



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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

타이어 트레드용 고무조성물에 있어서
카르복실화 스타이렌부타디엔 라텍스가
실리카분산과 동적특성에 미치는 영향

2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

최 유 석

공 학 석 사 학 위 논 문

타이어 트레드용 고무조성물에 있어서
카르복실화 스타이렌부타디엔 라텍스가
실리카분산과 동적특성에 미치는 영향

지도교수 박 찬 영

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

최 유 석

최유석의 공학석사 학위논문을 인준함.

2012년 2월 22일



Contents

Contents.....	i
List of Table.....	iii
List of Figure.....	iv
Abstract.....	v
I. 서론.....	1
II. 실험.....	4
2-1. 실험 재료.....	4
2-1-1. 고무.....	4
2-1-2. 보강제.....	4
2-1-3. 첨가제.....	4
2-1-4. 가교제 및 가교 촉진제.....	4
2-2. 실험 장치.....	6
2-2-1. Kneader.....	6
2-2-2. Roll mill.....	6
2-2-3. Hot press machine.....	6
2-2-4. Oscillating disk rheometer(ODR).....	6
2-2-5. Mooney viscometer.....	6
2-2-6. Hardness Tester.....	6
2-2-7. Universal testing machine(UTM).....	7
2-2-8. Abrasion tester.....	7
2-2-9. Dynamic mechanical analysis.....	7
2-2-10. Field emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM).....	7
2-3. 시편 제조.....	8
2-4. 실험 방법.....	11
2-4-1. 무니 점도.....	11

2-4-2. 기계적 특성.....	11
2-4-2-1. 경도.....	11
2-4-2-2. 인장강도/인장응력/신장율.....	13
2-4-2-3. 인열강도.....	16
2-4-2-4. 내마모특성.....	18
2-3-3. 동적 특성.....	19
III. 결과 및 고찰.....	20
3-1. 무니 점도.....	20
3-2. Payne effect.....	23
3-3. 기계적 특성.....	26
3-3-1. 경도.....	26
3-3-2. 기계적 강도.....	29
3-3-3. 내마모특성.....	35
3-4. 동적 특성.....	39
3-5. 모폴로지.....	44
IV. 결론.....	46
참고 문헌.....	47



List of Table

Table 1. Characteristics of Carboxylated SBR Latex

Table 2. Experimental formulations (Amount; phr)

Table 3. Mooney viscosity of rubber compounds

Table 4. G_0' and $\Delta G'(G_0' - G_\infty')$ of rubber compounds

Table 5. Hardness of rubber compounds

Table 6. Mechanical properties of rubber compounds

Table 7. Abrasion resistance of rubber compounds

Table 8. $\tan \delta$ of rubber compounds at 0 °C and 60 °C.



List of Figure

Figure 1. Concept of interaction between Carboxylated SBR Latex and silica.

Figure 2. Procedure for preparation of compounds.

Figure 3. Shape of durometer type A hardness tester

Figure 4. Standards of Tensile strength specimen.

Figure 5. Shape of Tear strength specimen

Figure 6. Mooney viscosity of rubber compounds.

Figure 7. G' vs strain curves of rubber compounds.

Figure 8. Hardness of rubber compounds.

Figure 9. Tensile strength of rubber compounds.

Figure 10. 100% modulus of rubber compounds.

Figure 11. Tear strength of rubber compounds.

Figure 12. Elongation of rubber compounds.

Figure 13. NBS abrasion resistance of rubber compounds.

Figure 14. Akron abrasion resistance of rubber compounds.

Figure 15. $\tan \delta$ versus temperature curves of rubber compounds.

Figure 16. $\tan \delta$ of rubber compounds at 0 °C.

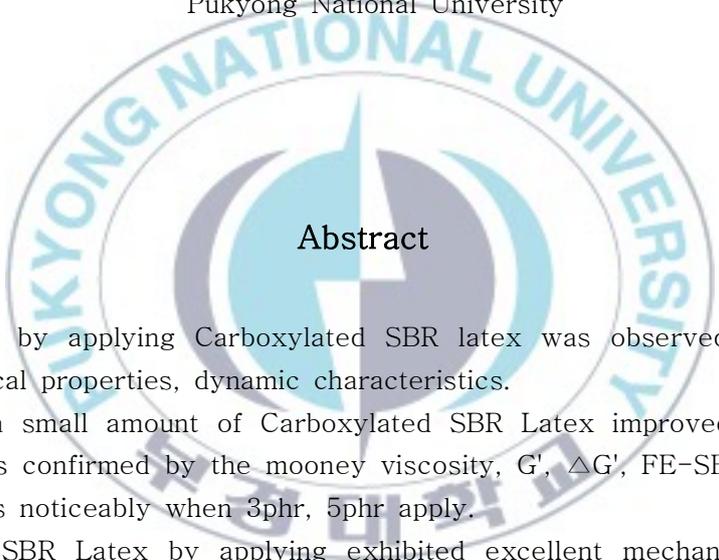
Figure 17. $\tan \delta$ of rubber compounds at 60°C.

Figure 18. FE-SEM images of compounds.

Effect of Carboxylated SBR Latex on silica dispersion and dynamic mechanical properties of rubber composition for tire tread

Yu Seok Choi

Department of Polymer, The Graduate School,
Pukyong National University



Abstract

In this study, by applying Carboxylated SBR latex was observed dispersion of silica, mechanical properties, dynamic characteristics.

By applying a small amount of Carboxylated SBR Latex improved dispersion of silica. This was confirmed by the mooney viscosity, G' , $\Delta G'$, FE-SEM observation. This effect was noticeably when 3phr, 5phr apply.

Carboxylated SBR Latex by applying exhibited excellent mechanical properties. This was confirmed by the hardness and mechanical strength, abrasion resistance.

3phr and 5phr Carboxylated SBR Latex by applying exhibited excellent dynamic characteristics. This was confirmed by the high $\tan\delta$ values at 0°C and low $\tan\delta$ values at 60°C .

Therefore 3~5phr Carboxylated SBR latex reduced filler-filler interaction of silica. And were able to improve dispersion of silica, mechanical properties, dynamic characteristics.

I. 서론

합성고무에는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무(BR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 니트릴 고무(NBR), 폴리클로로프렌(CR), 실리콘 고무, 아크릴레이트 고무 등이 있으며, 이 중에서 SBR이 합성고무 소비량의 40% 정도를 차지하여 규모가 가장 크다. SBR은 주로 타이어 트레드에 많이 사용되는데, 이는 내마모성을 유지하면서 젖은 노면과 일반 노면에서 우수한 제동 특성을 가지기 때문이다. BR은 독자적으로 사용되지 않고 천연고무 또는 합성 고무와 블렌드 되어 사용되는데, 타이어 트레드, 사이드 월 등에 이용되며 우수한 반발탄성, 마모 저항특성과 내균열성을 나타낸다.¹

최근 고유가와 지구 온난화의 영향으로 전 세계적으로 환경규제 정책이 강화되고 있다. 유럽의 타이어시장의 경우 2012년부터 CO₂ 배출 및 회전저항에 대한 규제와 관련하여 성능에 따른 labeling을 의무화하는 법안이 최근에 통과되어 환경보호 차원뿐만 아니라 기술 차별화에 의한 보이지 않는 무역 시장 보호정책과 맞물려 있으며 각국에서는 그 규제를 더욱 강화시키고 있다. 따라서 차량의 연비효율성을 향상시키기 위해서는 자동차 연료소비의 15% 이상을 차지하는 타이어의 회전 저항(rolling resistance) 저감이 요구되며, 이와 함께 회전 저항(rolling resistance)과 trade off 관계에 있는 젖은 노면 제동성(wet traction)에 대한 규제를 추가하여 연비개선에 따른 타이어의 타 기능의 저하를 막으려는 요구가 이루어지고 있다.² 이에 회전 저항(rolling resistance), 젖은 노면 제동성(wet traction), 내마모성(abrasion resistance)을 동시에 향상시킬 수 있는 타이어 트레드 고무에 대한 연구가 필요하다.³

친환경 저 연비 타이어를 만들기 위해서 실리카를 카본블랙의 대체 보강제로 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔으며,⁴ 실제 실리카로 충전제의 일부를 대체한 경우 내 cutting/chipping 특성 및 인열저항 등이 현저히 좋아지며 발열, 회전 저항, 젖은 노면 제동성 및 내마모성 역시 개선되는 것으로

보고되고 있다.⁵⁻⁷ 따라서 향후 개발될 타이어의 경우 카본블랙을 보강제로 사용할 때 보다 연비 및 노면 접착력이 좋은 실리카 타이어로 대체함으로써 연료효율성 증대와 이산화탄소 배출억제를 도모할 수 있는 실리카 타이어가 타이어 시장을 주도하게 될 것이다.

그러나 실리카의 표면에는 silanol 또는 siloxane 등의 극성기가 상당량 존재하고 있어 실리카 자체의 수소결합에 의한 filler-filler interaction이 강하며, 친수성을 띄고 있는 실리카 입자와 소수성을 띄는 고무 매트릭스 사이에 낮은 상용성으로 인하여 충전제로써 실리카를 단독으로 사용하여 고무와 배합하면 좋은 물성을 기대하기 힘들다.

따라서 본 연구에서는 카본블랙과 실리카로 충전된 타이어 트레드 배합에서 Carboxylated SBR 라텍스의 극성기를 이용하여 실리카의 filler-filler interaction을 감소시켜 분산성을 개선시키고자 하였으며, 이를 통하여 기계적 특성 및 회전저항과 노면 제동성과 같은 동적특성에 미치는 영향을 고찰하였다. Figure 1에 Carboxylated SBR 라텍스와 실리카 사이의 상호작용을 나타내었다.

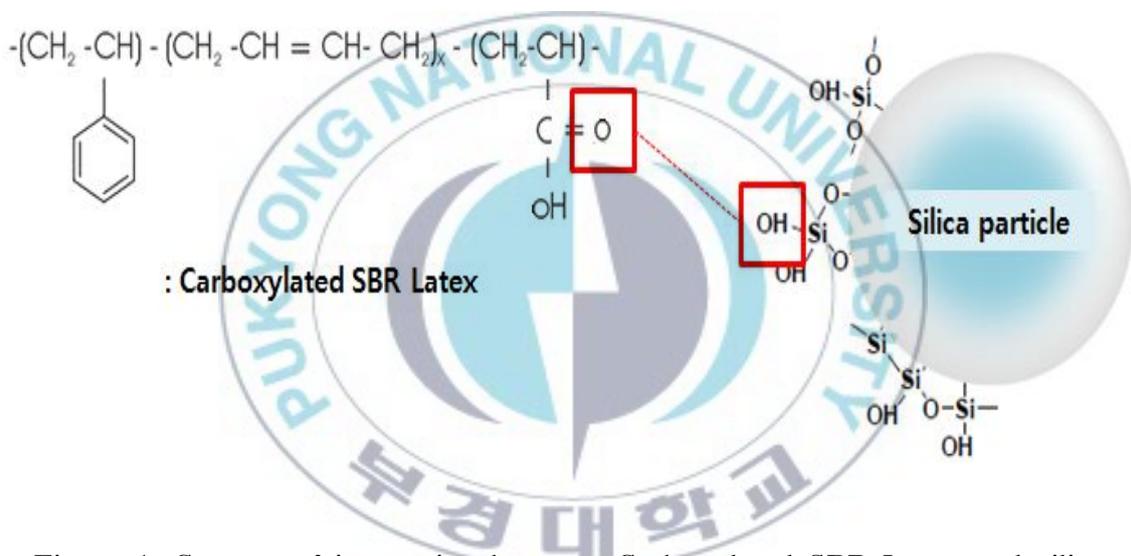


Figure 1. Concept of interaction between Carboxylated SBR Latex and silica.

II. 실험

2-1. 실험 재료

2-1-1. 고무

천연고무(SVR-3L), 부타디엔 고무(KBR 01), 스타이렌 부타디엔 고무(SBR 1502), Carboxylated SBR 라텍스(KSL 106)을 사용하였다. Table 1에 라텍스의 기본 특성을 나타내었다.

2-1-2. 보강제 (Fillers)

카본블랙과 입자경이 15~20nm이고 비표면적이 150~180m²/g(BET)인 실리카(Zeosil-175)를 사용하였다.

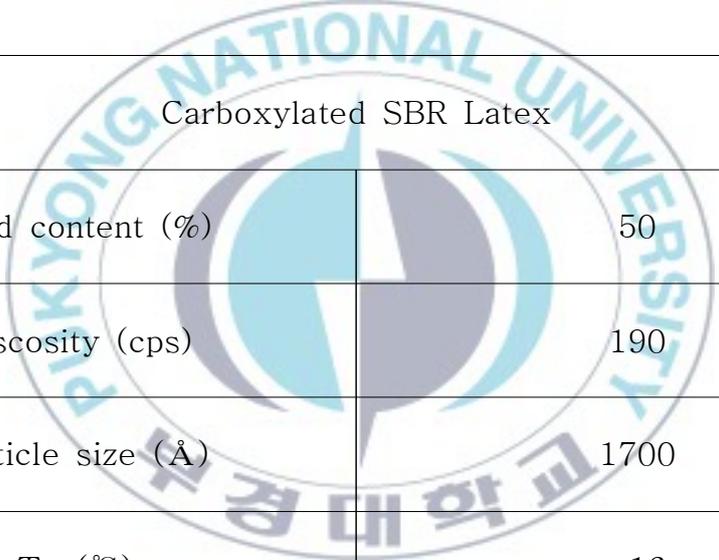
2-1-3. 첨가제 (Additives)

극성을 띠는 실리카와 비극성 고무 매트릭스간의 친화력을 부여하기 위하여 실란 커플링제인 bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfide(TESPT, Si-69)를 사용하였다. 기타 첨가제로 산화아연(ZnO), 스테아르산(stearic acid, CH₃(CH₂)₁₆COOH), 연화제(W-1500; white oil)를 사용하였다.

2-1-4. 가교제 및 가교촉진제

가교제로 유황(sulfur)을 사용하였고, 가교촉진제로 Tetramethyl thiuram monosulfide(TS), n-cyclohexylbenzole-2-sulfenamide(CZ)를 사용하였다.

Table 1. Characteristics of Carboxylated SBR Latex



Carboxylated SBR Latex	
Solid content (%)	50
Viscosity (cps)	190
Particle size (Å)	1700
Tg (°C)	-16

2-2. 실험 장치

2-2-1. Kneader

고무 compound를 제조하기 위해 일본 Moriyama사의 model DS1-5MHB-E dispersion mixer 밀폐형 니더를 사용하였다.

2-2-2. Roll mill

고무 compound를 제조하기 위해 한국 DAE JUNG사의 DJ M 10×25 open-roll mill을 사용하였다.

2-2-3. Hot press machine

고무 compound의 성형을 위해 한국 KUKDONG사의 SDL2 press를 사용하였다.

2-2-4. Oscillating disk rheometer(ODR)

고무 compound의 프레스 가공 시에 가공 토크(Torque) 값과 적정가황조건을 구하기 위하여 독일 Zwick사의 model 4308 ODR을 사용하여 가공중의 최소와 최대 토크 값과 t_{90} 및 t_{10} 을 측정하였다.

2-2-5. Mooney visco meter

고무 시험편의 점도 변화를 측정하기 위해 DAEYUNG ENGINEERING 사의 MOONEY VISCO METER(Model : DMC-200C)를 사용하였다.

2-2-6. Hardness tester

시험용 시편의 경도를 측정하기 위하여 ASKER LTD.의 경도계(Type A)를 사용하였다.

2-2-7. Universal testing machine(UTM)

제조된 시편의 기계적 물성을 측정하기 위하여 Instron LTD.의 UTM(Model : 3345)을 사용하였다.

2-2-8. Abrasion tester

고무 시험편의 내마모성을 측정하기 위해 일본 YAsuda Seiki LTD.의 N.B.S Abrasion tester(Model : 271N)와 AKRON'S rubber Abrasion tester를 사용하였다.

2-2-9. Dynamic mechanical analysis

고무 시험편의 동적 특성(storage modulus, loss modulus, tangent delta)을 측정하기 위해서 WorldDac™s의 Dynamic mechanical analysis(Model : TA-Q800)를 사용하였다.

2-2-10. Field emission scanning electron microscope(FE-SEM)

실리카의 분산 정도를 확인하기 위해 시편을 액체질소에 넣어 급속 냉각시킨 후 파단시켜 파단면을 측정하였고, JEOL사의 FE-SEM(Model : M-6701F)를 사용하였다.

2-3. 시편 제조

Compound는 Table 2의 formulation에 따라 제조하였다. 인터널 믹서에 고무를 투입 후 일정시간의 소련작업 후 첨가제, 충전제를 혼합하여 35rpm의 속도로 15분간 1차 교반하였다. 이때 충전제는 실리카와 라텍스를 미리 혼합한 실리카 케이크와 카본블랙을 각각 투입하였다. 제조한 마스터배치를 open roll mill에서 가교제를 투여하며 22rpm의 속도로 약 3분간 혼련하여 최종 마스터배치를 4~5mm두께의 sheet로 제조하였다. 최종 마스터배치의 일부를 ODR을 이용하여 160℃에서 적정가교시간을 측정한 후, 그에 따라 120kg/cm²압의 press를 이용하여 평탄 시험용 최종 시편을 제조하였다. Figure 2에 시편을 제조하는 공정을 간단하게 나타내었다.



Table 2. Experimental formulations (Amount; phr)

Materials	Ref.	CSL1	CSL2	CSL3	CSL4
NR			20		
BR			50		
SBR	30	27	25	23	20
C-SBR Latex (solid content)	-	6 (3)	10 (5)	14 (7)	20 (10)
Carbon black			35		
Silica			35		
Si-69			3		
Additives			10		
Accelerator			1.6		
Sulfur			2		

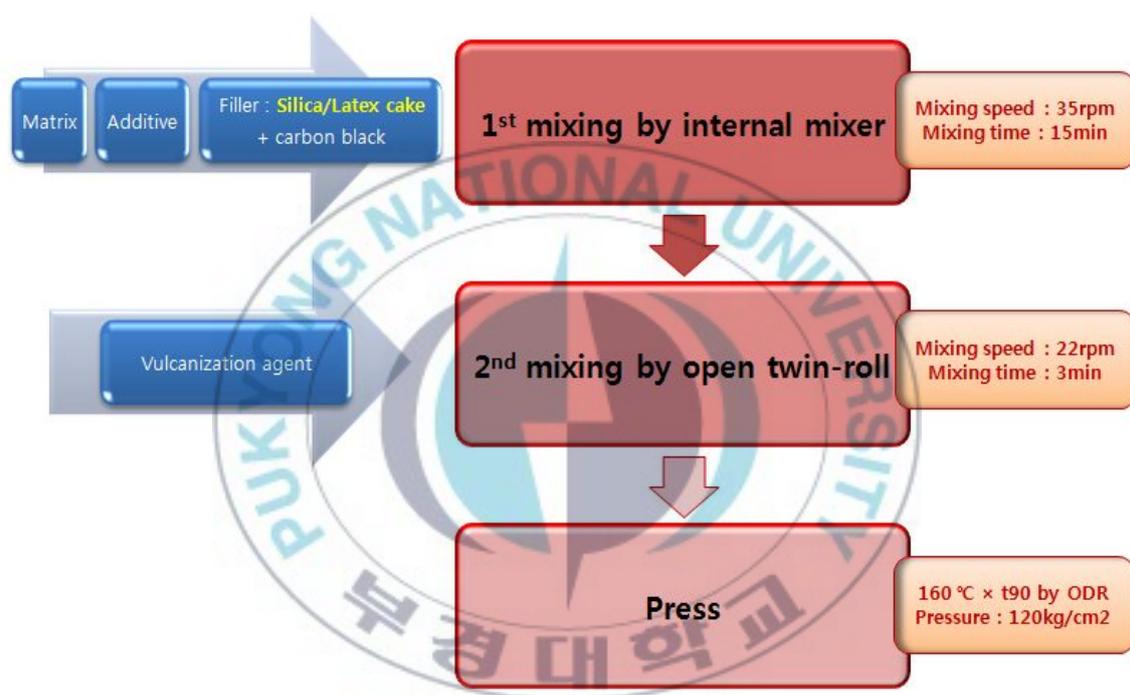


Figure 2. Procedure for preparation of compounds.

2-4. 실험 방법

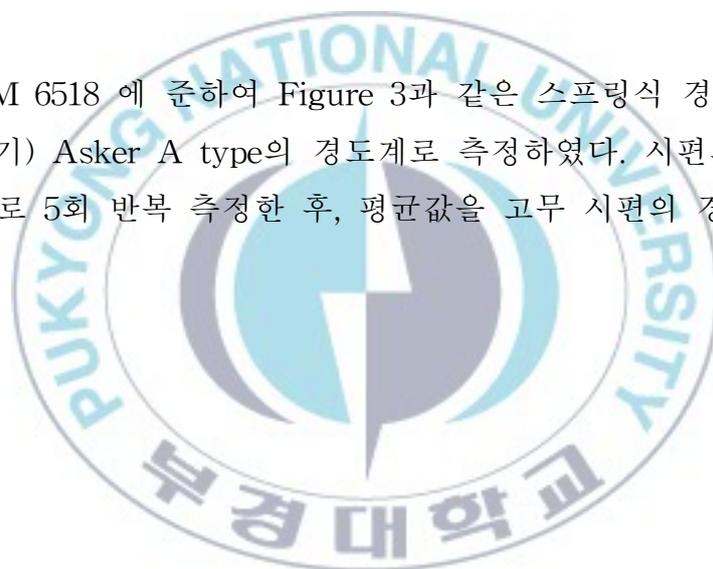
2-4-1. 무니 점도(Mooney Viscosity)

KS M ISO 289-1 규격에 준하여 $100\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 에서 4분간 ML(1+4)를 측정하였다.

2-4-2. 기계적 강도

2-4-2-1. 경도(Hardness)

경도는 KS M 6518 에 준하여 Figure 3과 같은 스프링식 경도 시험기(쇼어형 경도 시험기) Asker A type의 경도계로 측정하였다. 시편의 두께는 각각 12mm 이상으로 5회 반복 측정한 후, 평균값을 고무 시편의 경도로 하였다.



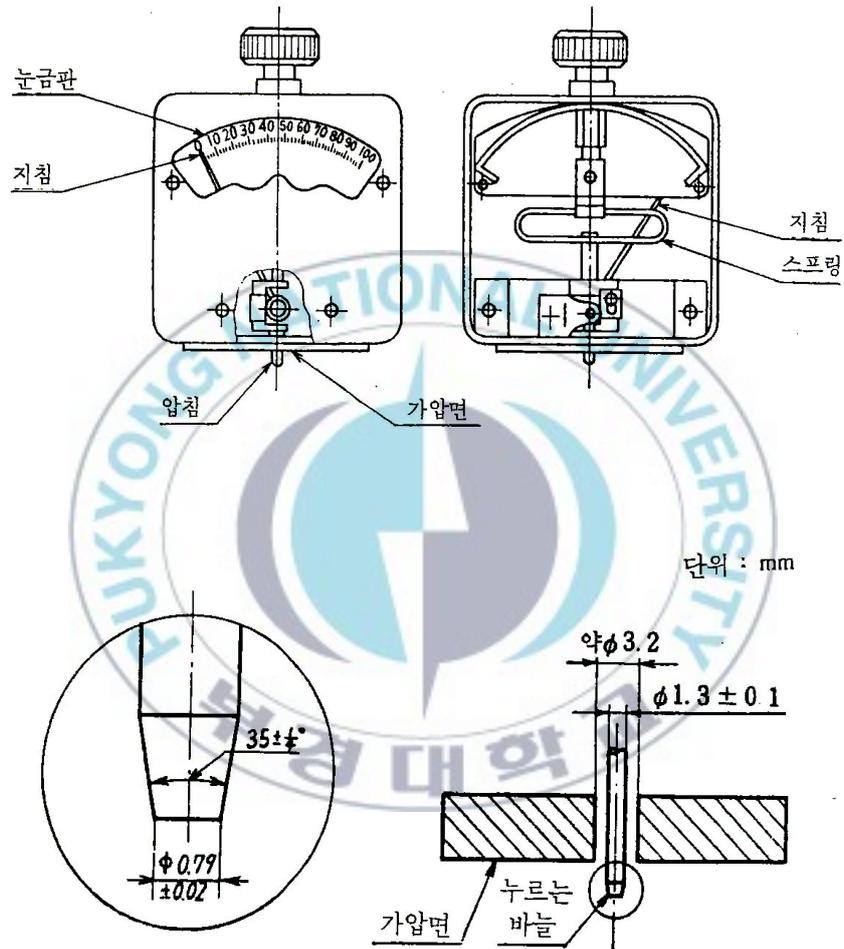


Figure 3. Shape of durometer type A hardness tester.

2-4-2-2. 인장강도 / 인장응력 / 신장율 (Tensile strength / Modulus / Elongation)

고무 시편을 KS M 6518에 준하여 3mm내외의 두께로 Figure 4와 같은 아령형 3호형 시험편을 제작하였다. UTM(Universal testing machine)을 사용해 인장강도, 100% modulus, 신장율을 측정하였고 시험편은 5개로 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 취하였다. 인장강도, 신장율 및 인장응력 계산은 다음과 같다.

가. 인장강도

$$T_B = \frac{F_B}{A} \quad (1)$$

T_B 는 인장강도[kgf/cm² {MPa}], F_B 는 최대 하중[kgf { N }], A 는 시험편의 단면적(cm²)이다.

나. 신장율

$$E_B = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (2)$$

E_B 는 신장율(%), L_0 는 표선 거리(mm), L_1 은 절단될 때의 표선 사이의 길이(mm)이다.

다. 인장응력

$$M_n = \frac{F_n}{A} \quad (3)$$

M_n 은 인장응력[kgf/cm² {MPa}], F_n 은 특정한 신장율(%)에서의 하중 [kgf

{N}], A는 시험편의 단면적(cm^2)이다.



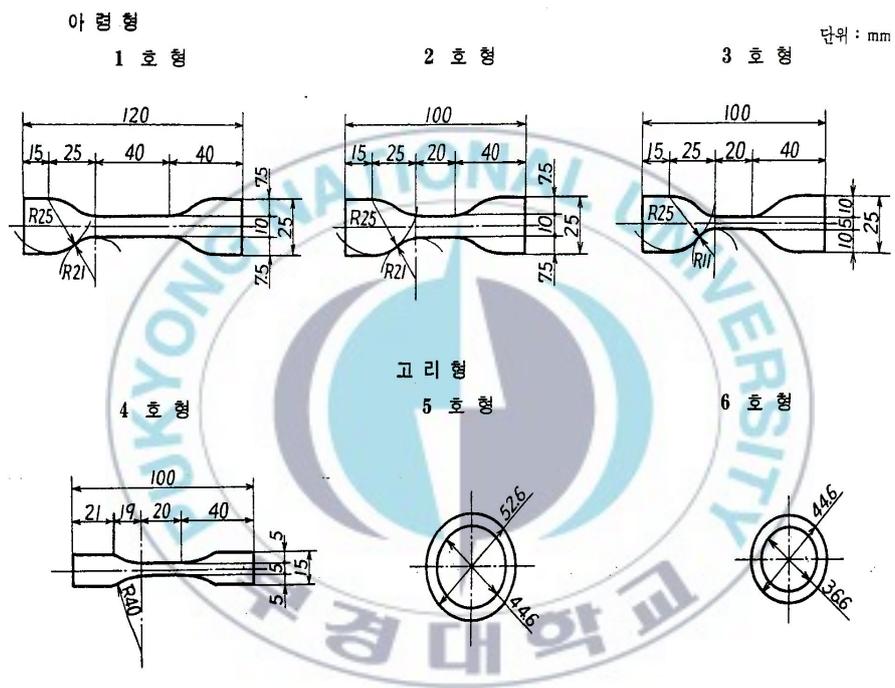


Figure 4. Standards of Tensile strength specimen.

2-4-2-3. 인열강도(Tear strength)

고무 시편을 KS M 6518에 준하여 두께 2.3 ~ 2.8mm의 두께로 Figure 5의 B형을 택하여 시험편을 제작하였다. UTM(Universal testing machine)을 사용해 인열강도를 측정하였고 시험편은 5개로 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 취하였다. 인열강도 계산은 다음과 같다.

$$T_R = \frac{F}{t} \quad (1)$$

TR은 인열강도[kgf/cm {N/m}], F는 최대 하중[kgf {N}], t는 시험편의 두께(cm)이다.



단위 : mm.

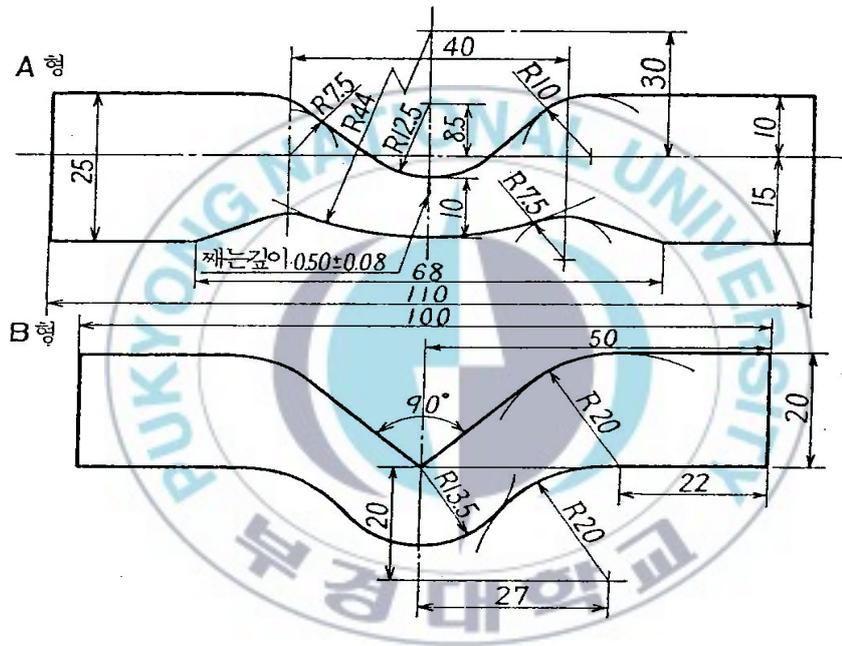


Figure 5. Shape of Tear strength specimen.

2-4-2-4. 내마모특성(Abrasion resistance : NBS, Akron)

가. Testing Method for Abrasion of Vulcanized Rubber(NBS Method)

KS M 6625 규격에 준하여 두께가 6.3mm, 한 변의 길이가 25.4mm인 정사각형으로 시편을 제조하여 측정하였다. 시험편의 수는 3개로 그 평균값을 취하였다.

시험편의 내마모율은 다음 식에 따라 계산하였다.

$$AI = \frac{R_1}{R_2} \times 100$$

AI는 내마모율(%), R1은 시험하고자 하는 시험편이 2.54mm 마모되는데 필요한 회전수, R2는 마모용 기준물 시험편(reference material of abrasion : RMA)이 2.54mm 마모되는데 필요한 평균 회전수이다.

나. Testing Method for Abrasion of Vulcanized Rubber(Akron Method)

KS M 6624 규격에 준하여 시험편의 치수는 지름 63.5±0.50mm, 두께 12.7±0.50mm, 지름 12.7±0.50mm의 중심 구멍이 있는 시편을 제조하여 측정하였다. 시험편의 수는 5개로 그 평균값을 취하였고 시험 장치의 세부 구조는 Figure에 나타내었다.

시험편의 내마모율은 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\text{내마모율(\%)} = \frac{T_0 - T_n}{\rho}$$

여기에서 T는 시험편의 시험 전 질량(g), T는 시험편의 시험 후 질량(g), ρ는 시험편의 밀도(g/cm³)이다.

2-4-3. 동적 특성

동적 특성(저장 탄성률 G' , 손실 탄성률 G'' , $\tan \delta$) 값을 측정하기 위하여 평가조건을 진동수(frequency) 10Hz, 온도 60℃, 0.25%부터 55% strain범위 및 진폭 $3\mu\text{m}$, 진동수(frequency) 10Hz, strain mode, 승온속도 3℃/min, -150℃부터 100℃의 온도범위에서 측정하였다.



Ⅲ. 결과 및 고찰

3-1. 무니 점도

무니점도를 측정한 결과를 Table 3과 Figure6에 나타내었다. 전체적으로 Carboxylated SBR 라텍스가 적용된 compound가 Ref.에 비하여 점도가 감소하였다. 이는 라텍스의 극성기로 인한 실리카의 filler-filler interaction의 감소에 따른 분산성 개선에 의한 결과로 사료된다.

CSL1에서 CSL4까지 라텍스 함량이 증가함에 따라 분산성 개선 효과는 작아지며 10phr 이상의 라텍스를 가하는 경우에는 무니점도 감소폭이 더 작아질 것으로 예상된다. 이는 보강제의 혼용(carbon black + silica) 및 고충진에 따른 filler간의 입체장애, 그리고 라텍스의 수분에 의한 실리카의 응집현상에 기인한 것으로 사료된다.



Table 3. Mooney viscosity of rubber compounds

	Ref.	CSL1	CSL2	CSL3	CSL4
ML1+4	90.4	79.2	81.5	86.3	87.4

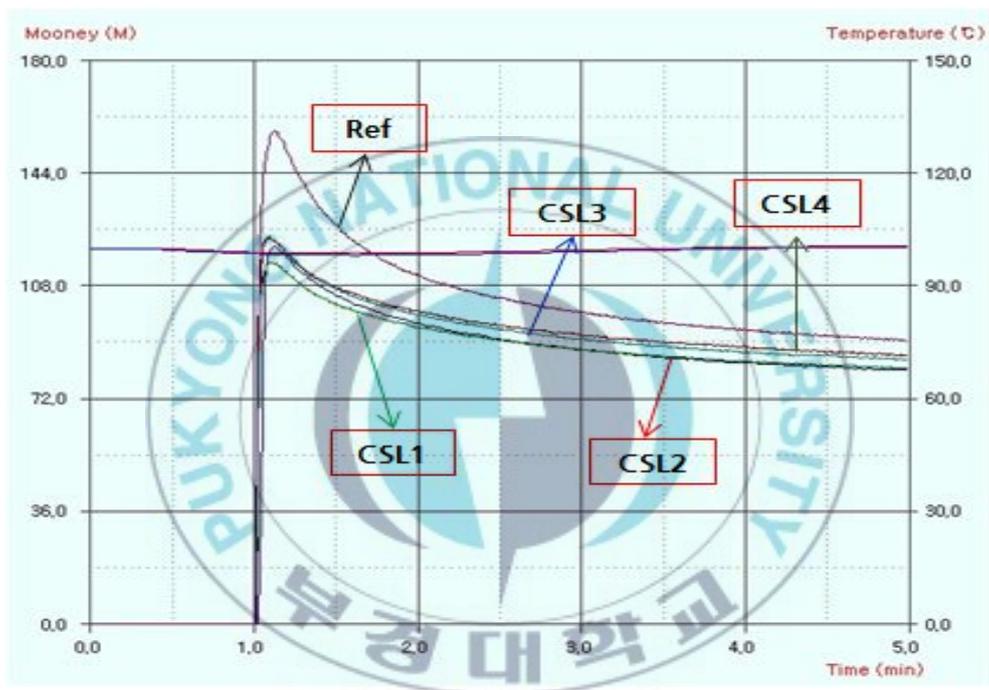


Figure 6. Mooney viscosity of rubber compounds.

3-2. Payne effect

Payne effect에 따르면 낮은 동적 변형에서는 filler-filler 입자간의 일시적인 이차적 구조형성이나 네트워크 형성에 G' (dynamic storage modulus)가 영향을 받으며 높은 동적 변형에서는 filler-filler interaction이 잘 깨어지므로 polymer 네트워크에 G' 가 영향을 받는다고 알려져 있다. 최소 strain에서의 dynamic storage modulus (G_0') 및 낮은 strain에서의 G' 와 높은 strain에서의 G' 의 차이($\Delta G'$)를 이용하여 filler-filler interaction의 정도를 알 수 있다.

Payne effect를 분석한 결과를 Table 4와 Figure 7에 나타내었다. Carboxylated SBR 라텍스가 3phr, 5phr 적용된 CSL1, CSL2의 경우 Ref.에 비하여 낮은 G' 을 나타내었으며 $\Delta G'$ 또한 감소하였다. 이와 같은 결과는 무니점도의 감소와 유사한 경향을 보이는데 그 이유는 실리카의 분산성 개선에 기인한 것으로 사료된다.

CSL3 및 CSL4의 경우에서처럼 라텍스의 함량이 7phr 이상으로 증가함에 따라 Ref.와 유사하거나 증가하는 것으로 보아 10phr 이상의 라텍스 적용은 실리카의 분산성 개선에 크게 기여하지 않는 것으로 판단되며, 이는 보강제의 혼용 및 고충진에 따른 filler 간의 입체장애, 그리고 라텍스의 수분에 의한 실리카의 응집현상에 기인한 것으로 사료된다.

Table 4. G_0' and $\Delta G'(G_0' - G_\infty')$ of rubber compounds

	Ref.	CSL1	CSL2	CSL3	CSL4
G_0'	16.072	15.606	15.613	16.099	16.544
$\Delta G'$	13.820	13.112	13.241	13.862	14.287

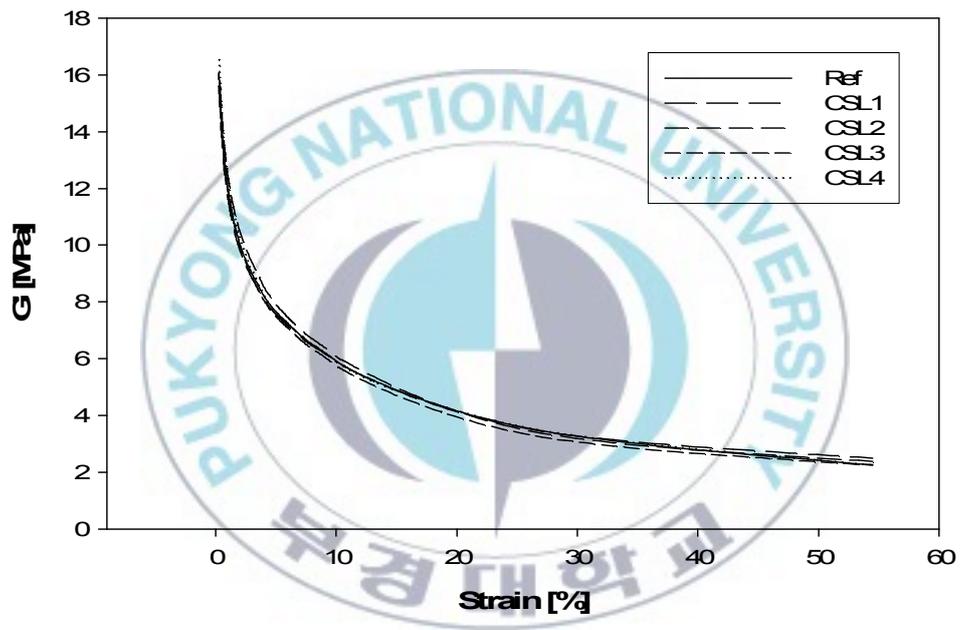


Figure 7. G' vs strain curves of rubber compounds.

3-3. 기계적 특성

적용된 Carboxylated SBR 라텍스의 함량에 따른 실리카 분산성 개선 정도를 경도 및 인장강도, 모듈러스, 신장율, 인열강도의 기계적 강도, 내마모특성의 변화를 이용하여 측정하였다.

3-3-1. 경도

경도를 측정한 결과를 Table 5와 Figure8에 나타내었다. 전체적으로 72~73 shore A 범위의 경도를 나타내었으며, Carboxylated SBR 라텍스를 적용하더라도 큰 변화가 없는 것은 전체 고무함량을 100으로 고정하였기 때문인 것으로 사료된다. 또한 유사한 범위의 경도를 나타내므로 기계적 특성의 비교가 가능하다고 판단된다.



Table 5. Hardness of rubber compounds

	Ref.	CSL1	CSL2	CSL3	CSL4
Shore A	72	73	73	73	73

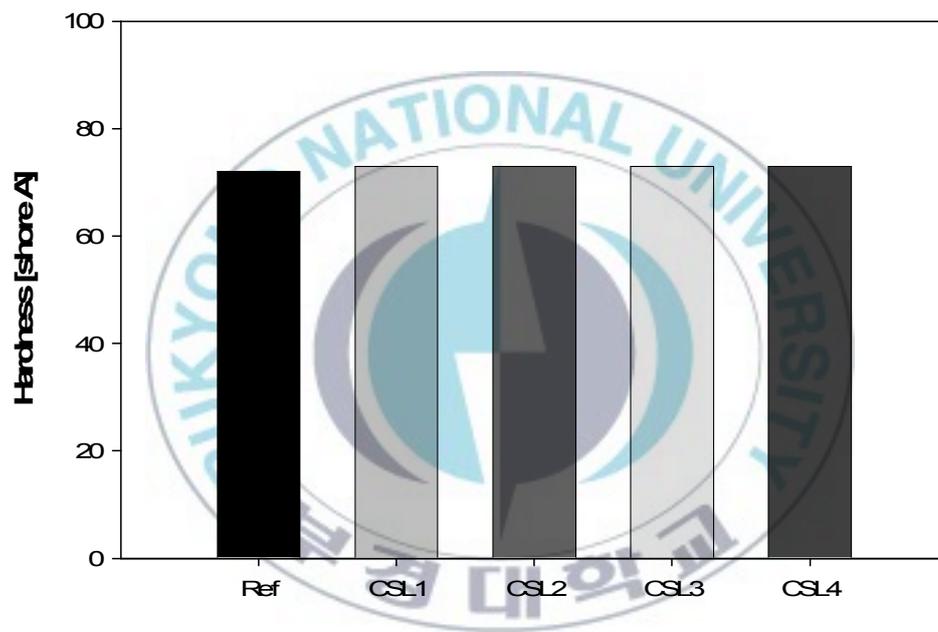


Figure 8. Hardness of rubber compounds.

3-3-2. 기계적 강도

기계적 강도를 측정한 결과로 인장강도, 모듈러스, 신장율, 인열강도를 Table 6과 Figure 9, 10, 11, 12에 나타내었다. Table 6에서 보여진 것처럼 Carboxylated SBR 라텍스를 적용한 경우 Ref.에 비하여 전반적으로 기계적 강도가 증가하였다. 그중 낮은 무니점도와 $\Delta G'$ 으로 실리카의 분산이 가장 잘 이루어졌다고 판단되는 CSL1, CSL2가 보다 우수한 기계적 강도를 나타내었으며 라텍스 함량이 7phr 이상의 경우 점차 감소하는 경향을 보였다.

CSL3, CSL4의 기계적 강도가 감소하나 Ref.에 비해서는 높은 값을 나타내는 이유는 SBR 고무의 분자량과 비교하여 상대적으로 라텍스의 큰 분자량에 기인하고 또한 실리카의 분산성 개선의 영향으로 판단된다.



Table 6. Mechanical properties of rubber compounds

	Ref.	CSL1	CSL2	CSL3	CSL4
Tensile strength	122	140	140	138	130
100% modulus	30	35	34	32	31
Tear strength	55	61	60	59	59
Elongation	250	290	280	290	270

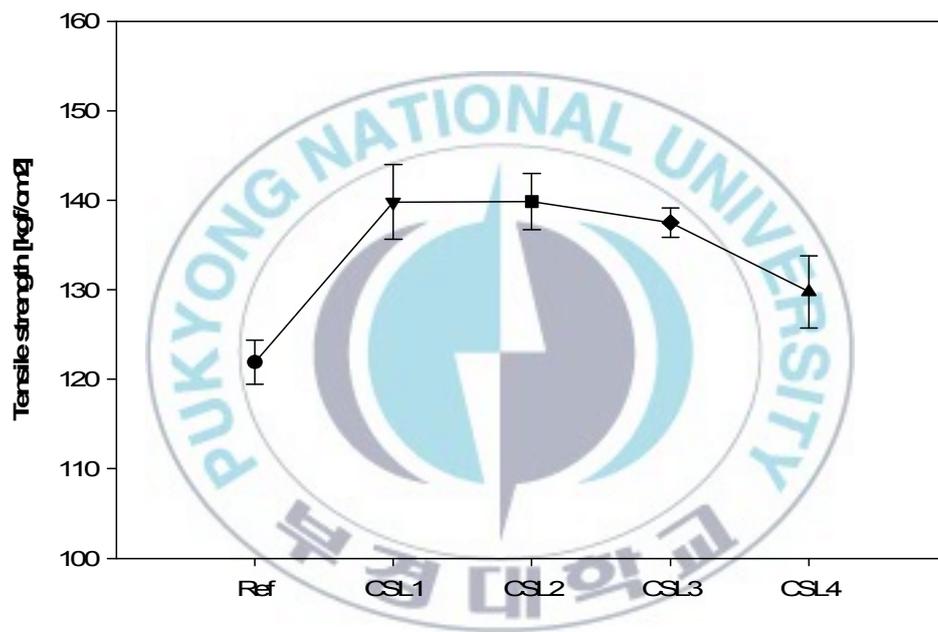


Figure 9. Tensile strength of rubber compounds.

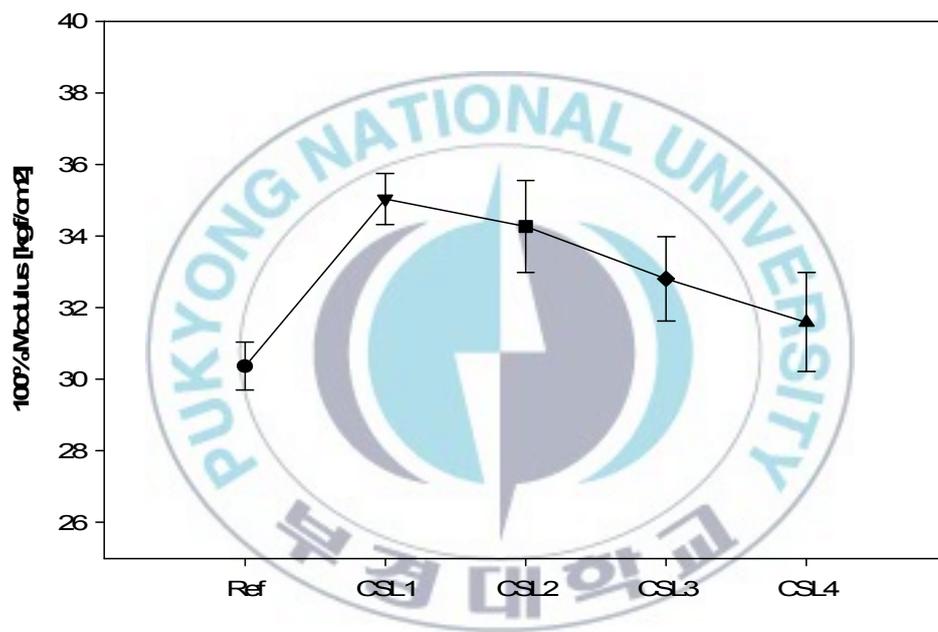


Figure 10. 100% modulus of rubber compounds.

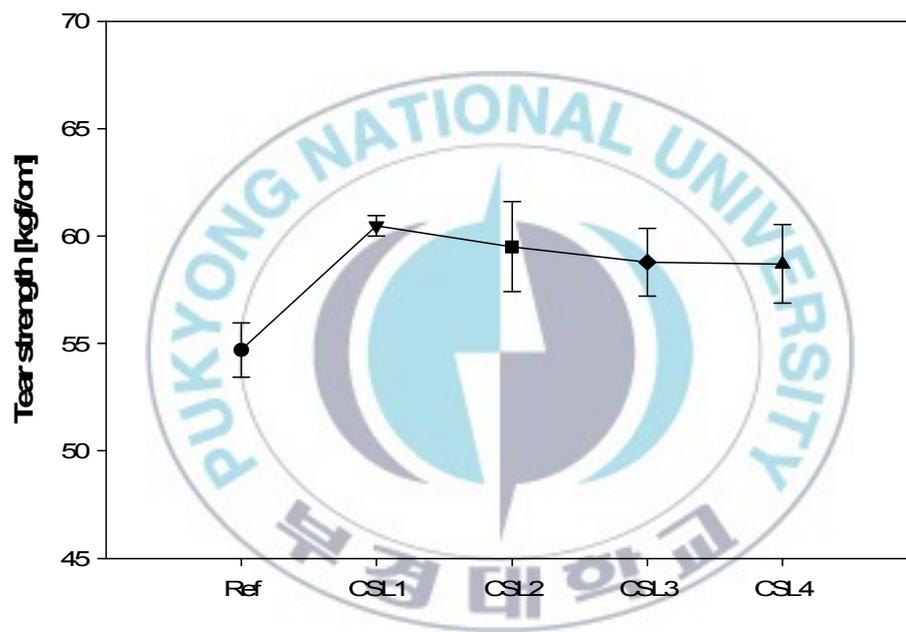


Figure 11. Tear strength of rubber compounds.

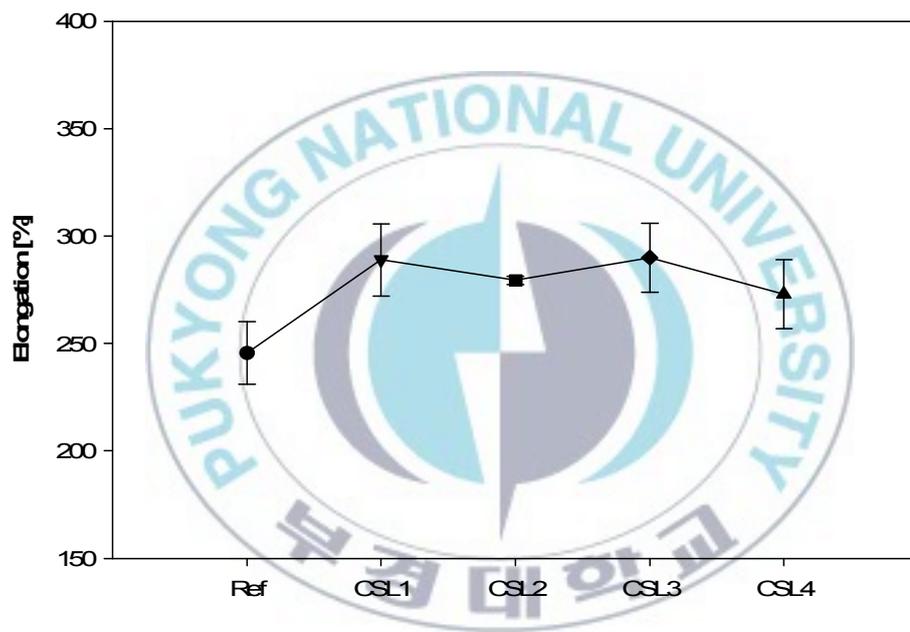


Figure 12. Elongation of rubber compounds.

3-3-3. 내마모특성

내마모성을 측정된 결과를 Table 7과 Figure 13, 14에 나타내었다. Carboxylated SBR 라텍스를 적용한 경우 Ref.에 비하여 전반적으로 내마모성이 소폭 증가하였다. 이는 modulus 증가와 상응하는 결과로 실리카의 분산성 개선에 기인하는 것으로 사료된다. 더욱이 NBS와 Akron 방법에서 유사한 경향을 나타내고 있는 것으로 보아 이는 보다 신뢰 할 수 있는 결과라 판단된다.



Table 7. Abrasion resistance of rubber compounds

	Ref.	CSL1	CSL2	CSL3	CSL4
NBS	320	360	340	330	330
Akron	0.24	0.22	0.23	0.23	0.23

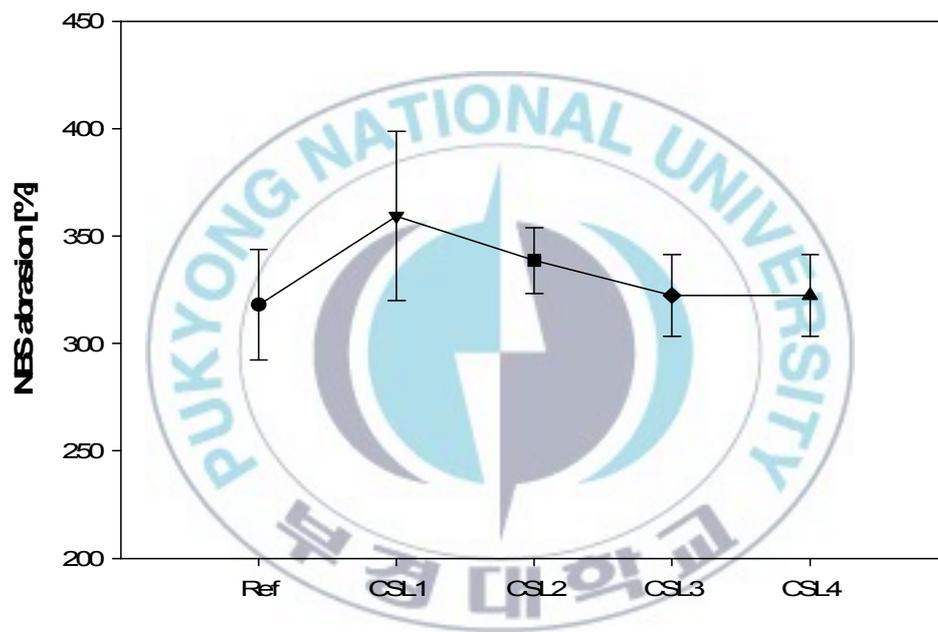


Figure 13. NBS abrasion resistance of rubber compounds.

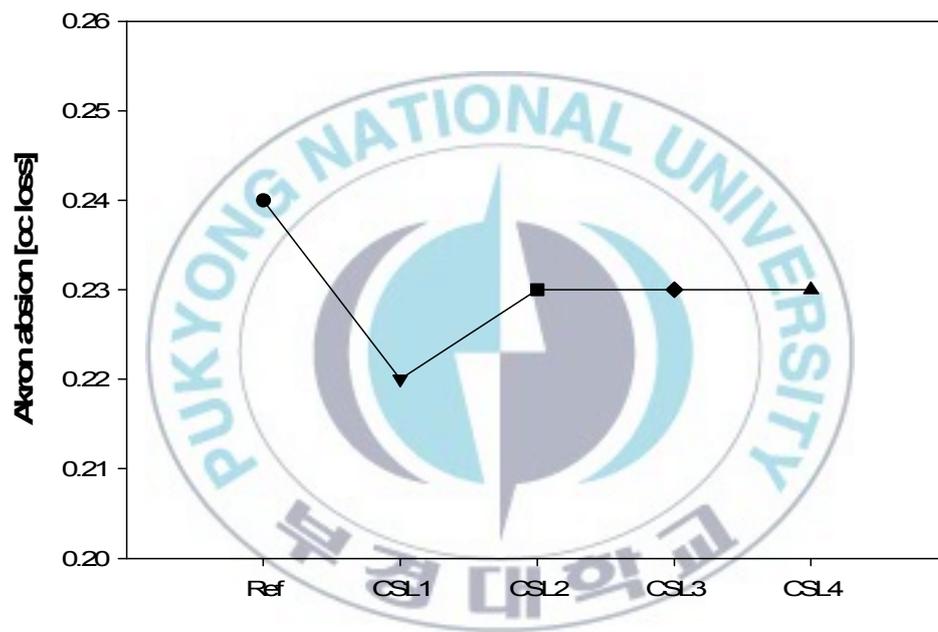


Figure 14. Akron abrasion resistance of rubber compounds.

3-4. 동적 특성

시간-온도 중첩이론에 따라 0°C에서 $\tan \delta$ 값은 젖은 노면에서의 제동력과 관련된 특성을 나타낸다. 이때는 히스테리시스가 클수록 노면과 미끄러짐이 적고 제동이 잘 되므로 0°C에서 $\tan \delta$ 값이 높을수록 젖은 노면 제동성(wet traction)이 좋다고 알려져 있다. 그리고 저온영역에서는 filler-filler 네트워크가 쉽게 깨어지지 않는다는 점에서 polymer matrix에서 발생하는 에너지 손실이 $\tan \delta$ 값에 영향을 많이 미치는 것으로 알려져 있다. 고온영역에서는 filler-filler 네트워크가 반복변형에 의하여 쉽게 깨어짐으로 이때 발생하는 에너지 손실이 적을수록 자동차 주행 중 타이어에서 발생하는 열에너지 손실이 적은 것으로 알려져 있다. 따라서 60°C에서의 $\tan \delta$ 값이 낮을수록 회전 저항(rolling resistance)이 감소됨으로 차량연비를 절감할 수 있다고 알려져 있다.

온도변화에 따른 동적 특성을 분석한 결과를 table 8과 Figure 15, 16, 17에 나타내었다. 젖은 노면 제동특성과 관련된 0°C에서의 값은 Carboxylated SBR 라텍스를 적용할수록 증가하였고, 회전저항특성과 관련된 60°C에서의 값은 CSL1, CSL2에서 가장 낮았으며 이 후 라텍스의 함량이 증가함에 따라 Ref.에 비하여 유사하거나 증가하였다. 두 범위에서의 값을 종합하였을 때 CSL1, CSL2에서 높은 젖은 노면 제동성과 낮은 회전저항으로 우수한 동적 특성을 나타내었고, 이는 실리카의 분산성 개선에 따른 결과로 판단된다.

Table 8. Tan δ of rubber compounds at 0 °C and 60 °C.

	Ref.	CSL1	CSL2	CSL3	CSL4
tan δ (0°C)	0.1283	0.1421	0.1469	0.1367	0.1303
tan δ (60°C)	0.0974	0.0943	0.0948	0.0981	0.1005

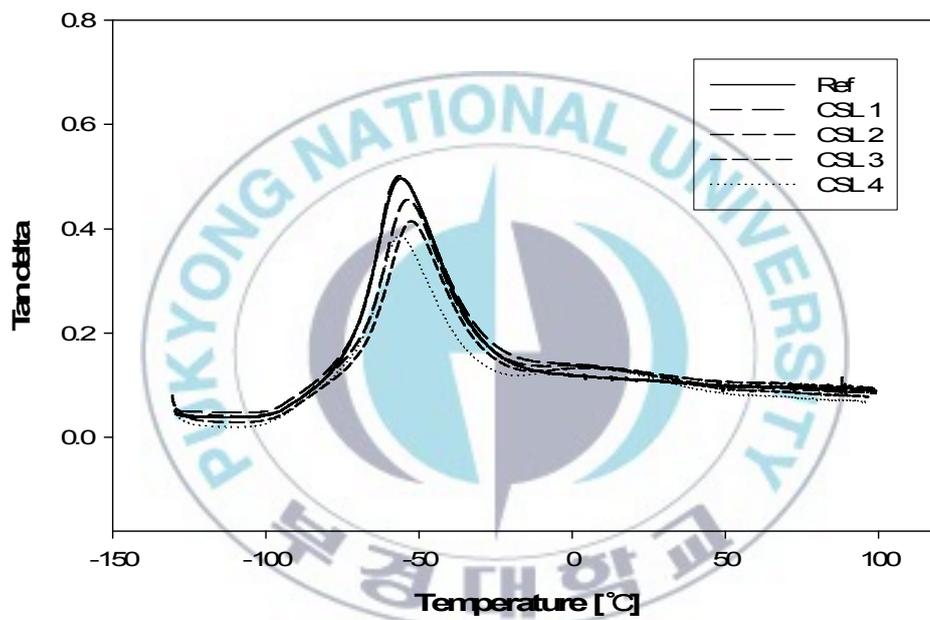


Figure 15. Tan δ versus temperature curves of rubber compounds.

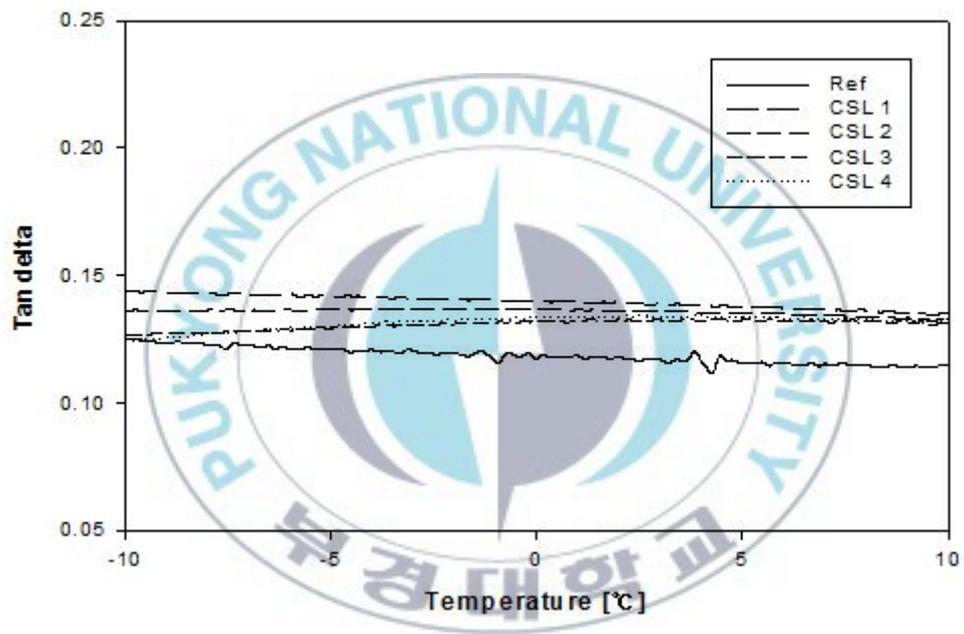


Figure 16. $\tan \delta$ of rubber compounds at 0 °C.

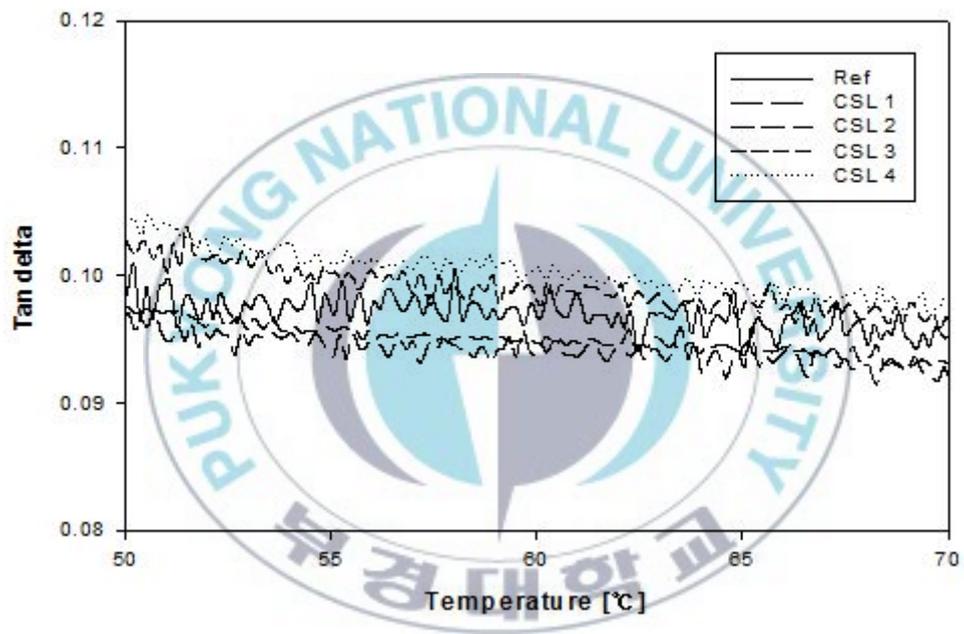


Figure 17. $\tan \delta$ of rubber compounds at 60°C.

3-5. 모폴로지

실리카의 분산 정도를 관찰하기 위하여 FE-SEM을 통해 관찰한 모폴로지를 figure 18에 나타내었다. Carboxylated SBR 라텍스를 적용한 경우 실리카의 분산이 잘 이루어진 것을 확인하였다. 이는 라텍스의 극성기로 인한 실리카의 분산성 개선에 따른 결과로 사료된다.



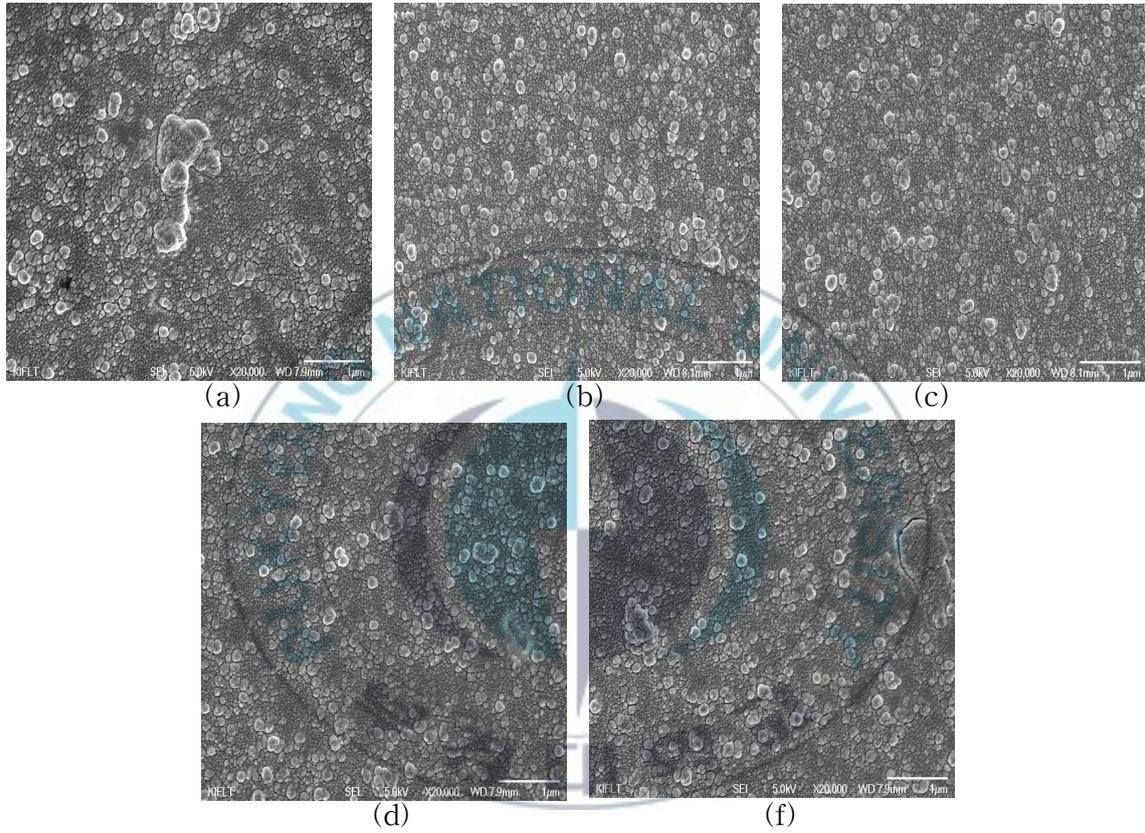


Figure 18. FE-SEM images of (a) Ref. (b) CSL1 (c) CSL2
(d) CSL3 and (f) CSL4.

V. 결 론

본 연구에서는 Carboxylated SBR 라텍스를 적용하여 실리카의 분산성 개선 및 기계적 특성과 동적특성을 관찰하였다.

소량의 Carboxylated SBR 라텍스를 적용함으로써 실리카의 분산성이 개선되었다. 이는 무니점도 및 G' , $\Delta G'$ 의 감소와 FE-SEM을 통한 모폴로지 관찰로 확인하였으며, 이 효과는 3phr, 5phr 적용 시 두드러지게 나타났다. 이는 Carboxylated SBR 라텍스의 극성기가 실리카 표면에서 수소결합을 형성함으로써 실리카의 filler-filler interaction 감소에 따른 것으로 판단된다.

Carboxylated SBR 라텍스를 적용함으로써 우수한 기계적 특성을 나타내었다. 이는 경도 및 기계적 강도, 내마모성에서 확인하였다. 라텍스의 높은 분자량과 분산성 개선에 따른 것으로 판단된다.

또한 3phr, 5phr의 Carboxylated SBR 라텍스를 적용함으로써 우수한 동적 특성을 나타내었다. 이는 0°C에서 높은 $\tan\delta$ 값과 60°C에서 낮은 $\tan\delta$ 값으로 확인하였다. 이를 통하여 우수한 젖은 노면 제동성과 낮은 회전저항을 기대할 수 있다.

따라서 3~5phr Carboxylated SBR 라텍스의 적용으로 실리카의 filler-filler interaction 감소시켜 실리카 분산성의 개선을 확인하였으며 이를 통하여 기계적 특성과 동적특성을 향상시킬 수 있었다.

참고 문헌

1. Ki Won Lim, Bum Jae Lee (2009), "Advanced Synthetic Technology for High Performance Energy Tire Tread Rubber", *Elastomers and Composites*, 44, 232-243
2. S.L. Lee, C.Y. Shon (2009), "Navigating of EU environmental regulation for tire", *Auto Journal*, 3, 17
3. L. Xiao, Z. Suhe (2008), "Measurement of the condensation temperature of nanosilica powder organically modified by a silane coupling agent and its effect evaluation", *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 3038
4. C.H. Shin, D.S. Kim (2008), "Effects of rubber type on the curing and physical properties of silica filled rubber compounds", *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1062
5. H. Yan, K. Sun, Y. Zhang, Y. Fan (2004), "Effects of Silane Coupling Agents on the Vulcanization Characteristics of Natural Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1511
6. A. S. Hashim, B. Azahari, Y. Ikeda, S. Kohjiya (1998), "The Effect of Bis(3-Triethoxysilylpropyl) Tetrasulfide on Silica Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, 71, 289
7. Wolff s. (1996), "Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers", *Rub. Chem. Technol.*, 69, 325-345
8. G. Thielen (2008), "Chemically Modified Emulsion SBR in Tire Treads", *Rubber Chem. Technol.*, 81, 636
9. Mingliang Du, Baochun Guo, Yanda Lei, Mingxian, Demin Jia (2008), "Carboxylated butadiene-styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites : Interfacial interaction and performance", *Polymer*, 49, 4871-4876
10. J. Frohlich, W. Niedermeier, H.-D. Luginsland (2005), "The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement", *Composites : Part A*, 36, 449-460

11. M. J. Wang (1998), "Effect of polymer-filler and filler-filler interactions dynamic properties of filled vulcanizates", *Rubber Chem. Tech.*, 71, 520
12. H.M. da Costa, T.A.S. Abrantes, R.C.R. Nunes, L.L.Y. Visconte, C.R.G. Furtado (2003), "Design and analysis of experiments in silica filled natural rubber compounds", *Polym. Testing*, 22, 773
13. Y.C. Jung (1985), "Mix using of carbon black and silica", *Elastomer*, 20, 230
14. Pongdhorn Sae-oui, Uthai Thepsuwan, Kannika Hatthapanit (2004), "Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent", *Polymer Testing*, 23, 397-403
15. D. Sarkar, B. howmick (1999), "Influence of Styrene Content on the Hydrogenation of Styrene-Butadiene Copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1583
16. Ramin Zafarmehrabian, Saeed Taghvaei Gangnali, Mir Hamid Reza Ghoreishy, Mehran Davallu (2012), "The Effects of Silica/Carbon Black Ratio on the Dynamic Properties of the Tread compounds in Truck Tires", *E-Journal of Chemistry*, 9(3), 1102-1112
17. M. Ali Ansarifar, Jatinder P. Chugh, Siavash Haghghat (2000), "Effect of Silica on the Cure Properties of Some Copounds of Styrene-butadiene Rubber", *Iranian Polymer Journal*, 9(2)
18. Wagner M. P. (1976), "Reinforcing silicas and silicate", *Rub. Chem. Tech.*, 49, 703-774
19. J.W. ten Brinke, P.J. van Swaaij, L.A.E.M. Reuvekamp, J.W.M. Noordermeer (2002), "The Influence of Silane Sulphur Rank on Processing of a Silica-reinforced Tyre Tread Compound", *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 55, 244
20. M. J. Wang, P. Thang, K. Mahmud, "Carbon-silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber : Part IX. Application to truck tire tread compound", *Rubber Chem. Tech.*, 74, 124
21. Lei Wang, Suhe Zhao, An Li, Xingying Zhang (2010), "Study on the structure and properties of SSBR with large-volume functional groups at the end of chains", *Polymer*, 51, 2084-2090

22. G. Thielen (2008), “Chemically Modified Emulsion SBR in Tire Treads”, Rubber Chem. Technol., 81, 636
23. Dannenberg E. M. (1975), “The effect of surface chemical interactions on the properties of filler-reinforced rubber”, Rub. Chem. Tech., 48, 410-444

