

Thiazole계 가황촉진제가 실란/실리카 충전 천연고무 컴파운드의 가황 거동 및 기계적 물성에 미치는 영향

김성민 · 김광제[†]

동아타이어공업(주)

(2011년 9월 1일 접수, 2011년 10월 5일 수정, 2011년 10월 19일 채택)

Thiazole Type Accelerator Effects on Silane/Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization and Mechanical Properties

Sung Min Kim and Kwang Jea Kim[†]

Dong Ah Tire & Rubber Co., Ltd., Gyeongnam 626-110, Korea

(Received September 1, 2011; Revised October 5, 2011; Accepted October 19, 2011)

초록: 본 연구에서는 thiazole 계 촉진제인 2-mercapto benzothiazole(MBT)의 첨가량을 변화시켜(0, 1, 2, 3, 4 phr) 실란/실리카로 충전된 천연고무 컴파운드에 첨가하여 가황속도, 물성, 고무-충전제간 상호작용계수(α_f), 가교밀도 및 탄젠트 델타($\tan\delta$)에 미치는 영향을 비교 평가하였다. 촉진제의 첨가량이 증가할수록 t_{s2} , t_{90} 가황시간은 빨라졌고 가교 밀도 및 300% 모듈러스는 증가하였다. 인장강도와 신장률 또한 증가하였으나 3 phr에서는 더 이상의 증가가 없었다. 그리고 상온에서의 $\tan\delta$ 값은 70 °C에서보다 높은 값을 나타내었다. 촉진제의 함량변화는 천연고무-실란/실리카간 상호관계(α_f)에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다. 가황속도에 미치는 메커니즘을 고찰하였다.

Abstract: A thiazole type accelerator MBT (2-mercapto benzothiazole) was added into silica filled natural rubber (NR) compound with various concentrations (0, 1, 2, 3, 4 phr). The effects of MBT on the cure rate, mechanical property, degree of rubber-filler interaction (α_f), crosslinking density, and viscoelastic property ($\tan\delta$) were investigated. As accelerator concentration increased, the t_{s2} and t_{90} decreased and the crosslinking density and modulus at 300% elongation increased. The tensile strength and elongation increased up to 3 phr and no further increased at 4 phr. The $\tan\delta$ value measured at room temperature was higher than that of the 70 °C. The α_f value was not affected by the addition of MBT. The mechanisms for the vulcanization rate were reviewed.

Keywords: 2-mercapto benzothiazole(MBT), silica/natural rubber, cure rate, mechanical properties, vulcanization mechanism.

서 론

산업혁명 이후 물질적인 재화 생산이 효율적으로 가능하게 되었고 이는 고무제품의 생산에도 적용되었다. Goodyear-Hancock에 의해 황을 사용하여 고무를 가황시키는 방법이 최초로 발견되었으나,¹ 황을 단독으로 사용하였을 경우 가교 밀도를 증가시키는데 시간이 오래 걸리는 단점이 있었다. 이를 극복하기 위하여 고무가 가황되는 과정에서 동일한 가교 밀도를 얻을 때까지 반응시간을 단축시키는데 중요한 역할을 하는 유기촉진제들이 등장하였다. Oenslager에 의해 유기 가황촉진제인 aniline이 1906년에 등장했다.² 그러나 aniline은 고무 제품에 사용하기에 너무 독성이 강한

단점을 극복해야 하는 필요성이 있었다.³ 제조공정에서 작업자의 공정시간을 확보하기 위해 최초의 지효성 촉진제인 2-mercaptobenzothiazole(MBT)와 2-mercaptobenzothiazole disulfide (or 2,2'-dithiobisbenzothiazole)(MBTS)가 1925년에 소개되었다.^{4,6} 1930년대 Zucker와 Bögemann은 가황지연 효과를 가지는 sulfenamide 계 촉진제들을 소개하였다.⁷ 한편, 가황반응에는 촉진제뿐 아니라 여러 종류의 화합물이 첨가되어 반응속도에 도움을 주는데, ZnO와 stearic acid는 폴리디엔 시스템의 가황과정에서 반응을 활성화시키는 촉매역할을 하며 지금도 널리 사용되고 있다. ZnO와 stearic acid는 수용성 아연이온을 생성하는데 이것은 가교반응의 중간 과정에서 반응을 활성화시키는 것으로 알려져 있다.^{8,9}

카본블랙이 충전된 고무계에 대해 thiazole 계,^{10,11} sulfenamide 계^{12,13} 촉진제의 농도가 가황속도 및 가교밀도에 미치는 영향에 대한 연구들도 있었다. Scheele와

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kkim@dongahtire.co.kr

Cherubim은¹¹ 반응속도론으로 가황과정에서 황이 감소하는 속도를 설명하였다.

이러한 다양한 종류의 촉진제 및 첨가제가 개발되고 그에 대한 연구활동이 진행되었지만 이는 카본블랙이 충전된 컴파운드에 적용하여 이루어진 결과들이다. 한편, 카본블랙과는 달리 표면이 hydroxyl 그룹으로 이루어져 있는 실리카는 실란과 함께 고무복합소재에 첨가되었을 시 고무사슬과의 3차원적 사슬구조를 형성함에 따라 카본블랙을 첨가했을 시 보다 일부 영역, 즉 회전저항력(rolling resistance) 및 노면접지력(fraction) 등의 우수한 물성들을 보인다. 따라서 실리카는 연비가 향상되고 눈이나 비가 왔을 시 노면접착력이 우수한 성능이 요구되는 타이어의 tread compound 제조에 사용되고 있다.¹⁴ 그 동안 실리카의 보강효과,¹⁵ 실리카-실란의 반응,¹⁶⁻²¹ 실란-고무의 반응,²² 실리카-실란 컴파운드에 대해 아연이온,²³ 수분이²⁴ 미치는 영향 등 다양한 연구들이 있었지만 실리카가 충전된 시스템 내에서 촉진제의 영향에 대한 체계적인 연구는 본 실험실에서 일부 연구가 진행되었고²⁵ 세계적으로는 발표된 결과가 미비한 수준이다.

본 저자는 실리카가 충전된 컴파운드에서 thiuram, thiazole, sulfenamide 계의 촉진제가 가황속도에 미치는 영향에 대하여 카본블랙이 충전된 컴파운드와 비교하였고, thiuram, thiazole, sulfenamide 계 촉진제 순으로 가황속도가 빠르게 나타남을 관찰하였다.²⁵

일반적으로 thiazole 계 촉진제(MBT)는 카본블랙이 충전된 복합소재에 대해 중간 및 고온에서 효과적인 가류를 일으키고 넓은 가류범위와 함께 스코치 안정성이 있는 것으로 알려져 있다.²⁶ 하지만, 실리카가 충전된 컴파운드에서 촉진제의 첨가량이 가황속도 및 특성, 기계적 물성에 미치는 영향에 관하여 발표된 결과는 찾아볼 수 없다.

본 연구에서는 MBT 첨가량에 따른 가황특성, 고무-실리카간 상호작용 및 기계적물성을 조사하였으며, 가황메카니즘을 고찰하였다.

실 험

실험 재료. 천연고무(Natural Rubber)는 PAN RUBBER사에서 제조한 무늬점도(Mooney viscosity)가 ML 1+4(100°C)에서 50(+5, -5)인 STR5 CV 50 grade를 사용하였다. 실리카는 SHANDONG Link Silica Co., Ltd.사에서 제조한 평균 입자크기가 15 nm, BET surface area가 160~190 m²/g인 실리카(LK955-1)를 사용하였다. 커플링제는 DEGUSSA에서 제조한 TESPT (bis(3-triethoxy silyl propyl) tetrasulfane, Si-69)를 사용하였고, 황성제로는 피제이 캠텍(주)에서 제조한 zinc oxide와 SURIACHEM사에서 제조한 stearic acid, 그린케미칼사의 KONION PEG-4000을 사용하였다. 가교제로는 미원상사(주)의 유허(MIDAS SP 325)를 사용하였다. Table 1에 실험에 사용한 컴파운드의 배합비를 나타냈고 촉진제는 QINGDAO DUOTE사의 MBT를 사용하였고 화학구조는 Figure 1에 나타내었다.

Table 1. Formulation Used in This Study (Unit; phr)

Materials	M0	M1	M2	M3	M4	Product name
NR ^a	100	→	→	→	→	CV 50
Silica	40	→	→	→	→	LK955-1
Silane	4	→	→	→	→	Si-69 ^b
ZnO	5	→	→	→	→	ZnO#S
Stearic acid	2	→	→	→	→	Stearic acid
PEG ^c	2	→	→	→	→	KONION
Sulfur	2	→	→	→	→	MIDAS SP 325
MBT ^d	-	1	2	3	4	M

^aNR: Natural rubber. ^bTESPT: Bis(3-triethoxy silyl propyl) tetrasulfane.

^cPEG: Poly(ethylene glycol). ^dMBT: 2-Mercapto benzothiazole.

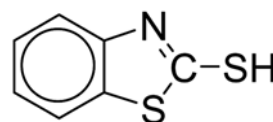


Figure 1. Chemical structure of MBT (2-mercapto benzothiazole).

배합. 본 실험에 사용한 밀폐식 혼합기는 탄젠셜(tangential) 타입으로 로터의 회전수가 44 rpm인 1.6 L의 반바리믹서(banbury mixer, BS-B16S, Bongshin Casting & Machinery Co., Ltd.)를 이용하였다. 롤밀(two roll mill)은 각 롤의 속도비가 1:1.2이고 앞 롤의 회전수는 19 rpm인 대웅기계공업사의 제품을 사용하였다. 배합은 2단계에 걸쳐 진행하였다. 먼저 1단계는 천연고무와 실리카, 커플링제를 넣고 5분간 믹싱한 다음, zinc oxide, stearic acid, PEG를 넣고 다시 5분간 믹싱하여 master batch1 (MB1)을 제조하였다. 2단계는 롤밀을 이용해서 MB1과 황 및 가황촉진제(MBT)를 배합하여 master batch2 (MB2)를 제조하였다. 롤작업 동안 생기는 viscous heat에 의한 스코치 발생을 방지하기 위해서 4분 내에 혼합을 완료하였다. Table 2에 각 배합 단계를 나타내었다.

평가. 물성 평가를 위하여 제조된 MB2는 고온압축기(hot press, DAE LIP IRON WORKS CO.)를 이용하여 160 °C에서 각 배합에 따른 적절한 가황 시간($t_{90} + 90$ sec) 동안 가압하여 최종 가황물을 제조하였다.

제조된 최종 가황물을 이용하여 아령 3호 시편을 만들고 만능인장기(Universal testing machine, Instron 3365)를 이용하여 100%, 300% 모듈러스, 인장강도, 신장률을 측정하였고, 경도는 TECLOCK사의 Shore A 타입 경도기로, 비중은 실온(25 °C)에서 비중계(Densimeter H, Toyoseki)를 사용하여 평가하였다.

가황특성(t_{10} , t_{90} , T_{min} , T_{max})은 대경(주)의 레오미터(DRM-100)를 이용하여 160 °C에서 20분 동안 평가하였다. 또한 Cure Rate Index (CRI)값을 식 (1)에 나타내었다.

Table 2. Mixing Sequence

Step 1:	
Time(sec)	Action
0	open ram; add rubber
10	close ram
40	open ram; add silica and silane
60	close ram
360	open ram; sweep
420	add ZnO, PEG#4000, and stearic acid; close ram
720	dump
Step 2:	
Time(sec)	Action
0	load compound; add sulfur and accelerator (MBT)
240	dump

$$CRI = 100/(t_{90} - t_{s1}) \quad (1)$$

CRI는 scorch point(t_{s1})와 t_{90} 을 이용하여 계산된다. 컴파운드의 가황속도가 빠른 경우, scorch point(t_{s1})와 t_{90} 의 차이가 줄어들고 CRI 값은 높아진다.

고무-충전제간 상호작용계수(α_F)는 Wolff가 제안한 다음 식을 이용하였다.²⁷

$$\frac{D_{\max}^F - D_{\min}^F}{D_{\max}^P - D_{\min}^P} - 1 = \alpha_F \cdot \frac{m_F}{m_P} \quad (2)$$

$D_{\max}^F$, $D_{\min}^F$: maximum and minimum torque of the filled rubber compounds

$D_{\max}^P$, $D_{\min}^P$: maximum and minimum torque of the gum

m_F , m_P : filler and polymer mass in the compounds

α_F : rubber-filler interaction coefficient

Wolff의²⁷ 정의 식 (1)에 의하면 고무와 충전제간 상호작용이 증가함에 따라 α_F 값 역시 증가한다.

본 실험에서는 배합비의 다른 요소가 일정할 때 실리카를 변량(10, 20, 30, 40 phr)시켜 MBT첨가량의 변화에 따른 α_F 값을 측정하였다. 단, 실란은 실리카량의 10%로 첨가하였다.

MBT의 함량에 따른 시편의 가교밀도(N_c)를 알아보기 위해서 본 연구에서는 팽윤방법을 이용하여 실험하였다. 가교밀도는 Flory-Rehner 식 (3)을²⁸ 사용하여 계산하였다.

$$N_c = -\frac{N_A \ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{2V_s \left(\frac{1}{V_r^3} - \frac{V_r}{2} \right)} \quad (3)$$

여기에서 N_c 는 단위체적당 crosslink 수 ($/\text{cm}^3$), V_r 은 팽윤시료 중 중합체의 부피 분율, V_s 는 용매의 몰부피, χ 는 고무와 용매 사이의 상호작용계수, N_A 는 아보가드로 수 ($6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$)이다.

V_r 은 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$V_r = \frac{W_d / \rho_r}{(W_d / \rho_r) + (W_s - W_d) / \rho_s} \quad (4)$$

여기에서 W_d 는 건조된 시료의 무게, W_s 는 팽윤된 시료의 무게, ρ_r 은 고무 컴파운드의 밀도, ρ_s 는 용매의 밀도이다.

시편은 평형 팽윤상태에 도달할 때(약 48 hr)까지 용매에 완전히 잠기게 하였으며, 시편을 꺼내어 표면에 묻어 있는 용매를 닦아내고 무게를 잰다. 그 후 시편을 오븐에 넣어 (120 °C, 48 hr) 용매를 완전히 제거하고 다시 무게를 잰다. 유기용매로 톨루엔($\rho_s=0.865 \text{ g/cm}^3$, $V_s=106.52 \text{ cm}^3/\text{mol}$)을 사용하였다. 천연고무와 톨루엔 사이의 상호작용계수(χ)는 0.393으로 알려져 있다.²⁹

가교된 시편의 $\tan \delta$ 측정은 Advanced Rheometric Expansion System G2(ARES G2; TA사)를 이용하여 strain 1%에서 0.1~50 Hz 범위의 frequency 로 25 °C와 70 °C의 조건으로 측정하였다.

$\tan \delta$ 는 저장탄성률(G')에 대한 손실탄성률(G'')의 비로 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\tan \delta = \frac{\text{Loss Modulus}(G'')}{\text{Elastic Modulus}(G')} \quad (5.1)$$

$$G'(\omega) = G^* \cos \delta \quad (5.2)$$

$$G''(\omega) = G^* \sin \delta \quad (5.3)$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G''}{\omega} = \frac{G^*}{\omega} \sin \delta \quad (5.4)$$

여기에서 ω 는 진동수; G^* 는 complex modulus; δ 는 위상각; $G'(\omega)$ 는 storage modulus; $G''(\omega)$ 는 loss modulus; $\eta'(\omega)$ 는 dynamic viscosity를 나타낸다.

주기적인 변형하에서 저장탄성률(G')은 고무 내에 축적된 탄성에너지 및 탄성거동, 손실탄성률(G'')은 여러 가지 형태로 손실된 에너지 및 점성거동과 관련되어 있다. 한편 Payne는 손실탄성률(G'')의 변화가 필러 네트워크의 파괴와 재형성에 관련이 있다고 정의하였다.³⁰

결과 및 토론

동일한 촉진제의 함량변화가 실란/실리카로 충전된 천연고무 복합소재의 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 촉진제(MBT)가 첨가되지 않은 컴파운드(이하 M0)와 촉진제가 1 phr(이하 M1), 2 phr(이하 M2), 3 phr(이하 M3), 4 phr(이하 M4) 포함된 컴파운드의 가황특성, 기계적 물성을 비교평가하였다.

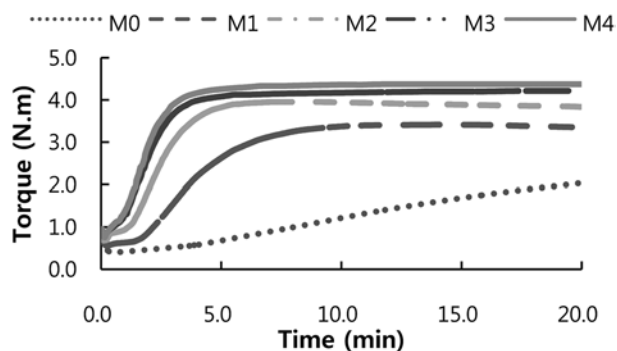


Figure 2. Cure characteristics of the silane/silica/natural rubber compounds with various MBT contents (0, 1, 2, 3, 4 phr).

가황특성. Figure 2는 촉진제의 양에 따른 각 컴파운드의 rheograph를 160 °C에서 20분 경과시킨 조건으로 측정하여 나타낸 그림이다.

최저 토크값에서 Mooney 단위가 2포인트 위로 올라갔을 때의 시간(t_{s2})은 다음과 같이 나타났다.

$$t_{s2}|M4(27)<M3(31)<M2(54)<M1(107)<M0(278)$$

[단위 : sec]

즉, MBT양이 증가함에 따라 가류가 시작되는 시점을 나타내는 t_{s2} 가 점차 빨라지는 경향을 보였다. 또한 촉진제를 넣지 않은 컴파운드(M0)와 촉진제를 넣은 나머지 컴파운드들(M1-4)간의 t_{s2} 값이 큰 차이를 보였다. 이는 촉진제가 가황시간의 단축에 미치는 영향이 큰 것으로 파악할 수 있으며, 본 연구에서 실리카가 충전된 컴파운드에서도 카본블랙이 충전된 컴파운드와 유사하게 촉진제의 첨가량이 증가함에 따라 가류속도가 빨라지는 현상을 실험적으로 보여주었다.

토크값이 최저점으로부터 최고점과 최저점 차이의 90%에 도달할 때까지 걸리는 시간(t_{90})은 다음과 같이 나타났다.

$$t_{90}|M4(200)<M3(213)<M2(251)<M1(421)<M0(1041)$$

[단위 : sec]

t_{90} 또한 t_{s2} 와 유사하게 MBT의 첨가량이 증가함에 따라 점차 빨라지는 경향을 나타냈다. 또한 MBT의 첨가량이 증가함에 따라 컴파운드간 t_{90} 의 차이는 M0과 M1의 차이값에 비해서 M3와 M4의 차이값이 낮았다. 이는 MBT가 소량일 때는 효과적으로 가황속도를 단축시키는 역할을 수행하였으나, 일정 수치의 함량을 넘어서면 첨가량 증가에 비례한 만큼 선형적으로 가황속도의 단축이 일어나지 않는데 이는 반응할 고무의 활성점의 감소에 의한 것으로 고려된다.

가교밀도 정도를 나타내는 $T_{max-min}$ 는³¹ 다음과 같이 나타났다.

$$T_{max-min}|M0(1.6)<M1(2.8)<M2(3.3)<M3(3.4)<M4(3.6)$$

[단위 : N.m]

MBT양이 증가함에 따라 가교밀도의 정도와 비례하는 $T_{max-min}$ 의 값도 증가하였다. 이는 다음에 보여줄 팽윤실험으로 측정한 가교밀도의 값과 같은 경향을 나타낸다. 자세한 사항은 고찰부분에서 논의하겠다.

가황특성에 대한 결과는 Table 3, Figure 3에 요약하였다.

컴파운드들간 가황속도의 차이를 알 수 있는 cure rate index(CRI)는 다음과 같이 나타났다.

$$CRI|M1(0.12)<M2(0.30)<M3(0.48)<M4(0.55)<M5(0.57)$$

[단위 : sec⁻¹]

MBT의 첨가량이 증가할수록 CRI값이 증가하는 것을 보여주었다. 이는 MBT의 첨가량이 증가할수록 컴파운드의 가황속도가 빨라지는 것을 의미한다.

기계적 물성. 300% 모듈러스는 다음과 같은 크기 순서로 나타났다.

$$300\% \text{ 모듈러스}|M0(2.7)<M1(4.2)<M2(5.0)<M3(5.5)<M4(5.7)$$

[단위 : MPa]

MBT함량이 증가함에 따라 300% 모듈러스 값도 점차 증가하였는데 이는 MBT의 첨가량이 증가할수록 가교밀도가 증가하여 Figure 4의 stress-strain (S-S) curve에서

Table 3. Vulcanization Properties of Silane/Silica/Natural Rubber Compounds with Various MBT Contents

Concentration	T_{min} (Nm)	T_{max} (Nm)	$T_{max-min}$	t_{s1} (sec)	t_{90} (sec)	$t_{90}-t_{s1}$	CRI (sec ⁻¹)
M0	0.4	2.0	1.6	225	1041	816	0.12
M1	0.6	3.4	2.8	90	421	331	0.30
M2	0.7	4.0	3.3	42	251	209	0.48
M3	0.8	4.2	3.4	31	213	182	0.55
M4	0.8	4.4	3.6	26	200	174	0.57

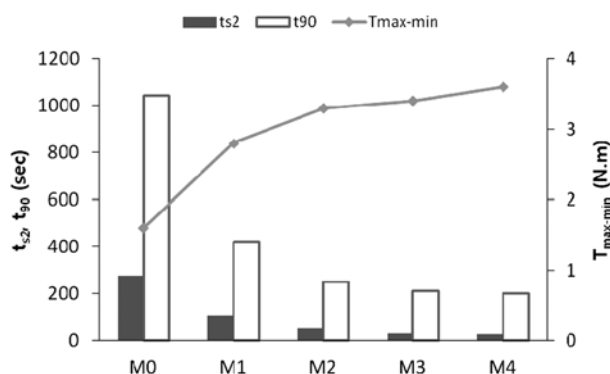


Figure 3. Vulcanization property of silane/silica/natural rubber compounds with various MBT contents (0, 1, 2, 3, 4 phr).

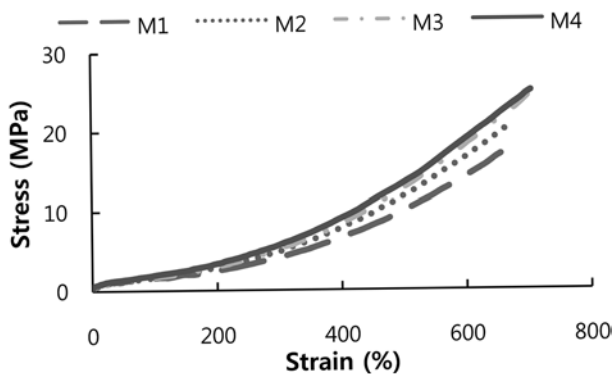


Figure 4. Stress-strain curves of silane/silica/natural rubber compounds with various MBT contents.

보듯이 기울기 값이 증가한 것으로 판단된다.

인장강도는 다음과 같은 크기 순서로 나타났다.

인장강도[M0(9.7)<M1(17.2)<M2(21.6)<M4(24.8)<M3(25.7)]
[단위 : MPa]

MBT함량이 증가함에 따라 인장강도도 증가하다가 M3와 M4 구간에서 약간 감소하는 경향을 나타냈는데, M4의 높은 모듈러스가 신장률에 영향을 미쳐서 시편이 파단되는 시점이 다른 함량의 시편들에 비해 빨라져서 인장강도 값이 조금 감소한 것으로 판단된다.

신장률은 다음과 같은 크기 순서로 나타났다.

신장률[M0(590)<M1(660)<M2(690)<M4(710)<M3(730)]
[단위 : %]

인장강도와 마찬가지로 MBT함량이 증가함에 따라 신장률도 증가하다가 M3와 M4 구간에서 약간 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Figure 4의 S-S curve에서 보듯이 M4의 높은 모듈러스 값이 신장률에 영향을 미쳐서 시편이 파단되는 시점이 M3시편에 비해 빨라져 오히려 그 값이 조금 감소한 것으로 판단된다.

S-S curve는 Figure 4, 기계적 물성의 결과는 Figure 5에 각각 나타났다.

전체적인 모듈러스는 MBT 첨가량이 M4, M3, M2, M1순으로 감소하면서 값이 작아짐을 보여주었다. M1과 M2의 인장강도 및 신장률은 모듈러스의 크기 순서에 비례하였으나 M3와 M4는 그렇지 않으며, 이는 위에서 설명한 바와 같이 M4의 높은 모듈러스가 시편이 파단되는 시점에 영향을 미쳐서 M3에 비해 빨리 파단된 것으로 판단된다.

고무-실리카간 상호작용 (α_f). 고무-충전제간 상호작용계수는 충전제와 관련된 상수로서 믹싱과 가황 과정 이후에 가황물 내에 존재하는 충전제의 구조 발달 정도를 나타낸다. Wolff는 ‘보강성과 가교반응 사이의 관계는 독립적이다.’

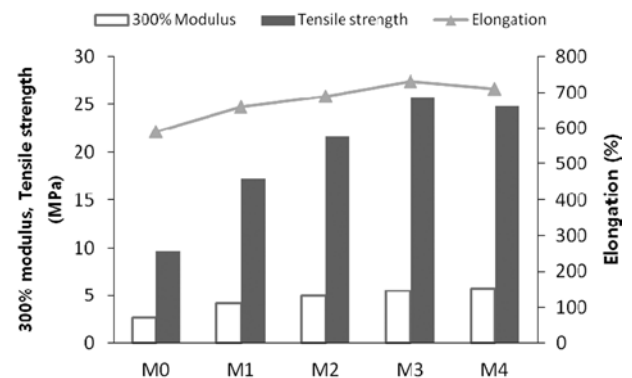


Figure 5. Mechanical property of silane/silica/natural rubber compounds with various MBT contents (0, 1, 2, 3, 4 phr).

라고 표현하였다.²⁷

각각의 MBT첨가량(1, 2, 3, 4 phr)에 대해서 실리카량이 증가됨에 따라 α_f 값 역시 증가하는 경향을 나타냈다. Wolff는 카본블랙이 충전된 컴파운드는 충전제의 양에 관계없이 α_f 값이 일정하고, 실리카가 충전된 컴파운드는 충전제량이 변화함에 따라 α_f 값이 일정하지 않다고 위와 같이 설명하였고²⁷ 본 실험의 결과 역시 Wolff의 설명과 유사한 결과를 나타냈다. 하지만, 양기능성 실란이 첨가되었을 시 MBT의 첨가량 변화와 α_f 값의 경향성 사이의 연구 결과는 기존에 실험으로 확인된 결과가 없었다. Wolff는 실리카만 첨가하여 α_f 값을 측정하였지만 본 실험에서는 실란이 처리된 실리카 시스템에서 촉진제의 첨가량 변화가 α_f 값에 미치는 영향을 관찰하였고 MBT 첨가량에 따라서 고무-실리카간 상호작용을 나타내는 α_f 값의 변화가 나타나지 않는 것을 발견하였다. α_f 는 고무-충전제간 상호작용으로 MBT의 첨가량보다는 충전제의 성질에 더 큰 영향을 받은 것으로 판단된다. 실리카는 카본블랙에 비해 쉽게 응집이 일어나며 2차 구조가 발달한다. 충전되는 실리카가 많을수록 2차 구조의 발달이 더 잘 이루어져 α_f 값이 증가하는 경향이 나타났다. 각 컴파운드의 α_f 값은 Table 4에 요약하였다.

가교밀도 측정. MBT의 첨가량에 따른 가교밀도의 변화를 Figure 6에 나타내었다.

Table 4. α_f of Silane/Silica/Natural Rubber Compounds with Various MBT Contents

		Silica(phr)			
		10	20	30	40
MBT(phr)	1	-0.58	2.40	3.08	3.61
	2	0	2.88	3.42	3.89
	3	0.08	2.74	3.15	3.65
	4	0.73	2.93	3.55	3.96

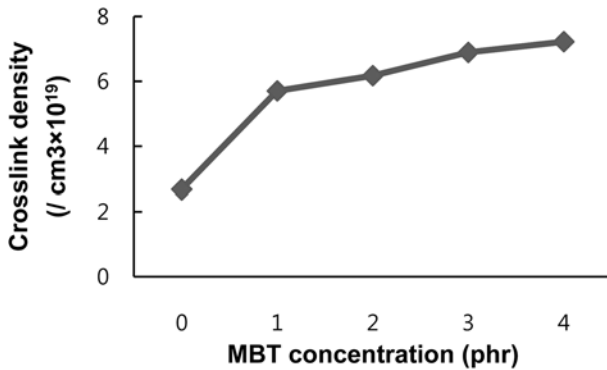


Figure 6. Crosslinking density of silane/silica/natural rubber compounds with various MBT contents.

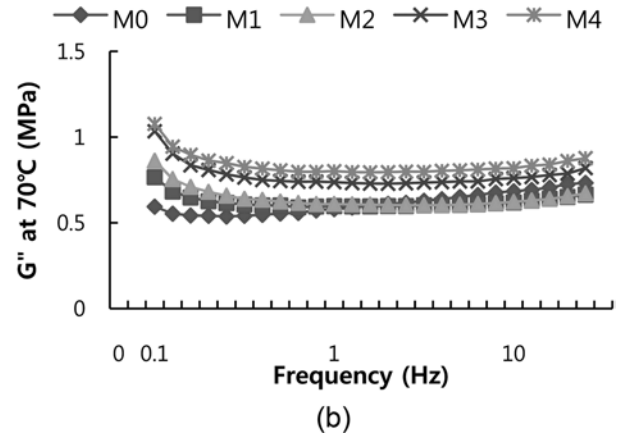
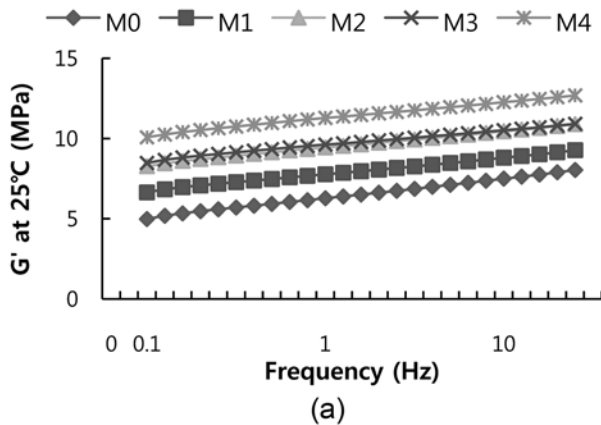
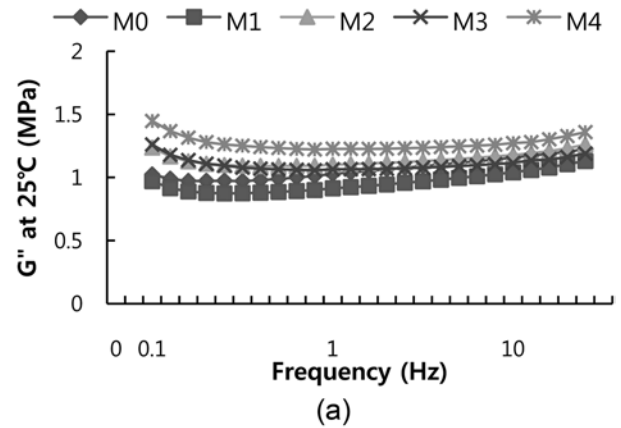


Figure 8. Loss modulus as a function of frequency of each compound with various MBT contents. (a) 25 °C; (b) 70 °C.

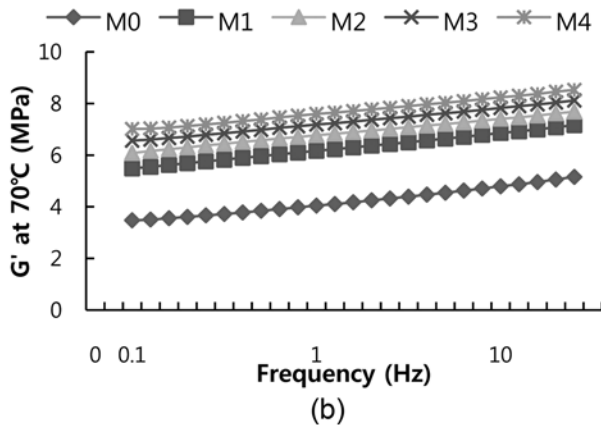


Figure 7. Storage modulus as a function of frequency of each compound with various MBT contents. (a) 25 °C; (b) 70 °C.

MBT의 첨가량에 따른 가교밀도를 팽윤(swelling)실험을 통해서 측정해 본 결과, MBT의 첨가량이 증가할수록 가교밀도도 증가하였다. 충전제의 양이 동일한 상태에서 촉진제

의 양이 증가함에 따라 황이 가교반응에 참가하는데 영향을 미친 것으로 판단된다. 가교밀도의 증가는 rheograph의 $T_{\max-\min}$ 에서도 확인할 수 있었다(Figure 2참조). 한편, M0과 M1, 2, 3, 4의 차이는 크게 나타났다. 촉진제가 없는 경우 가교밀도 측면에서 촉진제가 첨가된 경우에 비하여 가황 반응의 효율성이 매우 떨어진다는 것을 관측할 수 있었다.

점탄성 특성. 25 °C와 70 °C에서 촉진제의 첨가량 및 진동수 변화에 따른 가교된 시편의 저장 탄성률(G')을 Figure 7(a), (b)에 나타내었다. G' 은 온도와 촉진제 첨가량에 관계없이 진동수가 증가할수록 증가하였다. 이는 진동수(Hz)가 증가할수록 고무 내에 축적되는 탄성에너지가 늘어난다고 관련 지을 수 있고 이는 일반적인 경향이다.²⁴ 촉진제 첨가량에 관해서는 25 °C와 70 °C 모두에서 MBT의 첨가량이 높을수록 G' 이 크게 나타났다. MBT 첨가량이 0에서 4 phr까지 증가하면서 그물과 같은 3차원 망상구조의 형성이 더 이뤄지고 가교밀도가 높아져서 탄성거동을 보인다고 해석된다.

한편, 온도가 25 °C에 비해 70 °C일 때 G' 이 모두 감소

하였는데 온도가 높아짐에 따라 고무 사슬의 운동성이 증가함에 따른 가소화 현상이 일어난 것으로 판단되며 이는 일반적인 경향이다.²⁴ 그리고 MBT가 4 phr일 때 감소폭이 가장 큰 것으로 볼 때 온도증가의 영향을 가장 크게 받은 것으로 보인다.

25 °C와 70 °C에서 촉진제의 첨가량 및 진동수 변화에 따른 가교된 시편의 손실 탄성률(G'')을 Figure 8(a), (b)에 나타내었다. G'' 은 온도와 촉진제 첨가량에 관계없이 초기 진동수 영역에서는 낮은 값을 나타내다가 진동수가 증가할수록 증가하였다. 분자사슬의 파괴 및 재형성과 관련된 G'' 은 일정 변형률로 가해지는 횟수가 증가하면서 역시 증가한 것으로 생각되며 초기 영역에서 낮은 것은 진동수의 크기가 상대적으로 적어서 G'' 의 증가에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다.

25 °C에 비해 70 °C일 때 G'' 이 모두 감소하였는데 고온에서 사슬간의 결합력이 느슨해 지면서 고분자 사슬의 유동성 저해 요소가 약화된 것(유동성 증가)에 기인한 것으로 해석된다.

25 °C와 70 °C에서 촉진제의 첨가량 및 진동수 변화에 따른 가교된 시편의 $\tan\delta$ 를 Figure 9(a), (b)에 나타내었다. 25 °C와 70 °C에서 진동수가 증가할수록 $\tan\delta$ 가 증가하는 현상을 보였다. M0 (MBT; 0 phr)의 $\tan\delta$ 가 25 °C와 70 °C에서 모두 가장 컸는데 이는 촉진제가 포함된 시편(M1, 2, 3, 4)에 비해 낮은 G' 에 기인한다. 가교밀도 측정에서도 나타나듯이, M0의 가교밀도 정도는 M1, 2, 3, 4에 비해 크게 떨어지며 이는 낮은 탄성특성과 연관된다. 25 °C에 비해 70 °C에서 $\tan\delta$ 값이 모두 낮았는데 이는 고온에서 고분자 사슬의 유동성 저해요소가 약화됨에 의한 것으로 판단된다. 즉, G'' 이 감소한 것에 기인한다. 또한 70 °C에서 $\tan\delta$ 값이 상온에 비해 낮다는 것은 G'' 감소에 의한 상대적인 탄성값의 증가를 의미한다. 이를 타이어에 적용할 경우, 주행중인 타이어의 온도가 상승함에 따라 $\tan\delta$ 값과 회전저항력(rolling resistance)의 감소에 의한 연비절감의 효과가 나타난다.¹⁴

MBT의 함량차이가 큰 M1과 M4를 선택하여 비교해보면, 25 °C에서 M1의 $\tan\delta$ 값이 M4에 비해 컸으나 70 °C에서는 반대되는 현상이 나타났다. 25 °C에서 70 °C로 온도를 변화시켜 측정할 때, M1과 M4는 모두 G' 과 G'' 이 감소하였는데 G'' 이 감소하는 폭은 비슷하였으나 G' 의 감소폭은 M1에 비해 M4가 더 컸다. 이 요소가 70 °C에서 $\tan\delta$ 값이 M4가 M1에 비해 커지게 되는 것에 기여했다. 즉 온도상승으로 인한 고분자 사슬의 유동성 증가가 끼치는 영향이 M1에 비해 M4일 경우(촉진제의 첨가량이 많을 경우) 더 큰 것으로 판단된다. 하지만, M2와 M3는 위와 같은 경향성이 나타나지 않았다. 이는 촉진제 첨가량의 차이가 크지 않기 때문에 뚜렷한 결과를 얻지 못한 것으로 추측된다.

고찰. Scheele와 Cherubim은¹¹ 황의 양, 반응 온도 등 다른 인자가 동일한 상태에서 촉진제의 첨가량이 증가함에 따라 가황이 빠른 속도로 일어난다고 보고하였다. 황과 촉진제가 반응하여 생성된 중간반응물이 가황과정에 관여

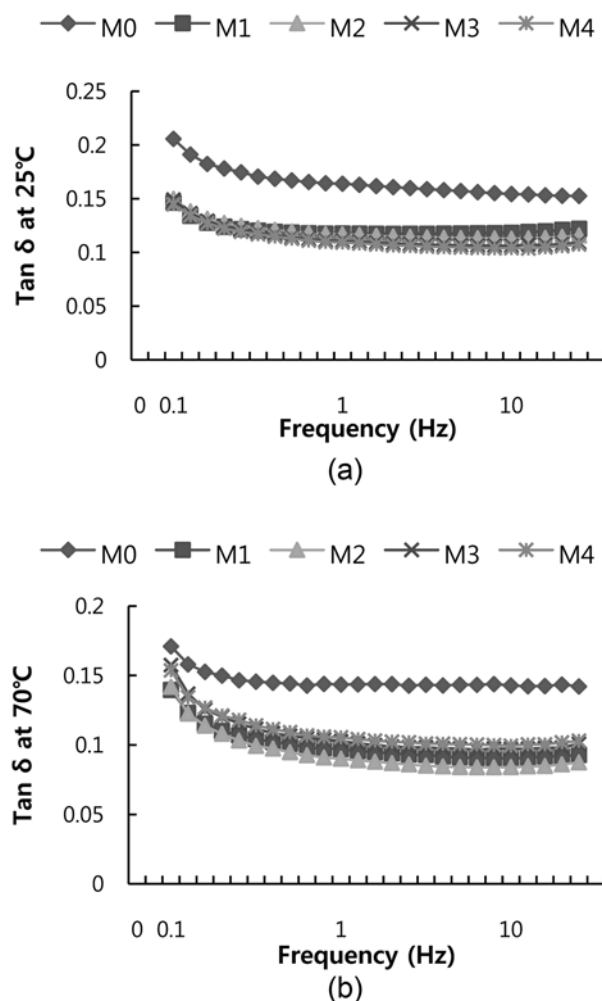


Figure 9. $\tan\delta$ as a function of frequency of each compound with various MBT contents. (a) 25 °C; (b) 70 °C.

하는데 있어서 촉진제의 첨가량이 중간반응물을 생성하는데 영향을 미치기 때문이라고 설명하였다. 그 밖에 다른 연구자들^{10,12,13} 또한 카본블랙이 충전된 컴파운드에서 thiazole 및 sulfenamide 계 촉진제의 첨가량이 증가할수록 가황속도가 빨라진다는 의견을 피력하였다. 하지만, 이들의 연구는 카본블랙이 충전된 시스템이었고 가교 밀도에 대한 연관성은 언급하지 않았다.

본 실란/실리카가 충전된 시스템의 연구에서는 MBT 촉진제의 함량이 증가함에 따라 t_{52} 와 t_{90} 가황시간이 빨라지는 것을 관찰하였다. 이 결과는 이전 연구자들의 카본블랙이 충전된 시스템의 연구결과와^{10,11} 같은 경향을 보인다. 가황과정에서 초기 반응의 메커니즘은 촉진제 일부가 분해되는 것과 연관이 있다.²⁸ 황의 교환 반응이 지배적인 유도 단계에서 촉진제의 양이 많을수록 polysulfide 구조가 많이 생성된다. 아연이온이 존재할 경우 polysulfide 구조는 Figure 10에서 보여주듯이 아연이온 복합체의 성격을 띠게 된다. 촉

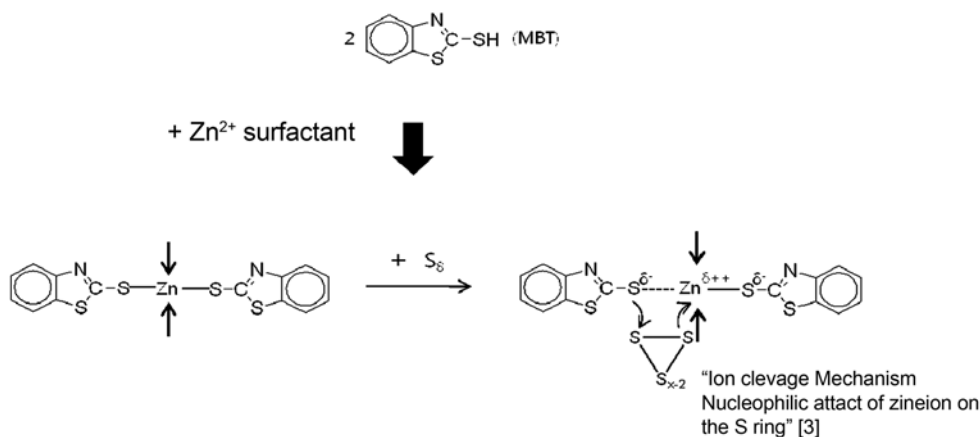


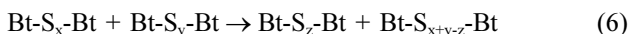
Figure 10. Schematic illustration of zinc complex formation³³⁻³⁶ and sulfur pick-up reaction.³

진제 및 황(di-, polysulfide)이 고갈되면 활성화 단계가 끝나게 되고 폴리머 사슬에 일제히 가교가 일어난다.³² 촉진제가 많을수록 가교에 참여할 수 있는 황을 빠르게 고갈시켜 촉진제와 황이 결합된 복합체를 형성하고 가교가 일어나게 함으로써 t_{50} 와 t_{90} 가황시간이 빨라지게 되는 것으로 유추할 수 있다. 이는 카본블랙이 충전된 컴파운드에서 나타나는 경향과 일치한다.¹⁰⁻¹³

본 실험에서 촉진제의 첨가량이 증가함에 따라 가교밀도(팽윤실험)와 $T_{\max-\min}$ 또한 증가하여 최대값을 보여주는 것을 관찰하였는데, Ghosh는 이를 촉진제의 첨가량이 증가함에 따라 긴 길이의 crosslink 사슬이 교환 및 탈황반응에 의하여 좀더 짧은 길이로 재분배되어 비록 각 컴파운드에 가교제인 황의 양이 동일할 지라도 전체적인 가교밀도의 증가를 초래한 것으로 Figure 11(1)과 (2)와 같이 설명하였으며 본 실험의 결과도 Ghosh의 이론으로 설명된다. 구체적으로 촉진제 첨가량의 증가는 황과 촉진제가 결합된 구조 사이에서 더 많은 교환반응, 탈황반응을 발생시킨다.³⁷ 이는 짧은 길이의 crosslink 사슬이 더 짧은 시간에 더 많이 형성되는 결과를 낳는 것으로 해석된다.

교환반응.³⁸⁻⁴¹ Figure 11(1)에 나타난 교환반응은 polysulfides (Bt-S_x-Bt, Bt-S_y-Bt etc.)의 최종적인 길이에 대한 분포에 영향을 미치는데 이는 결국 crosslink 사슬길이의 분배와 연관된다. 라디칼반응을 통해서 일어나기 보다는 polysulfides 사이에 협동반응을 통해서 일어나며 교환반응이 일어나는 빈도가 높을수록 polysulfides 사슬의 길이가 줄어들어 최종적으로 길이가 짧은 crosslink 사슬이 다수 형성된다.

즉 다음과 같이 요약된다.



탈황반응(Desulfuration Reaction).⁴²⁻⁴⁶ Crosslink의 탈황반응은 길이가 긴 polysulfidic crosslinks에서 황의 분자량이 줄어들음으로 해서 결국 좀 더 안정적인 di-, monosulfidic

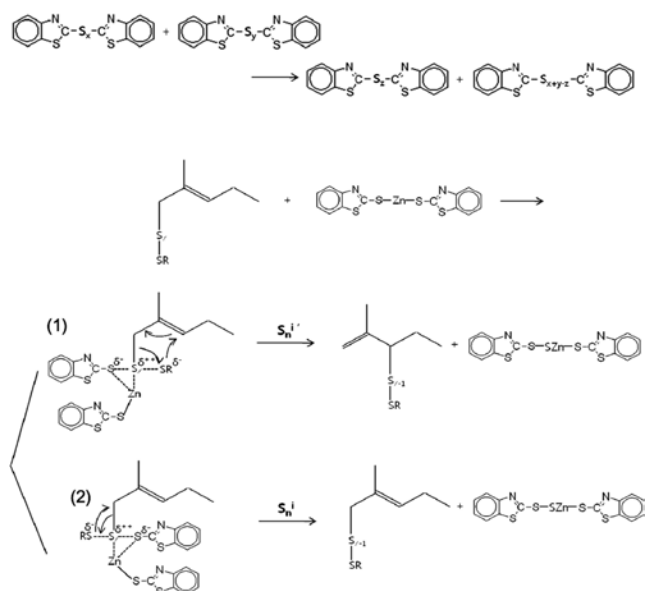
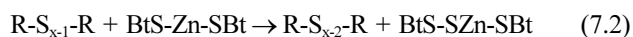
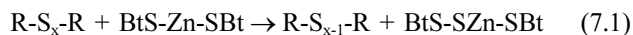


Figure 11. Schematic illustration of (1) exchange reaction between polysulfide accelerators³⁸⁻⁴¹; (2) crosslink desulfuration reaction⁴²⁻⁴⁶.

crosslinks를 생성한다.

위의 연속적으로 일어나는 단계반응은 polysulfidic crosslinks가 monosulfidic crosslink를 형성할 때까지 반응하고 이에 관여하는 아연-촉진제 복합체구조인 BtS-SZn-SBt는 crosslink 전구체를 거쳐 결국 가교를 형성한다. 촉진제의 첨가량이 높아짐에 따라 탈황반응이 많이 발생하게 되고 이는 다수의 안정적인 monosulfidic crosslinks를 생성하게 하여 가교밀도를 높이는데 기여한다[Figure 11(2) 참조].

요약하면 다음과 같이 표현된다.



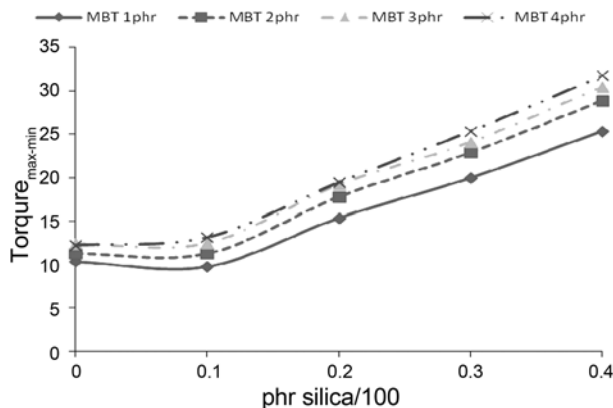


Figure 12. Torque rise ($T_{\max-\min}$) of each compound as a function of silica loading with various MBT contents.

Figure 12은 충전제와 촉진제 첨가량을 변화시킨 조건에서 $T_{\max-\min}$ 와 충전제 첨가량을 각 축에 나타낸 그래프이다.

Figure 12 그래프에 나타낸 $T_{\max-\min}$ 와 충전제 첨가량의 관계는 α_f 를 나타내는 식 (2)를 유도하는데 사용된다. 충전제에 의한 보강성 증가가 고무-충전제간 상호작용계수(α_f)에 영향을 미치지 않는다면 다음과 같은 조건이 성립된다.²⁷

$T_{\max-\min}$ 와 충전제 첨가량을 각 축으로 하는 그래프에서, 1) 촉진제와 황의 첨가량에 따라서 각기 다른 기울기의 “선형관계”가 나타난다.

2) 선형으로 그려진 그래프의 연장선들이 X축의 일정한 점에서 교차한다.

Figure 12에서 MBT의 첨가량 별로 나타낸 좌표값들을 연결한 선이 선형관계를 나타내지 않았고 실리카량이 증가함에 따라 점점 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 X축의 일정한 점에서 교차하는 연장선들을 나타낼 수 없었다. 실리카는 임계농도 이상에서 2차 결합구조(agglomerate)가 형성된다. 그래프의 기울기가 선형이 아닌 것은 발달된 2차 구조를 가진 실리카가 α_f 값에 영향을 미치는 것을 의미한다.

그리고 팽윤실험과 레오미터로 측정한 $T_{\max-\min}$ 을 통해 관찰한 가교밀도 증가 결과를 다른 연구자들의 연구에³⁷⁻⁴⁶ 의하면 촉진제량의 증가가 컴파운드 내 결합하는 황의 소모속도와 monosulfidic crosslink 사슬을 증가시키는 역할을 한 것으로 해석된다.

MBT의 첨가량이 실란/실리카/천연고무의 가황특성에 미치는 영향 비교. 본 실험실에서는 촉진제가 실리카/고무 소재에 미치는 영향에 대해서 단계적으로 연구해왔다. Thiazole 계인 MBT는 thiuram과 sulfenamide 계 촉진제들과 비교하였을 시, 실리카가 충전된 시스템에서 가황속도가 thiuram, thiazole, sulfenamide 계의 순서로 느려지는 것을 관찰하였다.⁴⁷ 또한 실리카와 카본블랙이 충전된 컴파운드를 비교하였을 시, 표면의 수산화기(OH-)로 인해 극성을 띠는 실리카의 영향으로 촉진제가 흡착됨에 따라 실리카 컴파운드의 가황시간이 더 느려지는 것으로 결론을

얻었다.⁴⁸⁻⁵⁰ 본 연구에서는 MBT 첨가량의 증가가 실란/실리카/천연고무 소재 내에서 가황시간의 단축과 기계적 물성의 증가에 기여하지만 α_f 값의 증가에는 크게 기여하지 않는다는 것을 최초로 발견하였다.

결론

실란/실리카로 충전된 천연고무 복합소재에 대해서 MBT 촉진제의 함량변화가 미치는 영향을 파악하기 위해 가황특성($T_{\max}$, $T_{\min}$, t_{s2} , t_{90} , CRI)과 기계적 물성(300% 모듈러스, 인장강도, 신장률), 고무-실리카간 상호작용계수(α_f), 가교밀도를 비교 및 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

동일 조건에서 MBT의 첨가량을 증가시켰을 때,

1. 천연고무-실란/실리카간 상호작용계수(α_f)에 큰 변화가 나타나지 않았다. 하지만, 실리카 첨가량이 증가함에 따라 α_f 값이 증가하는 경향이 나타났다. 즉 실리카 첨가량의 증가에 따른 실리카 2차 결합구조(agglomerate)가 발달함에 따라 α_f 값의 증가에 영향을 미치지만, MBT의 첨가량 증가는 α_f 값의 증가에 큰 영향을 미치지 않는다.

2. MBT 첨가량의 증가는 황의 길이가 짧은 crosslink 사슬이 지배적인 형태를 형성하기 때문에 가교밀도의 증가에 영향을 미쳤고 기계적 물성의 증가를 나타내었다. 즉 300% 모듈러스는 증가하였고 인장강도와 신장률은 MBT의 첨가량이 3 phr일 때 최대값을 나타내었다. 따라서 ① 레오미터를 통해 측정한 가교밀도, $T_{\max-\min}$,가 증가하였고 ② 팽윤실험을 통해 측정한 가교밀도 또한 증가하는 것을 관찰하였다.

3. 황과 촉진제가 반응하여 형성되는 중간생성물의 생성속도를 증가시킴으로써 해서 가황시간을 단축시킴에 따라 t_{s2} , t_{90} 가황시간이 빨라졌다.

참고문헌

1. C. Goodyear, U. S. Patent 3, 633 (1844).
2. G. Oenslager, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 232 (1933).
3. L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, and B. Saville, in *The Chemistry and Physics of Rubber like Substances*, L. Bateman, Editor, John Wiley and Sons, New York, Chapter 19 (1963).
4. C. W. Bedford, U. S. Patent 1,371,662 (1921).
5. L. B. Sebrell and C. W. Bedford, U. S. Patent 1,544,687 (1925).
6. G. Bruni and E. Romani, *Indian Rubber Journal*, **62**, 18 (1921).
7. E. Zaucker, M. Bogemann, and L. Orthner, U. S. Patent 1,942,790 (1934).
8. C. Andrew, *An Introduction to Rubber Technology*, 2nd ed., Smithers Rapra Technology, Shawbury, 1999.
9. M. J. R. Loadman and C. W. William, *Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Norwell,

- 1998.
10. O. Lorenz and E. Echte, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 117 (1958).
11. W. Scheele and M. Cherubim, *Rubber Chem. Technol.*, **34**, 606 (1961).
12. E. Morita and E. J. Young, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 844 (1963).
13. S. K. Bhatnagar and S. Banerjee, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 1366 (1969).
14. J. L. White and K. J. Kim, *Thermoplastic and Rubber Compounds*, Hanser, Munich, 2008.
15. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
16. S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **34**, 280 (1981).
17. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 967 (1982).
18. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
19. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
20. R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
21. K. J. Kim and J. L. White, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 50 (2001).
22. K. J. Kim, *Carbon Lett.*, **10**, 109 (2009).
23. K. J. Kim and J. VanderKooi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 772 (2004).
24. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
25. S. M. Kim, C. S. Nam, and K. J. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 144 (2011).
26. A. Y. Coran, in *Science and Technology of Rubber*, 3rd ed., J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, Editors, Academic Press, New York, Chapter 7 (2005).
27. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
28. P. J. Flory and J. Rehner, *Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
29. C. J. Sheelan and A. L. Basio, *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 149 (1966).
30. A. R. Payne, *Rubber Plast. Age*, **42**, 963 (1961).
31. A. N. Gent, *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, 2nd ed., Hanser, Munich, 2001.
32. A. V. Chapman and M. Porter, in *Natural Rubber Science and Technology*, A. D. Roberts, Editor, Oxford University Press, Oxford, 1988.
33. M. M. Coleman, J. R. Shelton, and J. K. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 938 (1973).
34. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 679 (1964).
35. M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2193 (1995).
36. F. W. H. Kruger and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2643 (1991).
37. P. Ghosh, S. Katore, P. Patkar, J. M. Caruthers, and V. Venkatasubramanian, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 592 (2003).
38. M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 169 (1994).
39. E. N. Guryanova, *Q. Rep. Sulfur. Chem.*, **5**, 113 (1970).
40. F. Lamar, in *Organic Chemistry of Sulfur*, S. Oae, Editor, Plenum Press, New York, 1977.
41. P. J. Nieuwenhuizen, A. W. Ehlers, J. W. Hofstraat, S. R. Janse, M. W. F. Nielen, J. Reedijk, and E. J. Baerends, *Chem.-Eur. J.*, **4**, 1816 (1998).
42. N. J. Morrison and M. Porter, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984).
43. C. G. Moore and B. R. Trego, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1957 (1964).
44. R. B. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 211 (1992).
45. R. B. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 822 (1992).
46. M. Andreis, J. Liu, and J. L. Koenig, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1389 (1989).
47. C. Y. Choi, S. M. Kim, Y. H. Park, M. K. Jang, J. W. Nah, and K. J. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 411 (2011).
48. S. M. Kim and K. J. Kim, Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry Spring Meeting, ICC JEJU, Jeju, Korea, May (2012).
49. S. M. Kim and K. J. Kim, Korean Institute of Rubber Industry Spring Meeting, University of Suwon, Korea, March (2012).
50. S. M. Kim and K. J. Kim, *Adv. Polym. Tech.*, submitted 2012.