, 트레타놀아민(trethanolamine) 또는 폴리에틸렌글리콜(PEG)과 같은 친수성을 갖는 다가 알코올을 사용함으로써 고무배합물의 가공성 및 물성이 향상된다고 알려져 있다. 15) Figure 6은 일반적으로 사용되는 다가 알코올을 나타내었다.

이번 실험에서는 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 적용하여 물성의 변화량을 살펴보고자 한다.

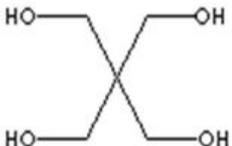
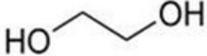
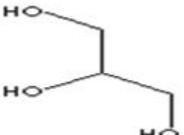
Sorbitol		PEG	
Pentaerythritol		Ethylene glycol	
Glycerin			

Figure 6. List of polyhydric alcohol.

2.1 폴리에틸렌글리콜 특성

폴리에틸렌글리콜의 분자량에 따른 물성의 변화는 고무조성물내 폴리에틸렌글리콜 사슬의 유동성 및 말단에 존재하는 수산화기(-OH)에 의해 발생하는데, 분자량이 4,000 ~ 6,000인 것이 바람직하다¹⁶⁾.

Table 1에서는 폴리에틸렌글리콜의 그레이드별 특성을 나열하였다.

Table 1. Material property of PEG grade

	PEG 1500	PEG 3350	PEG 4000	PEG 6000	PEG 8000
화학명	Poly ethylene glycol (HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -H)				
Average molecular weight	1500	3350	4000	6000	8000
Average OH-number (mgKOH/g)	75	33	28	19	14
Melting range (°C)	43-50	53-58	50-58	55-62	56-63
Density (g/cm ³)	1.093	1.093	1.09	1.08	1.08

PEG 분자량에 따른 기계적 물성을 Table 2에 나타냈다. PEG 분자량이 증가함에 따라 일정한 분자량까지 인장물성은 증가하다 그 이상의 경우 감소하는 경향을 보였다. 전반적인 분자량 4,000에서 6,000까지 물성이 가장 우수하였으며 마모 특성에서도 동일한 경향을 보여주었다. 이는 고무내의 실리카의 균일한 분포 및 분산성을 증진하고 강한 계면결합력으로 유동성이 억제되어 인장물성에 영향을 준 것으로 생각된다.¹⁷⁾

Table 2. Mechanical properties of silica filled NR compounds with various molecular weight of PEG

Variables Properties	PEG Molecular weight				
	2,000	4,000	6,000	8,000	10,000
Hardness @23°C [JIS]	62	62	61	62	61
Modulus@300% [kgf/cm ²]	96	98	97	96	100
Tensile strength [kgf/cm ²]	278	281	285	294	280
Elongation at break [%]	600	595	605	615	585
Tear resistance [kg/cm]	88	105	129	82	77
Abrasion loss [mg]	49.0	37.5	38.0	38.5	38.0
Heat build up [°C]	16.8	17.9	18.2	18.5	18.6

PEG 분자량이 증가함에 따라 발열특성은 증가하는 경향을 보이며 이는고무 체인과 충전제와의 결합에 있어 PEG의 분절의 유동성이 커지면 상대적으로 히스테리시스가 높아지게 된다. 분자량이 증가함에 따라 실리카 표면의 실라놀 그룹을 제대로 감싸주지 못하면 충전제-충전제간의 응집과 고무 및 실리카간의 마찰 증가로 인하여 열적 축적이 증가하기 때문으로 생각된다.¹⁸⁾

Figure 7에서 보면 PEG의 분자량에 따른 동적 점탄성 특성을 보면, 분자량이 증가함에 따라 0°C tanδ 와 60°C tanδ값은 감소하다가 분자량 8,000에서 다시 증가하는 경향을 보였다. 분자량이 증가함에 따라 PEG 사슬내의 에틸렌 그룹의 증가 및 말단의 관능기로 인하여 비극성계인 고무와의 친화력이 증가되며, 수소결합에 의해 고무와 실리카간 결합력이 향상되어 tanδ값은 낮아지다 8,000이상일 경우 말단 관능기 감소로 인하여 실리카 표면의 반응성을 억제하지 못하여 tanδ값은 증가될 것으로 생각된다.¹⁹⁾

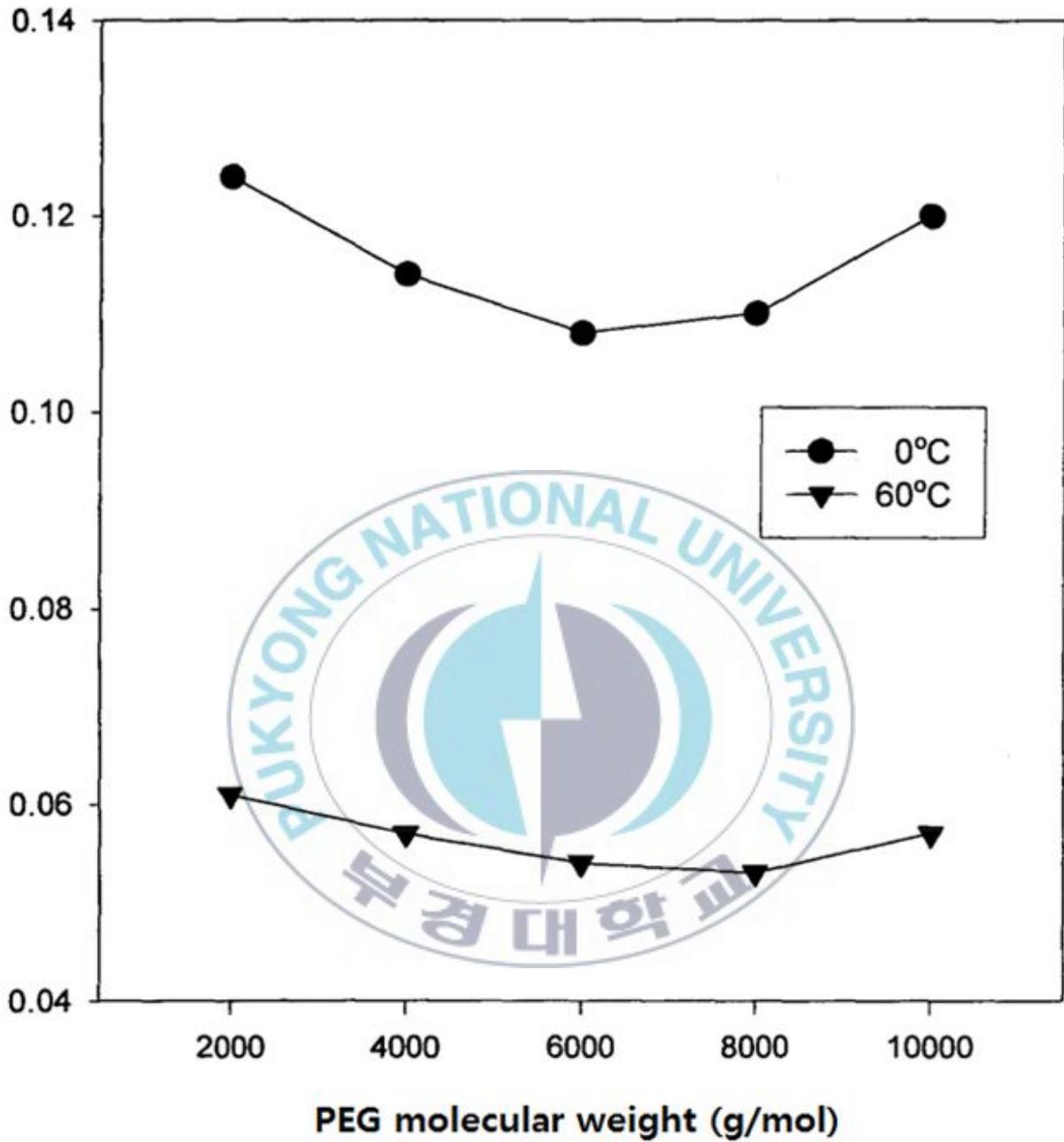


Figure 7. Tan δ values at 0°C and 60°C as a function of PEG content for silica filled NR compounds.

본 실험에서는 마모 및 Heat build up 특성이 양호한 PEG4000을 선택하여 함량 별로 평가를 진행하였다.

2.2 폴리에틸렌글리콜 제조공정

일반적으로 폴리에틸렌글리콜 제조공정은 에틸렌 글리콜의 중축합으로 생성되는 방법과 에틸렌 옥사이드의 개환중합으로 형성되는 경우가 일반적이다. 아래 Figure 8은 단량체 에틸렌 글리콜의 제조공정을 모식화 한 것이다.

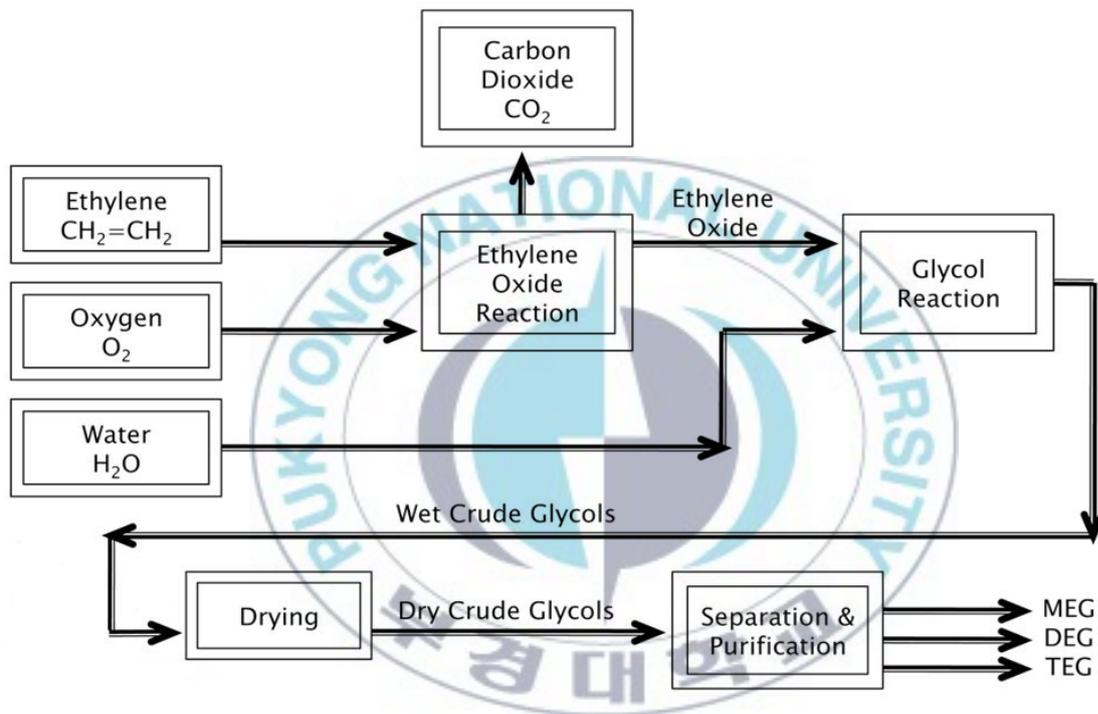


Figure 8. Manufacture process of ethylene glycol.

Ⅲ. 실험

1. 실험 재료

이번 실험에서 사용된 주요 재료인 Natural rubber, Silica, Process oil, 노화방지제, 가황제, 가황촉진제, 활성화제에 대하여 Table 2에 나타내었다.

Natural rubber는 인도네시아산 천연고무로서 TSR 분류기준 20 Grade인 SIR20을 사용하였고, 실리카는 Evonik사 Ultrasil VN3GR granule 타입을 사용하였으며, BET 표면적이 175 m²/g인 범용 Grade를 사용하였다.

산화아연은 KS#2호, 스테아린산, process oil은 파라핀계 오일, 노화방지제는 TMDG (RD)인 quinoline계를 사용하였다.

본 평가의 주요 재료인 실란 커플링제 Organosilane은 Evonik사의 Si-69을 사용하였고, 활성화제는 분자량이 4000인 KPX GREEN Chemical사의 PEG 4000을 사용하였다. 가교 시스템은 황을 이용한 Semi-ev cure system을 사용하였고 가교촉진제N-tert-butyl-2-benzothiazoyl sulfenamide(TBBS)와 dibenzothazyl disulfide (DM)을 함께 사용하였다.

Table 3. Properties of materials

1) Natural rubber

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

2) Silica

구 분	수분율	pH	SiO ₂ 함량	BET 표면적
VN3 GR	5.5	6.2	98%	175m ² /g

3) Silane

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

4) PEG 4000

구 분	평균분자량	비중	점도 (100℃)	인화점
PEG 4000	3800~4200	1.212	90.8cps	268℃



2. 배합 설계

배합 formulation은 크게 실란 커플링제 Si-69 함량에 따른 그리고 활성화제 PEG 4000 함량에 따른 가황체의 영향을 보기 위해서 2가지 변인을 가지고 설계를 하였으며 Table 4에 표시하였다.

T1에서 T5까지는 실란 커플링제 Si-69의 투입중량을 실리카 50phr 함량의 0%, 4%, 8%, 10%, 12% 비율인 0, 2, 4, 5, 6phr로 나누어서 평가를 진행하고, T6에서 T10은 PEG 4000 투입함량을 0phr부터 4phr까지 단계적으로 높여서 평가를 진행하였다.

Table 4. Compound formulation of different type of Si-69 & PEG

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
Sufur	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

3. 시편 제조

본 실험에서 이용된 시편은 1차 혼련(Master batch stage)과 2차 혼련으로 (Final mixing stage) 나누어 배합하였다. Figure 9에서는 시험 반바리에서 배합 과정을 도식화하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.6L banbury mixer를 이용하여 초기 온도 85℃, 최종 온도 155℃를 유지하면서 총 10분간 혼련하였다. 고무 소련은 30초 동안 행하였으며, 이후 실리카1/2와 약품, 오일을 함께 투입하여 2분 간 더 혼련한 후, 실리카 1/2와 실란 커플링제 Si-69, PEG 4000을 함께 투입하고 마지막으로 산화아연, 스테아린산, 노화방지제 RD를 투입하는 순서대로 시행하였다. silanization반응과 부산물인 수화물의 제거를 위해 155℃ 온도 조건하에 3분간 저속 rpm으로 변경하여 온도가 steady state 상태에서 최종 Dump 하였다.²⁰⁾ 1차 혼련물은 상온에서 24시간 방치하여 충분히 숙성 시간을 가졌고 2차 혼련은 60℃ 온도에서 1차 배합물과 가황제, 가황촉진제를 투입하고 1분 30초 후 덤프시켜 최종 배합물을 제조하였다.

최종 배합 시편은 rheometer(Monsanto ODR 2000)를 이용하여 ASTM D 20849에 준하여 150℃에서 실험하였으며, mooney viscometer (Monsanto MV100)를 이용하여 100℃에서 무우니 점도를 조사하였다. 150℃에서 적정 가황시간을 산출하여 hot press 에서 압축성형법으로 시험시편을 제조하여 물성을 측정하였다.

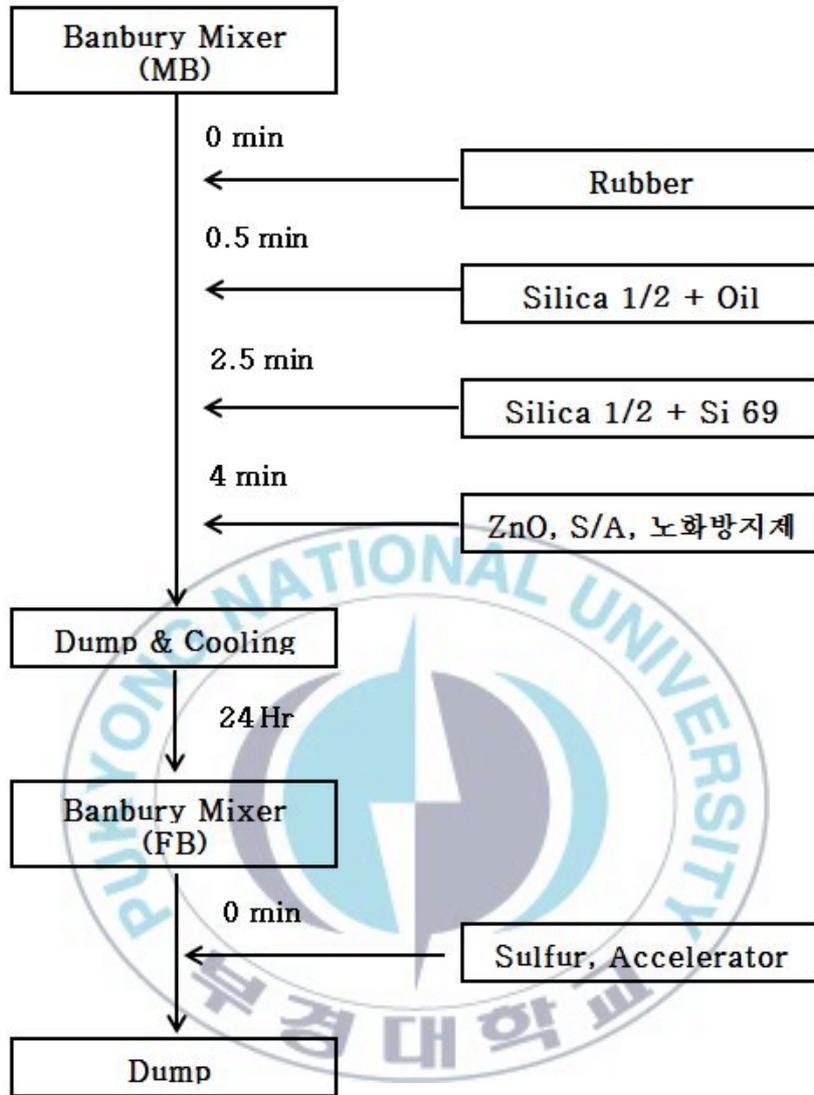


Figure 9. Mixing procedure.

4. 물성 측정

4.1 경화특성

각각 조성을 달리하여 제작한 배합고무의 경화반응 특성은 진동디스크 Rheometer (Monsanto ODR2000)를 이용하여 150℃에서 측정하였다. 시험방법은 ASTM D 2084에 준하여 실행하였으며, Rheometer를 사용하여 얻어진 가황곡선은 일정온도 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.

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

T_{\max} : 최대 torque 값 (Newton · m)

T_{\min} : 최소 torque 값

$T(t)$: 가황시간 t에서의 torque 값

4.2 인장 특성

노화전과 노화후 인장특성은 ASTM D 412 에 따라 dumbbell die C 를 사용하여 측정하였다. 노화조건은 125 ℃ 온도하에서 노화시간을 24 시간 동안 행한 후에 실험을 하였다. 실험에서 사용된 tensometer(Instron 3312) 는 25℃ 하에서 500 mm/min 의 crosshead 속도와 100 kgf load cell 조건에서 측정하였다.

4.3. 마모 특성

마모 특성 실험은 Akron Type과 NBS Type을 각각 KS M6624과 KS M6524에 준하여 실험하였으며 상대적인 마모손실율을 비교하기 위해서 시험전, 후의 시험편 무게감소를 측정하여 다음과 같이 백분율로 환산하였다. 정확성을 위해서 평가시료는 3개로 평균값을 적용하였다.

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

T_0 : 시험편의 시험전 질량 (g)

T_n : 시험편의 시험후 질량 (g)

Akron Type 시험조건은 마모각도 25° (고무 시험편과 연마석과의 각도)에 회전수 3000회 × 하중 4.6Kg 조건으로 평가를 진행하고, NBS Type은 회전수 500회 × 하중 460g 조건으로 평가를 진행하였다.



Figure 10. Picture of Akron & NBS abrasion tester.

4.4 발열특성

가황체의 진동피로에 따른 온도상승은 BF GoodRich사의 Flexometer를 이용하여 ASTM D 623-78 방법으로 측정하였으며, 이 때 시험 조건으로 oven 온도는 97°C, 힘은 245N, cycle rate는 30Hz 조건에서 25분 동안 행하였다. 정확성을 위해서 평가시료는 2개로 평균값을 적용하였다.

4.5 발발탄성

반발탄성 특성은 Ueshima사의 Impact Resilience Tester를 이용하여 반발탄성 특성을 측정하였으며, 시험방법은 시편에 타격봉으로 충격에너지를 주었을 때 반발탄성계수를 측정한다. 시험의 재현성을 위하여 각 시험편당 각 3회 실험하여 평균값을 산출하였으며 시편의 규격 및 기타 시험 조건에 대한 내용은 JIS 6301 준하여 행하였다.

4.6 동적특성

동적 기계적 성질 loss modulus(E'') and viscoelasticity($\text{Tan}\delta$) 는 Gabo 사의 DMTS (dynamic mechanical thermal spectrometer) Eplexor 500N 을 사용하여 측정하였으며, 측정은 액체질소를 충전하여 -80°C 부터 70°C 까지의 온도범위로 하여 10 Hz에서 행하였다. 그리고 승온속도는 5.0°C/min으로 하였다.

4.7 Morphology 관찰

실란처리와 PEG 4000 투입에 따른 실리카의 매트릭스내에 분산정도를 관찰하기 위하여 실리카/고무 복합재료의 과단면을 주사전자 현미경(SEM, JEOL社 JSM 6701F) 을 사용하여 관찰하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 미가류 특성 평가

본 실험에서 가황제로 사용한 황은 8개의 황 원자로 된 환상의 구조를 가지고 있으며 황 가황은 $R-S_x-R$ 형태의 가교점을 만드는 것으로 알려져 있다. 여기서 R은 고분자 부분이고 X는 가교점에 있는 황 원자의 수를 말한다. 생성된 가교는 가황계에 따라 모노설파이드(monosulfide)와 폴리설파이드(polysulfide) 구조가 존재할 수 있다. 그러나 모든 가황제 및 가황촉진제에 있는 황이 가교를 형성하기 위해 고분자와 반응하는 것은 아니다. 일반적으로 매우 적은 양의 황 즉, 유리 황(free sulfide)은 가황물 내에 결합되지 않은 상태로 남게 된다. 연질 고무 제품을 만들기 위한 범용 황 가황계(conventional sulfur vulcanization system)는 1~3phr 정도의 비교적 많은 양의 황과 적은 양의 가황촉진제로 구성된다. 저유황 가황계(low sulfur vulcanization system)은 0.2~0.5phr 정도의 황이 첨가되고, 많은 양의 촉진제가 투입된다. 무유황 가황계 (nonelemental sulfur system)는 가황 중에 황 원자를 내 놓는 황 공여체로 이루어진다. 저유황과 무유황 가황계는 범용 가황계로 가황된 가황물보다 높은 온도에서 훨씬 효과적인 내열성을 갖는 가황물을 제조할 수 있기 때문에 유효 가황계 (EV, efficient vulcanizing system)라 부른다. 유효 가황계는 최적 가황시 열적으로 안정적인 모노설파이드 가교를 지배적으로 가진 망상구조를 만든다. 일단 가황기가 완결되면 황이 존재하지 않으므로 가교는 더 이상 일어나지 않는다. 유효가황계와 달리 범용 가황계는 결합 황이 폴리설파이드 가교를 가진 가황물을 만든다. 이러한 가황물은 고온에서 극도로 경화되는 경향이 있는데 그 이유는 황이 가교상의 폴리설파이드에서 빠져나와 추가적인 가교를 형성할 가능성이 있기 때문이다.²¹⁾

본 실험에서 평가한 Si-69 함량별 그리고 PEG 함량별 미가류 특성 결과를 진동 디스크 rheometer를 이용하여 Table 4에 나타내었다.

Table 5. Mooney viscosity and Cure rate of Compound formulation of different type of 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)

1.1 Mooney viscosity

실란 커플링제 Si-69 함량과 PEG 4000 함량에 따른 Mooney viscosity 경향을 Figure 11에 나타냈다. 실란 커플링제를 함유한 고무 배합물은 실란 커플링제를 사용하지 않은 경우보다 무우니점도는 급격히 감소하였다. 이는 실란 커플링제가 배합중에 실리카의 분산성 향상과 실리카와 실란커플링제의 상호작용에 의해 고무간의 결합력이 증가되었기 때문이다. 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.²²⁾

PEG 함량에 따른 평가결과는 함량이 증가할수록 무우니점도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 실리카 표면의 실라놀과 반응하여 수소결합을 할 수 있는 glycol이 실리카 입자간의 응집을 줄여주고 분산을 향상시키는 결과로 판단된다.²³⁾

반면 실란 투입량에 따른 점도 변화량에 비해 초기 점도 감소효과는 작았다. 추정 이유로는 실리카 투입량의 8%인 실란 4phr을 동일하게 적용한 상태에서 PEG 함량별 평과를 진행하였기 때문에 일차적으로 실란의 영향으로 점도가 많이 감소된 상태라 PEG 투입량에 따른 효과가 많이 줄어들 것으로 사료된다.

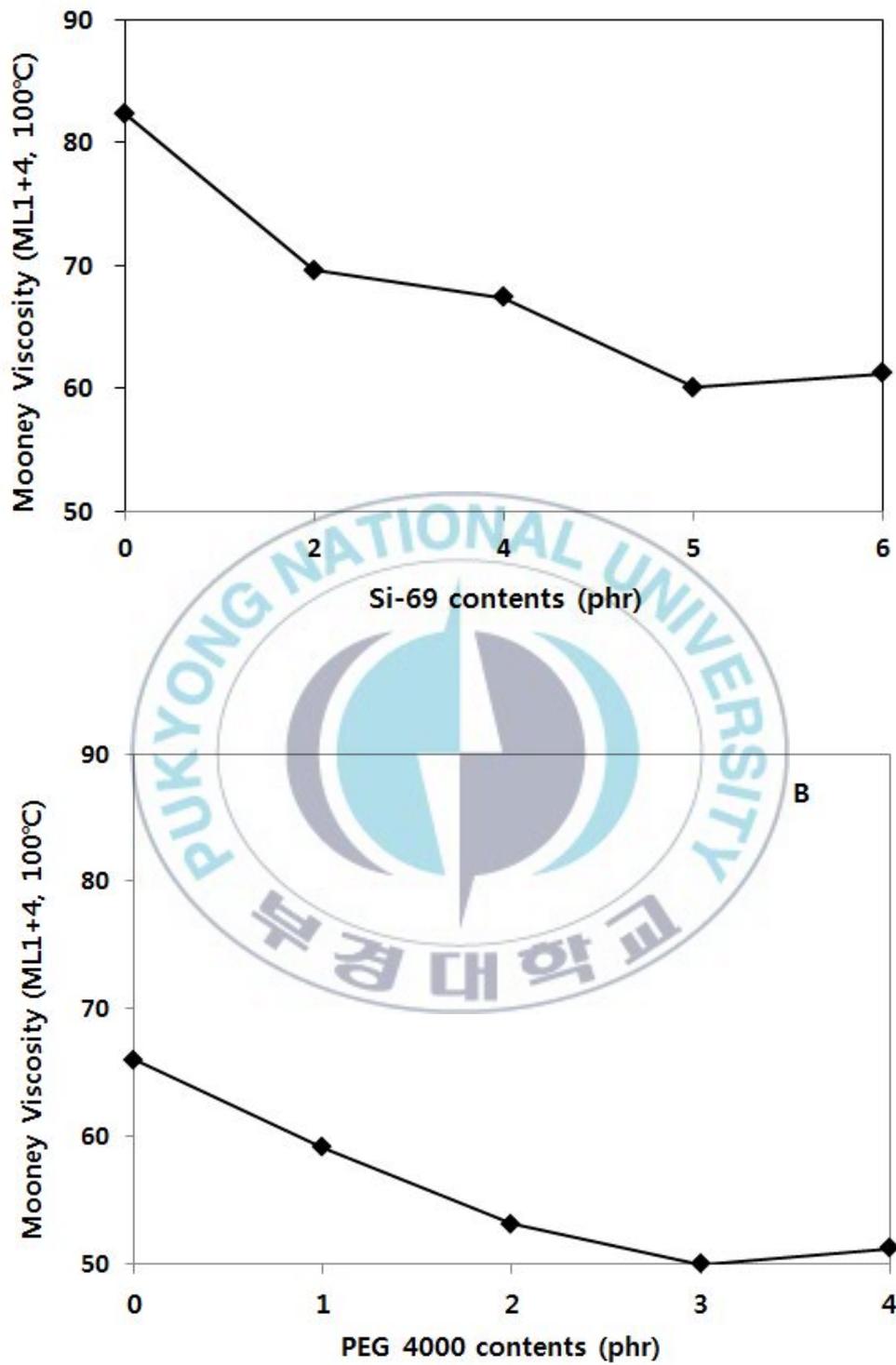
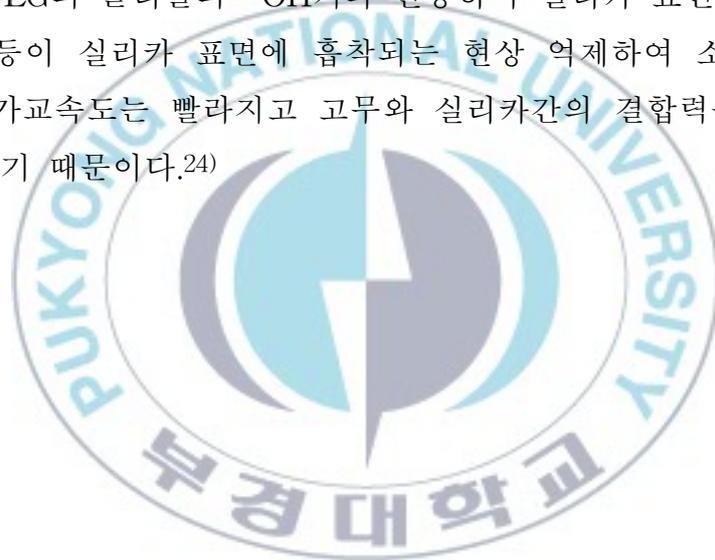


Figure 11. Mooney viscosity as a function of Si-69(A) and PEG(B) contents.

1.2 Rheometer

실란 커플링제 함량에 따른 가교밀도 차이는 최대 토크와 최소 토크값의 차이를 나타내는 상대 가교밀도에 의해 측정결과를 Figure 12에 나타내었으며 실란 커플링제를 사용할 경우 사용하지 않을 때보다 가교밀도는 큰폭으로 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.

PEG 사용 전후를 비교해 보면 Figure 12 에서 보는 바와 같이 PEG 사용시 최대 토크값이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 배합시 실리카 표면에 존재하는 실라놀 그룹과 PEG의 글리콜의 -OH기와 반응하여 실리카 표면의 극성을 줄여줌에 따라 촉진제등이 실리카 표면에 흡착되는 현상 억제하여 소모되는 촉진제의 양이 감소하여 가교속도는 빨라지고 고무와 실리카간의 결합력을 증진하여 최대 토크값이 증가하기 때문이다.²⁴⁾



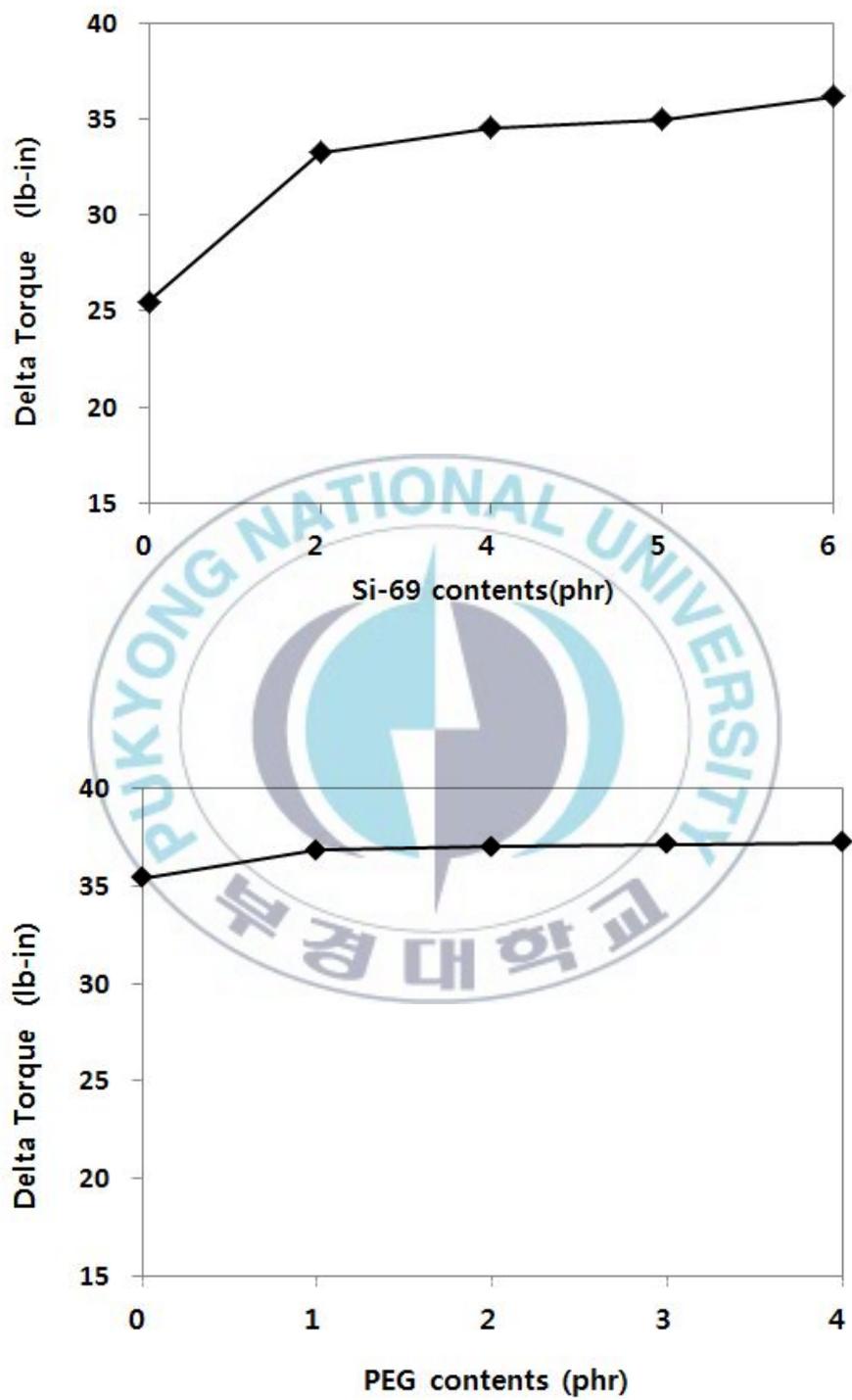


Figure 12. Delta torque as a function of Si-69 & PEG contents formulation.

2. 기계적 물성

2.1 실란 커플링제 함량별 평가 결과

실란커플링제의 사용에 따른 기계적 물성 평가 결과를 Table 6에 나타 내었다. 평가 항목은 경도, 300% Modulus, 인장강도, 신장율, 인열강도이며 노화조건은 125°C×24Hr 이다.

Figure 13에서는 각각의 물성항목을 Si-69 함량별로 그래프를 도식화하였다. 보는 바와 같이 실란 커플링제 사용전·후를 비교해보면 경도, 300% Modulus, 인장강도특성이 확연히 높아진것을 확인할 수있으며 반면 신장율은 낮아지는 경향을 볼수있다. 이는 Rheometer 평가결과 실란 함량이 증가할수록 상대가교밀도가 증가하였듯이 실리카와 고무간의 가교결합의 증가로 기계적 물성이 향상되기 때문이다. 실란 커플링제 함량별 평가결과 함량이 증가할수록 경도와 Modulus, 인장강도는 상승하는 경향을 보이고 4phr (실리카 대비 8%) 기점으로 인장강도는 하락하는 추세를 보였다. 실란 커플링제의 함량을 5phr 이상 사용할수록 인장강도 및 신장율의 하락폭이 커지고 내열특성은 떨어지는 경향을 보이는데 이는 가교반응 할 수 있는 황의 함량이 많아서이다.

Table 6 Physical property of compound formulation of different contents of Si-69

Item	T1	T2	T3	T4	T5	
Before Aging	Hardness*	62	65	66	67	67
	Modulus**	61	99	130	141	148
	Ts***	225	278	293	271	269
	Eb****	619	569	549	495	485
After Aging	Hardness*	65	66	69	70	72
	Modulus**	32	41	48	58	69
	Ts***	130	169	177	159	142
	Eb****	388	363	325	249	198

* Hardness : Shore A

** Modulus : Before aging : 300% Modulus (kgf/cm²)
After aging : 100% Modulus (kgf/cm²)

*** Ts : Tensile strength (kgf/cm²)

**** Eb : Elongation at break (%)

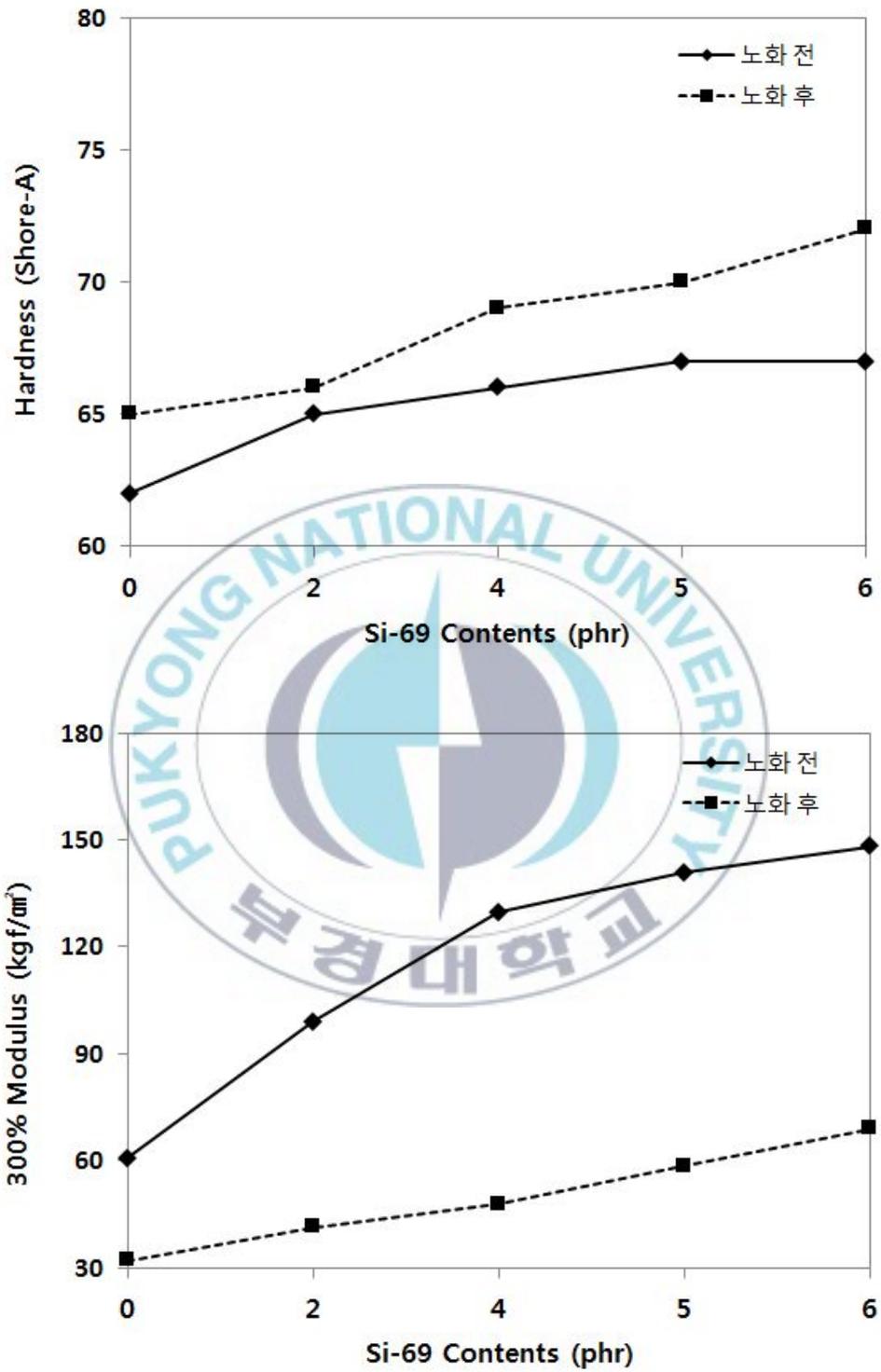


Figure 13. Physical property of unaged and aged as a function of Si-69 contents (~continued).

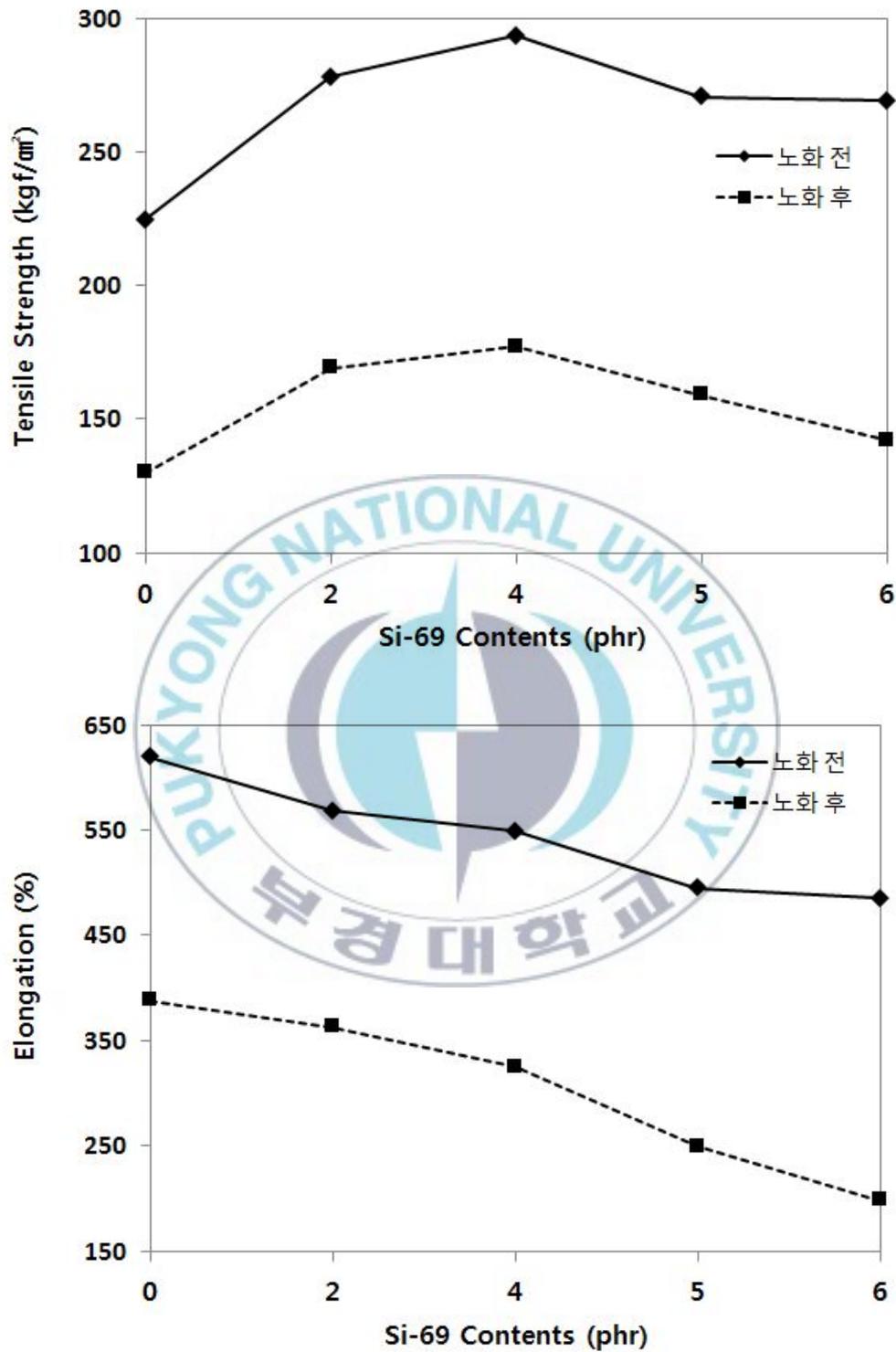


Figure 13. Physical property of unaged and aged as a function of Si-69 contents.

2.2 PEG 함량별 평가 결과

PEG 4000 투입함량에 따른 기계적 물성평가결과를 Table 7에 나타내었다. 평가결과는 동일하게 경도, 300% Modulus, 인장강도, 신장율, 인열강도를 평가하였으며 노화후 시험조건도 동일하게 125℃×24Hr 이다.

Figure 14 그래프에서 보여지는 경향처럼 PEG 사용 전·후를 비교해 보면 사용시 경도 및 Modulus, 인장강도등이 약간 증가하는 경향을 보이고, 2phr 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 이는 고무내의 실리카의 균일한 분산성과 실리카간의 응집력 약화 및 실리카와 고무간의 결합력 상승작용과 고무와의 결합력 증가로 가교밀도가 상승하지만, 2phr 이상에서는 가소제처럼 유연제로 역할, 물성 하락 및 내노화성은 저하되는 것으로 보인다.²⁵⁾



Table 7. Physical property of compound formulation of different contents of PEG4000

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

* Hardness : Shore A

** Modulus : Before aging : 300% Modulus (kgf/cm²)
After aging : 100% Modulus (kgf/cm²)

*** Ts : Tensile strength (kgf/cm²)

**** Eb : Elongation at break (%)

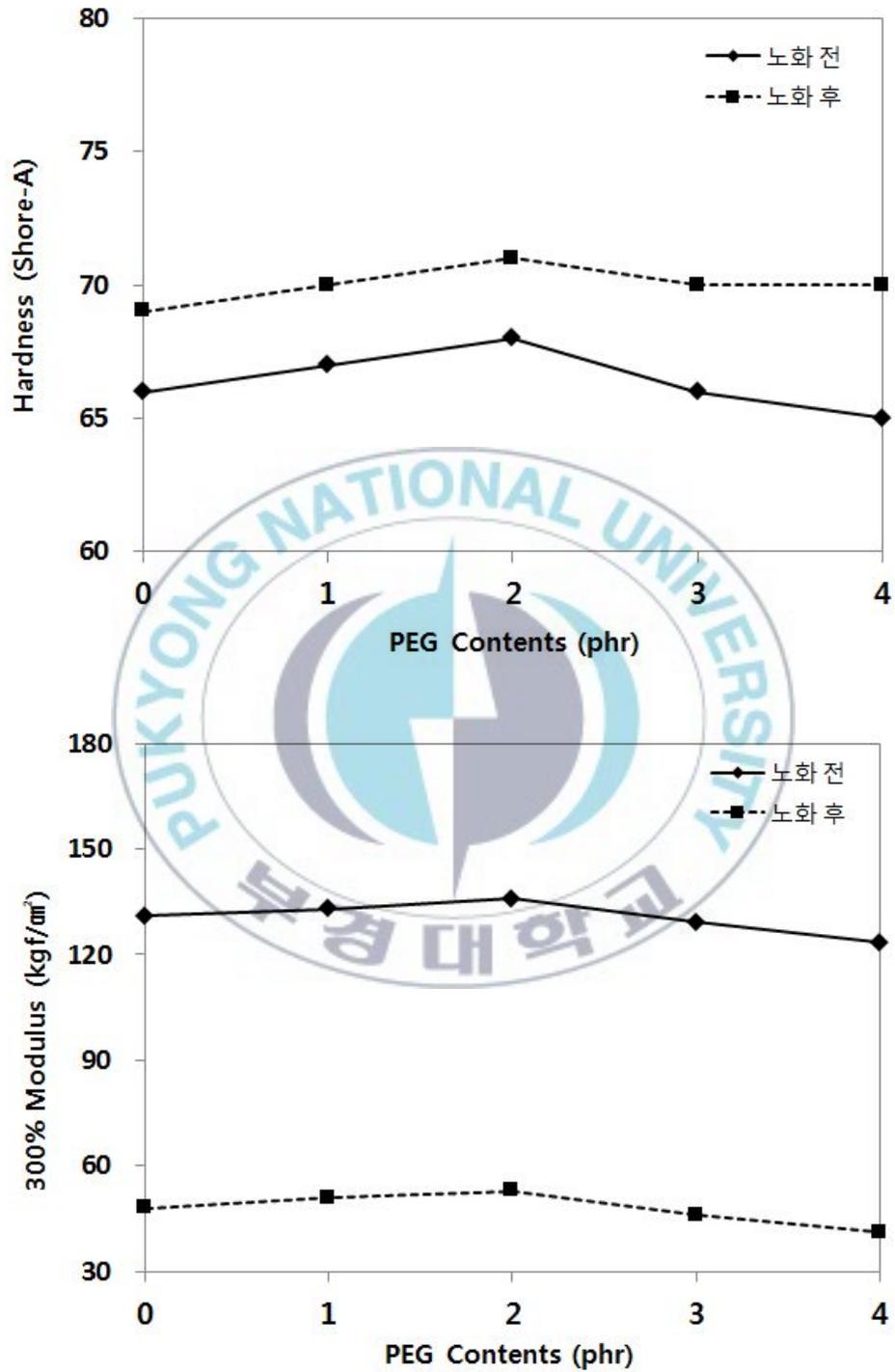


Figure 14. Physical property of unaged and aged as a function of PEG contents (~continued).

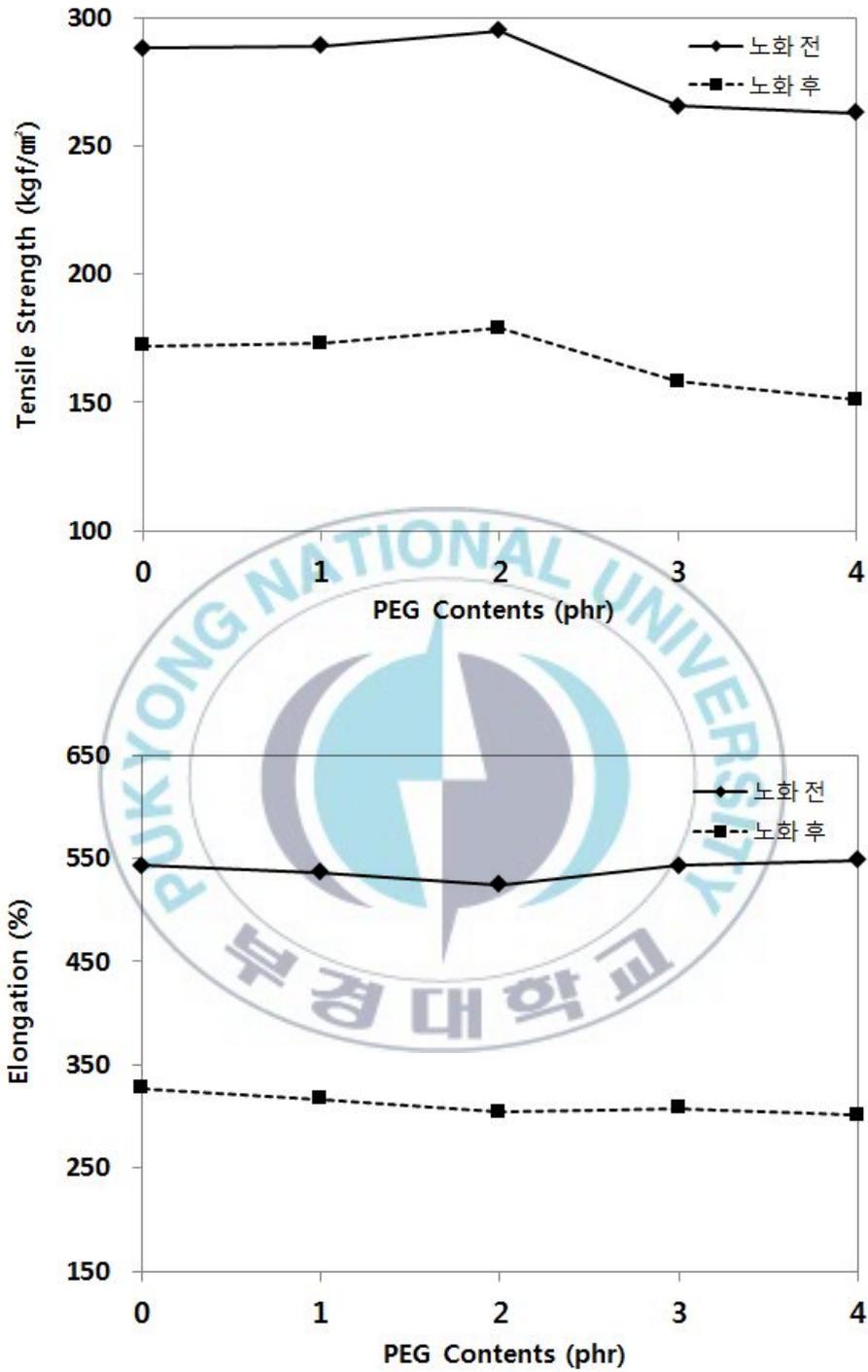


Figure 14. Physical property of unaged and aged as a function of PEG contents.

3. 마모 특성

마모특성에 대한 평가는 Akron Type과 NBS Type 마모시험기로 평가를 진행하였으며 실란커플링제 Si-69 함량에 따른 마모손실량과 PEG 4000 함량에 따른 마모손실량을 각각 Figure 15 및 16에 나타내었다.

실란 커플링제를 사용할 경우 사용하지 않을 경우보다 가교밀도가 상대적으로 높아졌기 때문에 마모손실량이 감소하는 경향을 보이다가 5phr 이상 즉 실리카 대비 10% 이상 투입량에서는 마모손실량이 유사한 결과를 보여 더 이상의 마모 개선효과는 미비하였다.

PEG 함량을 1phr 가한 경우 실리카의 균일한 분포 및 분산성 기여로 마모손실량이 감소하는 결과를 보였으며, 2phr 이상에서는 경도감소 및 유연제로서 작용하여 마모손실량이 증가하는 경향을 보였다.



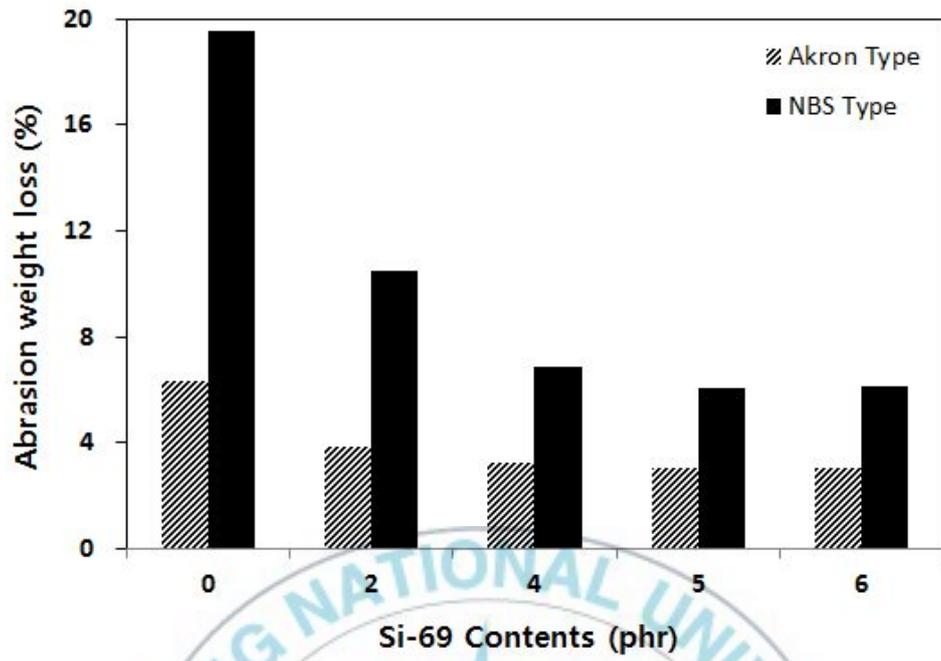


Figure 15. Abrasion weight loss as a function of Si-69 contents.

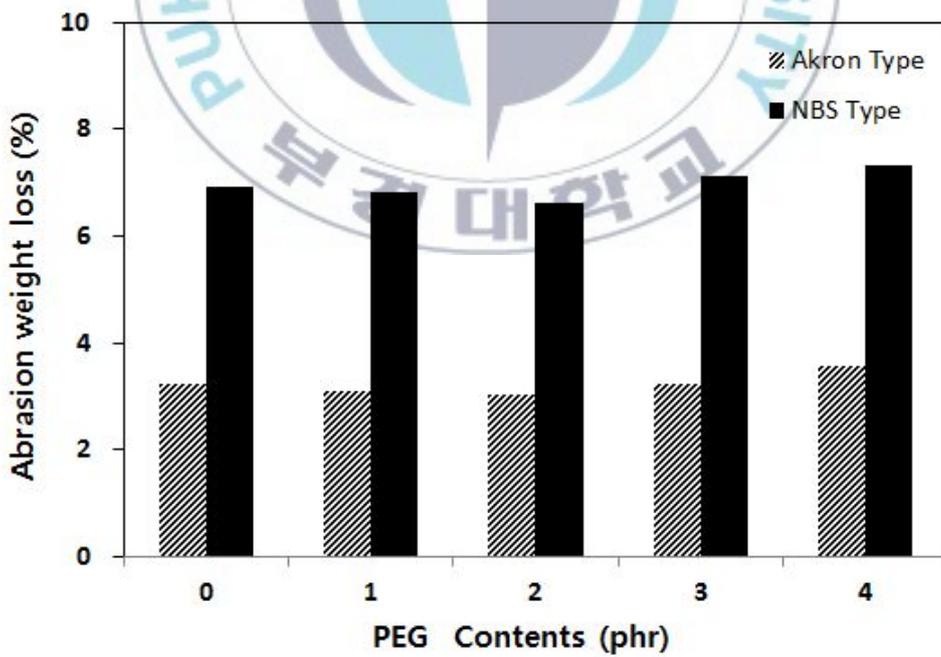


Figure 16. Abrasion weight loss as a function of PEG contents.

4. 발열특성

가황체의 진동피로에 따른 온도상승은 BF GoodRich사의 Flexometer를 이용하여 평가를 하였으며 oven 온도는 97℃에서 시작하여 25분간 행하였다.

일반적으로 고무는 동적운동시 변형된 에너지를 흡수하고, 흡수된 에너지를 열로 변환한다. 이러한 열 발생은 고무재료의 점탄성적 특성에 기인한 것으로, 발생된 열을 외부로 유출시키지 못하고 내부에 응축되어 피로파괴로 이어지게 된다. Si-69와 PEG 함량별 발열특성에 대한 결과는 Figure 17에 나타내었다.

실란커플링제의 사용 유무에 따른 발열특성은 확연한 차이를 보였으며 사용량이 증가할수록 대체적으로 발열특성은 낮아지는 경향을 보였다. 이는 실란 커플링제를 사용하지 않았을 경우 실리카와 필러간의 약한 결합력으로 발열성이 높고 실란 커플링제를 사용했을 경우 폴리머와 필러간의 Interaction 증가로 히스테리시스가 감소하였기 때문이다.²⁶⁾

기본적으로 실란커플링제를 4phr 포함한 PEG 함량 변화에 따른 발열특성 차이를 검토한 결과 PEG 함량이 2phr까지는 감소하는 경향을 보이다가 3phr 이상에서는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 PEG가 고무 사슬간의 강한 결합력을 부여해주고 열이력을 감소하여 열축적을 억제하는 것으로 판단되며 3phr 이상에서는 실리카-폴리머간의 결합력 감소로 히스테리시스가 증가하는 것으로 판단된다.

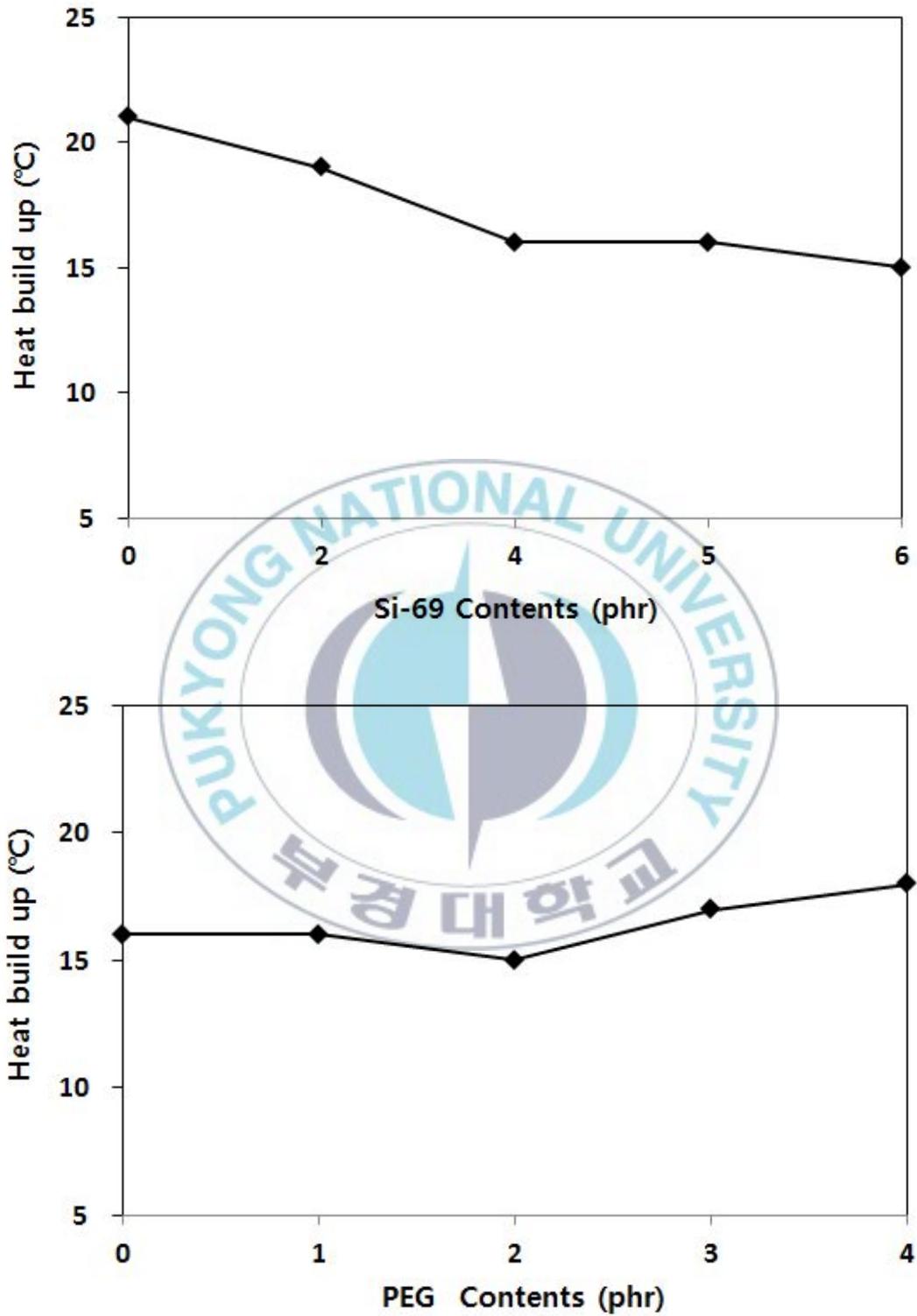


Figure 17. Heat build up as a function of Si-69 & PEG contents.

5. 반발탄성

고무에 있어서 순간적으로 고무제품이 변형이 된 다음 재빠르게 원래 형태로 돌아가는 능력을 반발탄성(rebound resilience)이라 한다. 회복 정도를 말하는 압축 줄음류과는 다른 고무의 회복 속도를 말한다. 고무가 변형을 할 때는 에너지가 가해지게 되고 에너지 일부는 고무의 모습으로 복원되어도 회복되지 못한다. 회복되지 못한 에너지 일부는 고무내에서 열의 형태로 사라진다. 변형이 발생 할 때 가해진 초기 에너지 대비 회복에너지의 비율을 그 재료의 탄성이라고하고 대부분의 고무에서의 반발탄성은 온도에 따라 매우 다른 특성을 보인다.

Figure 18에 실란커플링제의 함량과 PEG 함량에 따른 반발탄성의 특성을 나타내었다. 실란커플링제 함량이 증가할수록 반발탄성 수치도 높게 나타났다. 이는 발열특성과 동일한 영향으로 필러와 폴리머간의 결합력 증가로 내부 열에너지 손실은 감소하고 반면 탄성이 증가하였기 때문이다.

PEG 사용에 따른 반발탄성의 변화량은 미비하였다. PEG 함량이 3phr 까지는 거의 일정한 값을 유지하다가 4phr에서는 감소하는 경향을 보였다.

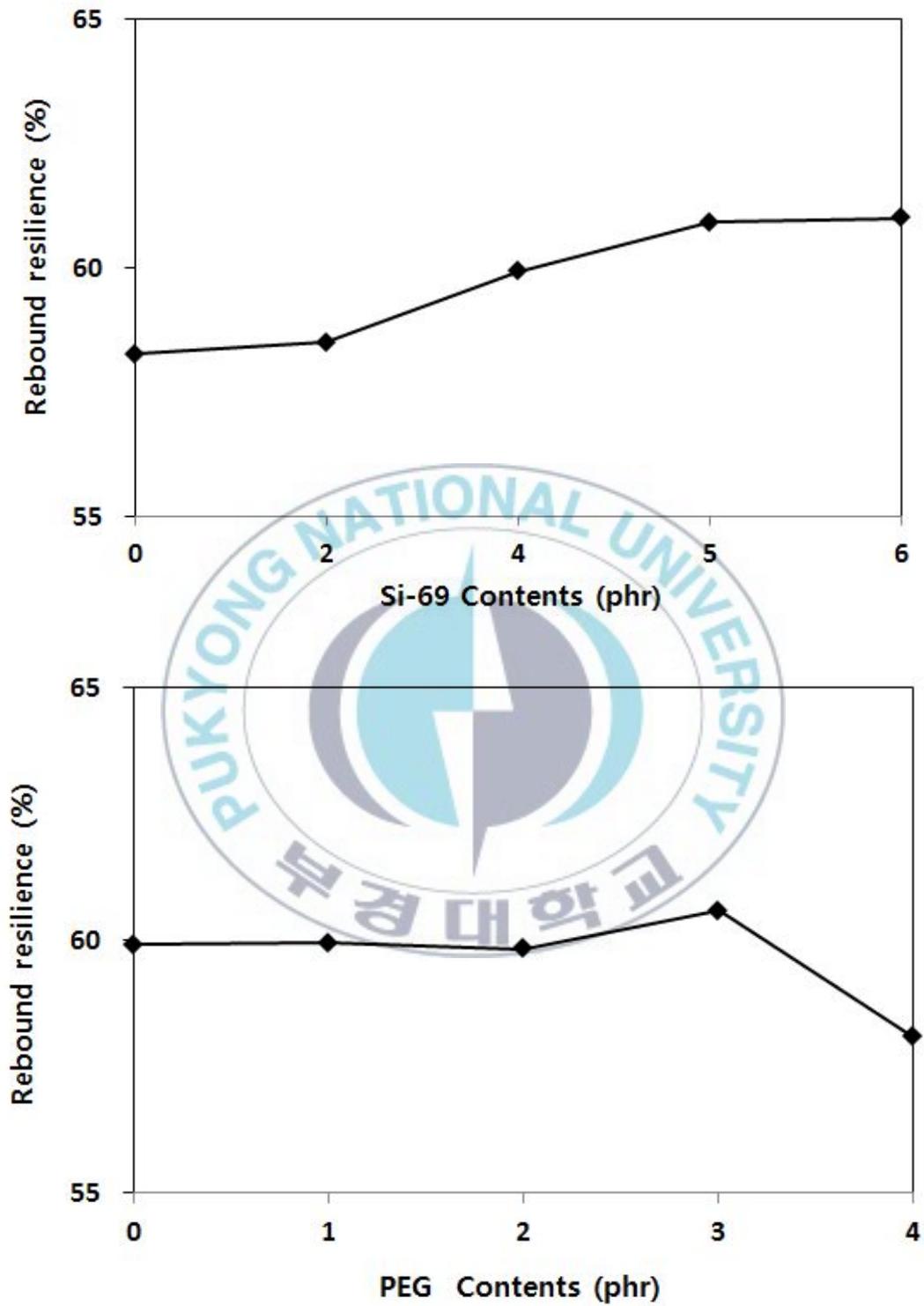


Figure 18. Rebound resilience as a function of Si-69 & PEG

6 동적 점탄성 특성

Figure 19은 DMTS에서 실란커플링제와 PEG의 사용에따른 저장탄성 Storage Modulus(E')와 $\tan\delta$ 의 그래프를 나타냈다.

고무의 점탄성 특성인 $\tan\delta(=E''/E')$ 은 저온 특성, 마모, 회전 저항, 제동 특성 등의 타이어의 매우 주요한 특성들과 밀접한 관계를 가지고 있다. Tg는 고무의 마모 특성과 밀접한 상관관계가 있으며, $\tan\delta$ 는 에너지 손실을 나타내는 factor로 값이 높을수록 에너지 손실이 적음을 나타낸다. 보통 60°C $\tan\delta$ 는 주행 중 에너지 손실(rolling resistance)을 나타내며 이는 그 값이 적을수록 에너지 손실이 적어 연비특성이 뛰어난을 뜻한다. 반면 0°C $\tan\delta$ 의 경우 젖은 노면상태에서의 제동을 대변하며, 제동 시에는 에너지 손실을 크게 해 주행 중 자동차의 운동에너지를 빨리 없애야 하므로 이 값이 클 수록 제동 성능이 뛰어난을 나타낸다. 일반적으로 실리카를 사용하면 carbon black을 사용할때보다 60°C $\tan\delta$ 는 낮고 0°C $\tan\delta$ 는 높아져 연비특성과 젖은 노면에서의 제동 특성이 우수해지고 실리카 분산이 잘될 수록 에너지 손실은 감소하는 경향을 보인다.

실리카는 친수성으로 친유성인 polymer와 상용성이 떨어져 실리카를 filler로 사용시 상용성을 높이기 위해 coupling agent를 사용하고, 분산성 향상을 위해 활성제를 사용하기도 한다.

실란커플링제와 활성제의 함량별 $\tan\delta$ 값을 Figure 20~22에 나타내었다. 실란커플링제 함량이 증가할수록 0°C에서의 $\tan\delta$ 값은 증가하며, 60°C에서의 $\tan\delta$ 는 감소하는 경향을 보인다. 이는 실리카-실란커플링제-폴리머 사이에 화학 결합을 형성시킬 수 있으며 이는 폴리머와 물리적 결합을 하는 카본블랙과 달리 필러와 폴리머 사이의 발열 Point를 줄일 수 있으므로 에너지 손실이 줄어들게 되는 것이다. 5phr 기점으로 하여 $\tan\delta$ 값의 변곡점을 보였다. 활성제 PEG 함량도 증가할수록 0°C에서의 $\tan\delta$ 는 약간 증가하고, 60°C에서의 $\tan\delta$ 는 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 실리카 분산성 향상에 따른 결과로 판단되며 2phr 이상에서는 더 이상의 상승효과는 보이지 않았다.

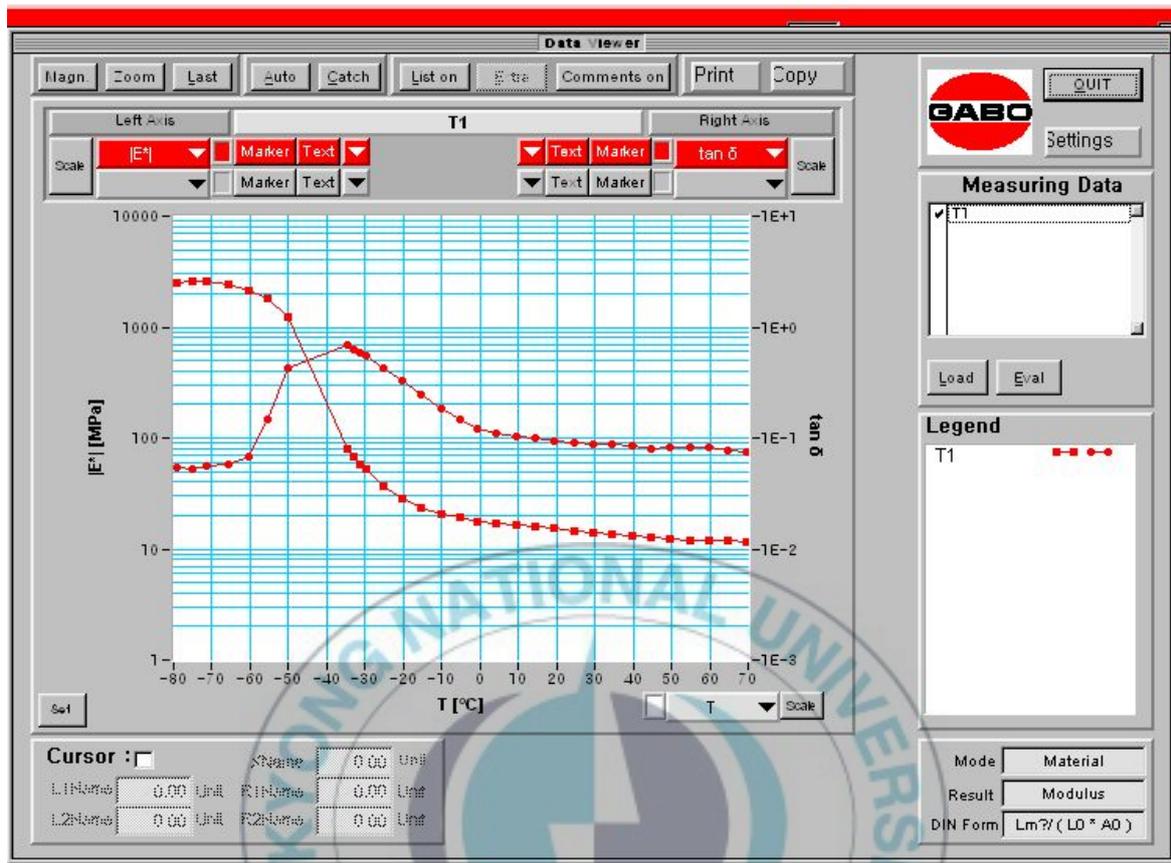


Figure 19. Storage modulus and $\tan\delta$ as a function of Si-69 & PEG contents.

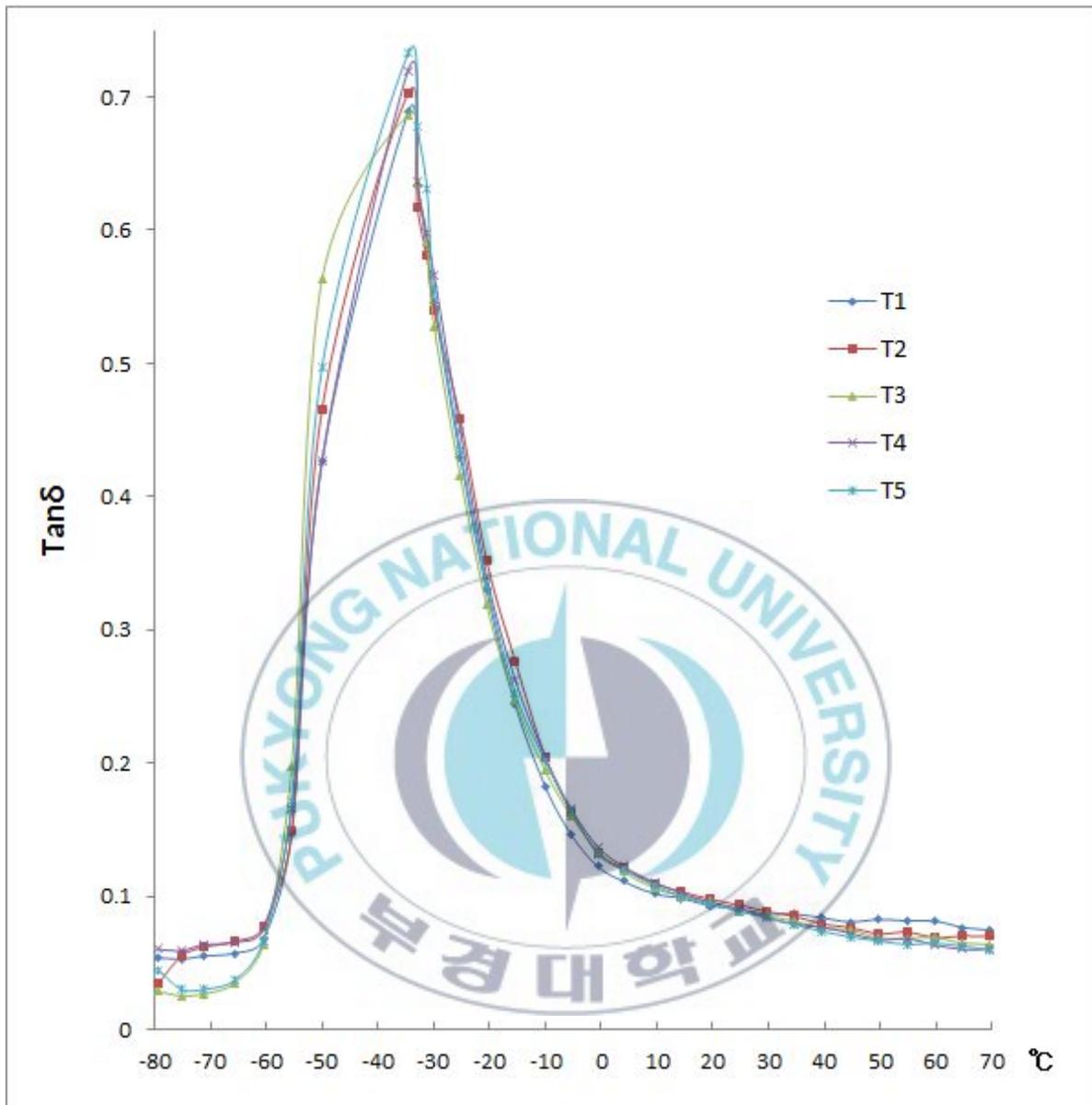


Figure 20. $\tan\delta$ as a function of Si-69 contents.

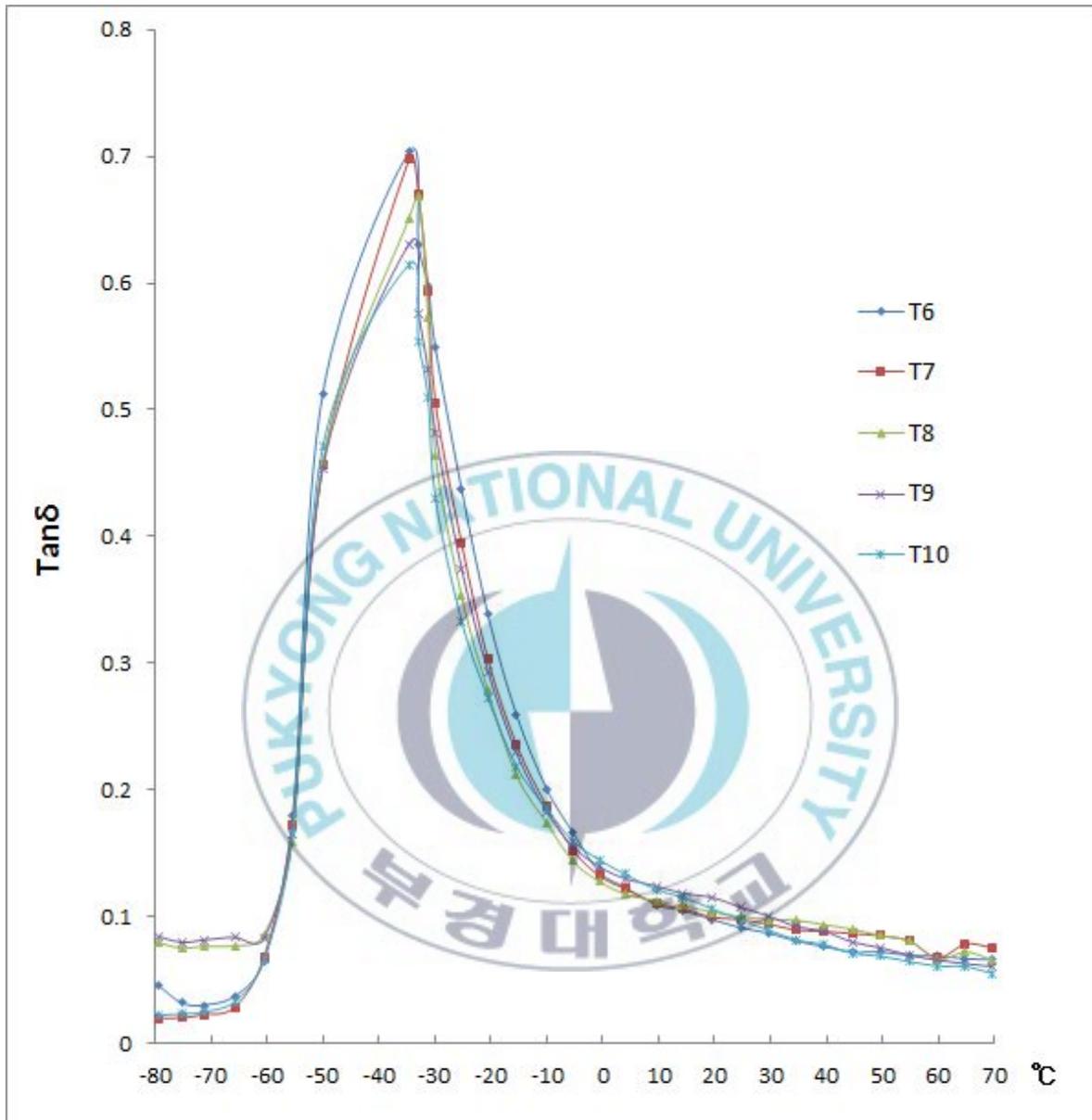


Figure 21. $\tan\delta$ as a function of PEG contents.

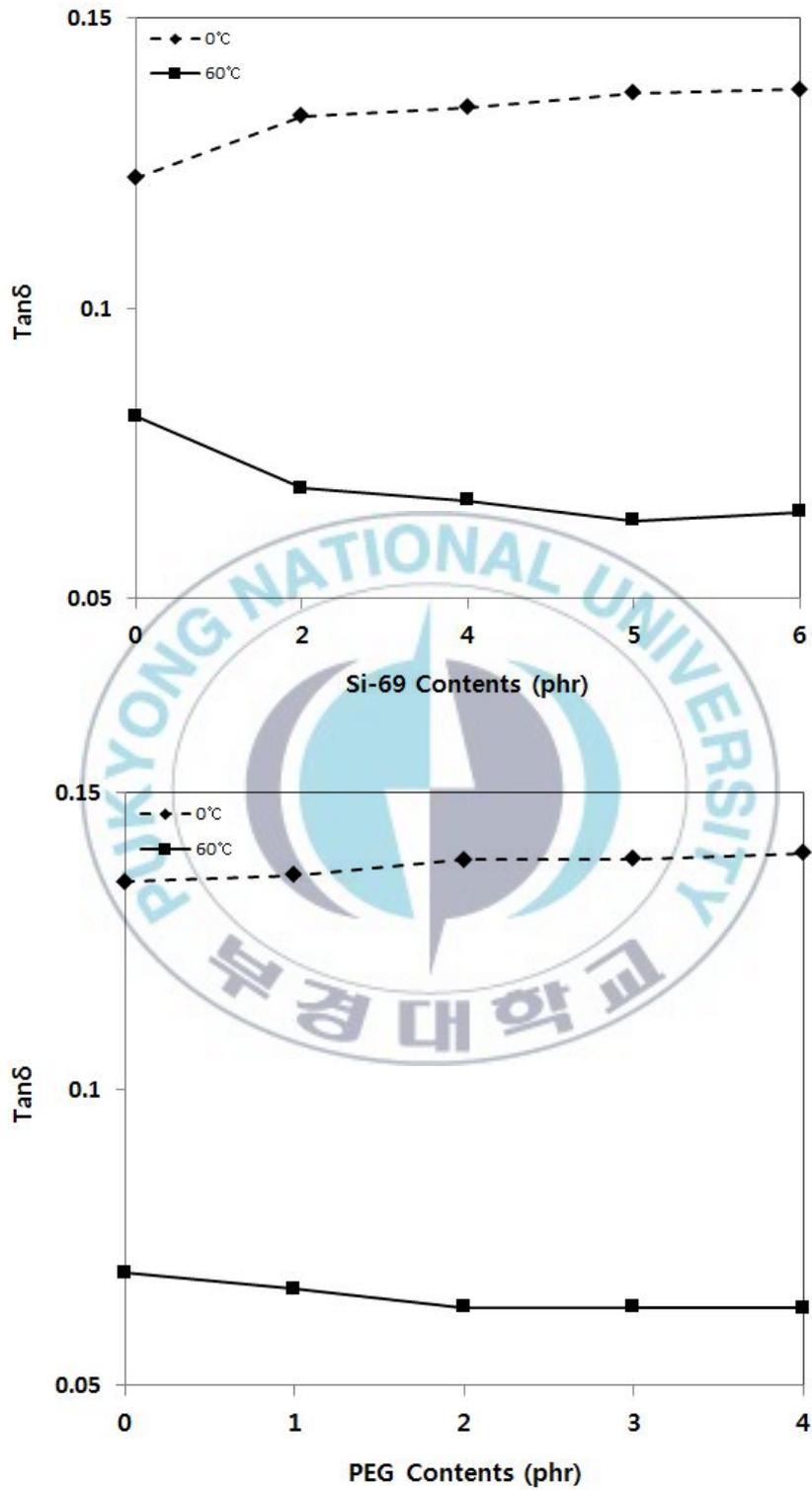


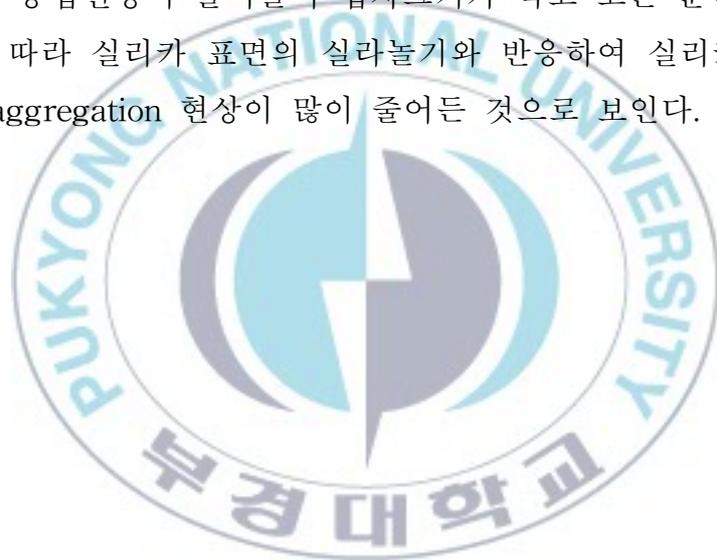
Figure 22. $\text{Tan}\delta$ as a function of Si-69 & PEG contents at 0°C & 60°C.

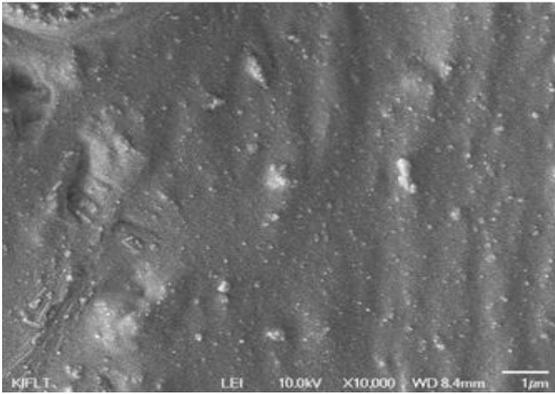
7. Morphology 관찰

실리카 입자의 고무 매트릭스 내의 분산성은 주사 전자 현미경 SEM(Scanning Electron Microscope)를 이용하여 시편절단면의 10,000배 확대하여 관찰하였다.

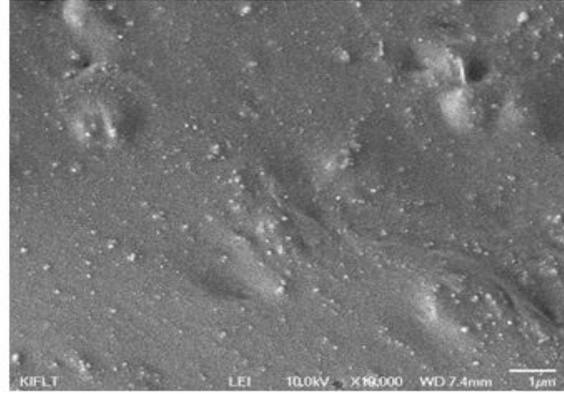
평가는 JEOL社 JSM 6701F 장비로 측정하였으며 실란커플링제 함량에 따른 분산성 평가결과는 Figure 23에, PEG 함량 결과는 Figure 24에 나타내었다.

실란 함량에 따른 분산성 평가 결과는 사용전이나 사용후 모두 국부적으로 응집된 실리카 표면을 관찰할 수 있었으며 함량에 따른 분산성 차이는 큰 변화가 없었다. 반면 PEG 함량에 따른 실리카의 분산성은 실란 함량에 따른 평가결과와는 차이를 보였다. 사용 전후 뚜렷한 분산성 향상 효과를 보였고 함량이 증가할수록 실리카의 미세한 응집현상이 줄어들어 입자크기가 작고 고른 분산성을 보였다. 이는 PEG 투입에 따라 실리카 표면의 실라놀기와 반응하여 실리카 표면의 반응성이 억제되어 Reaggregation 현상이 많이 줄어든 것으로 보인다.

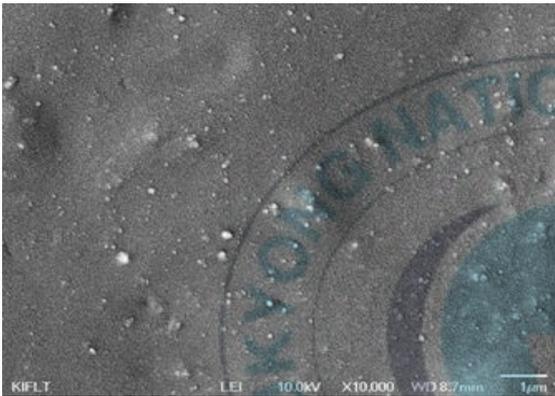




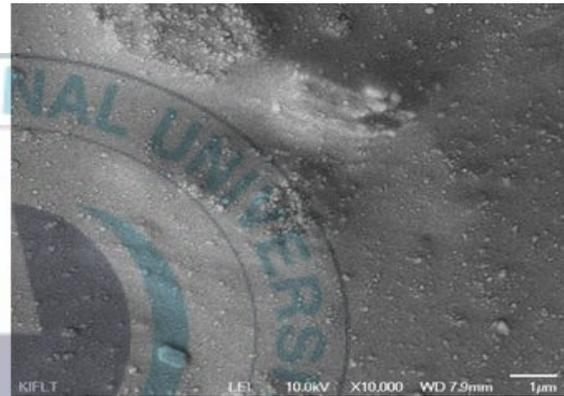
(a)



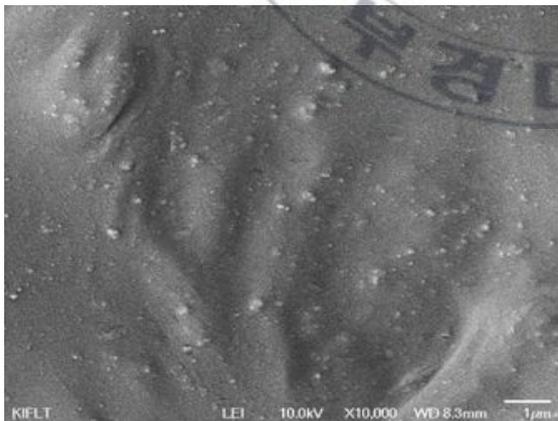
(b)



(c)

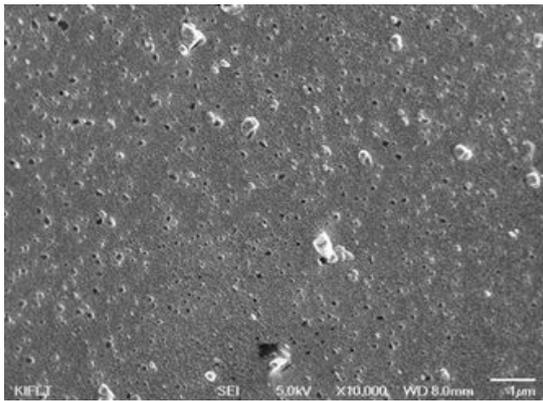


(d)

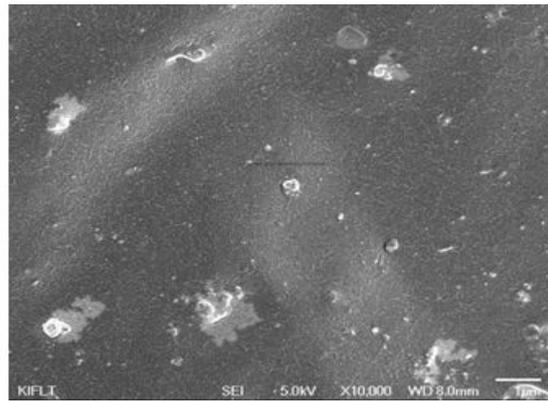


(e)

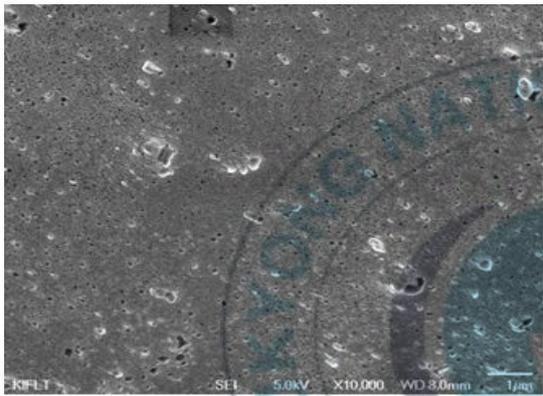
Figure 23. Dispersion of silica filled compounds with various contents of Si-69.
(a) 0phr, (b) 2phr, (c) 4phr, (d) 5phr, (e) 6phr



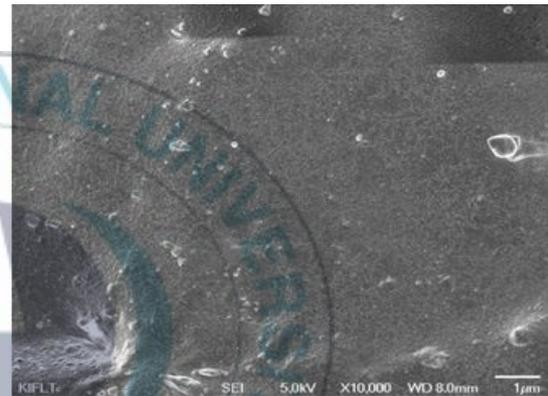
(a)



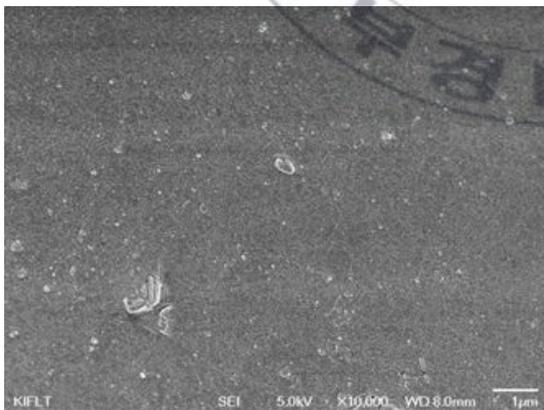
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 24. Dispersion of silica filled compounds with various contents of PEG.
(a) 0phr, (b) 1phr, (c) 2phr, (d) 3phr, (e) 4phr

V. 결론

천연고무 베이스의 실리카 배합물의 물성에 영향을 주는 첨가제인 실란커플링제와 활성화제의 상관관계를 규명하기 위해 가교특성, 기계적 물성, 동적 점탄성, 분산성등을 조사 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

실란커플링제를 사용함으로써 가교밀도는 큰 폭으로 증가하는 경향을 보이고 이로 인해 기계적 물성인 인장강도와 300% Modulus, 내마모특성이 향상되는 결과를 보였다. 그리고 동특성 시험결과 발열특성이 낮아지는 경향을 보였다. 이는 실리카-실란커플링제-폴리머간의 화학적 결합으로 인해 결합력을 높이고, 폴리머와 실리카 간의 Interaction 증가로 히스테리시스는 감소하였기 때문으로 판단된다.

실란커플링제를 사용함으로써 0℃에서의 $\tan\delta$ 값은 증가하고 60℃에서의 $\tan\delta$ 는 감소한 결과 Wet grip, Rolling resistance 향상에 큰 영향을 미쳤다. 특히 실리카 50phr 적용시 10%인 실란커플링제 5phr에서 가장 낮은 60℃에서의 $\tan\delta$ 값을 보였다.

실란커플링제 함량별 0~6phr 평가 결과 4, 5phr에서 가장 양호한 마모특성과 Heat build up, $\tan\delta$ 값을 보였으며 5phr 이상에서는 더 이상의 물성향상에 영향을 미치지 않는다고 판단되며, 실란커플링제의 적정 함량비는 8~10% 수준으로 판단된다.

활성제 PEG 4000의 사용 유무에 따른 평가결과 실란커플링제 사용에 따른 물성 변화량에 비해 적은 상승효과를 보이지만, 실리카 응집을 저하함으로써 무우니점도 하락과 가교밀도 상승 및 실리카 분산성 향상 되는 효과를 보였다. 투입 함량이 2phr까지는 인장강도와 300% Modulus가 향상되는 반면 3phr이상 사용시 유연제로 작용하여 물성이 하락하는 경향을 보였다. 동적 점탄성 평가결과 2phr까지는 분산성 향상효과로 0℃에서의 $\tan\delta$ 는 높이고 60℃에서의 $\tan\delta$ 는 낮추어 Wet grip, Rolling resistance 향상 효과가 입증되었지만, 그 이상의 함량에서는 효과는 미비하였다.

참 고 문 헌

- 1) Proposal for a "DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on labelling of tyres with respect to fuel efficiency and other essential parameters" {SEC(2008)2860} Brussels, 13.11.2008 COM(2008) 779 final 2008/0221 (COD) (2008)
- 2) J. T Byers, Proc. int. Tire Exhibition And Conf., Paper #2A (1996)
- 3) S. Wolff and M. J, Wang, T. Zhang, F. Zhang, and X. Fu, Rubber Chem. Technology., 67, 693 (1994)
- 4) Norman Hewitt, Compounding Precipitated Silica in Elastomers 4, 7 (2007)
- 5) 최성신, "POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY" Vol. 13, No 3 (2002)
- 6) Raymond E. Carraher, Polymer Chemistry 2nd., p431 (1998)
- 7) T. A. Okel and W. H Waddell, Rubber Plastics News, 23, 19 (1994)
- 8) Norman Hewitt, Compounding Precipitated Silica in Elastomers, 2 (2007)
- 9) EVONIK carbon black korea tech center, RUBBER Reinforcement, 10 (2007)
- 10) J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon Black, Physics, Chemistry, and Elastomer Reinforcement", Marcel Dekker, New York (1976)
- 11) 한승철, 최석주, 한민현, "실리카 고무 배합 기술", 고무기술, 2, 100 (2001).
- 12) Norman Hewitt, Compounding Precipitated Silica in Elastomers 245, 264 (2007)
- 13) PPG Industries, Inc., Hi-Sil Bulletin, No. 41, Jan (1971).
- 14) J. T. Byers, Proc. Int. Tire Exhibition And Conf., Paper #2A (1996)

- 15) G. Ultsch, W. Goyert, and H. Ehrend, *Kautsch, Gummi*, 14, 76 (1961)
- 16) 박성수, “실리카와 첨가제가 천연고무 배합물의 물성에 미치는 영향”, 79, 전남대학교, 박사학위 논문 (2000)
- 17~19) W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, Munich Vienne, New York (1989)
- 20) J. T. Byers, *Proc. Int. Tire Exhibition And Conf.*, Paper #2A (1996)
- 21) 박상봉, “고무가공 및 가황특성 연구”, 월간 프레스 기술, 69 (2003)
- 22) A. N. Gent and R. H. Tobias, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 2051 (1982)
- 23) D. Dunnom, *Rubber Age*, 100, 49 (1968)
- 24) D. C. H. Brown and J. Thompson, *Aust. Plast. Rubber J.*, 25, 36 (1974)
- 25) 박성수, “실리카와 첨가제가 천연고무 배합물의 물성에 미치는 영향”, 87, 전남대학교, 박사학위 논문, (2000)
- 26) D. Rivin, *Rubber Chem. Technol.*, 36, 729 (1963)