

실란 구조가 실리카 복합소재 내 구조발달 상호계수(α_c)에 미치는 영향

김성민 · 김광제[†]

동아타이어공업(주)

(2013년 10월 22일 접수, 2013년 11월 22일 수정, 2014년 3월 13일 채택)

Effects of Silane Structure on Composite Interaction Parameter (α_c) of Silica Filled Rubber Compounds

Sung Min Kim and Kwang Jea Kim[†]

Dong Ah Tire & Rubber Co., Ltd., 1077 Yangsandaero, Yangsan-city, Gyeongnam 626-110, Korea

(Received October 22, 2013; Revised November 22, 2013; Accepted March 13, 2014)

초록: 극성을 띠고있어 응집되는 성향이 카본블랙에 비해 강한 실리카의 분산도는 고무 복합소재의 물성을 좌우하는 중요한 요소이다. Wolff는 입자간 상호계수(α_f)를 도입하여 충전제간의 구조발달을 최초로 표현하였다. 하지만, 양기능성 실란의 도입에 따라 형성되는 3차원 구조발달은 표현할 수 없었다. 후에 이를 보완하기 위하여 Wolff의 표현은 복합소재 내 α_f 를 포함하는 구조발달 상호계수 α_c 로 확장되어 표현되었지만, 실험적으로 이 표현을 증명한 연구는 없었다. 이 논문은 구조발달 상호계수인 α_c 를 α_f (실리카-실리카간 구조발달 상호계수), α_{fp} (실리카-실란-고무간 구조발달 상호계수), α_p (고무-고무간 구조발달 상호계수)로 고려하여 단기능성 및 양기능성 실란으로 처리된 실리카가 함유된 복합소재를 실험에 의해 최초로 표현하였다. 구조가 다른 실란들(PTES, OTES, TESP, TESPT)을 이용하여 구조발달 상호계수 α_c 를 구성하는 α_f , α_{fp} , α_p 의 수치들을 측정하고 계산하였다. TESPT가 첨가된 복합소재의 α_c 의 값은 1.64이며, 이를 구성하고 있는 α_f , α_{fp} , α_p 는 각각 0.99, 0.31, 0.34로 나타났다.

Abstract: Due to the polar characteristics of silica compared to carbon black, the degree of silica dispersion, which affects the mechanical properties of rubber compounds, is an important issue. Wolff first introduced the in-rubber structure of particles (α_f) to express the structure development in the compounds; however, with the introduction of bifunctional silanes, his theory could not explain the 3-dimensional network structure of the compounds. Later his theory was expanded to express the composite interaction parameter (in-rubber structure of the compound) (α_c), which included Wolff's filler-filler interaction parameter (α_f), however, there was no reported experimental result proving the theory. This research first experimentally expressed the in-rubber structure of the compound α_c ($= \alpha_f + \alpha_{fp}$ (filler-silane-rubber interaction parameter) + α_p (rubber-rubber interaction parameter)) upon mono- and bifunctional silane treated silica filled natural rubber (NR) compounds. Using different structure silanes, i.e. PTES, OTES, TESP, and TESPT, the α_c value of each compound was measured and calculated. The α_c value of TESPT treated silica filled compound was 1.64, which composed of α_f (0.99), α_{fp} (0.31), and α_p (0.34).

Keywords: in-rubber structure of the compound (α_c), silica, silane, Wolff's theory, natural rubber (NR).

서론

Wolff는 충전제 입자들 사이의 상호관계를 나타내기 위해 충전제의 함량 변화와 토크 상승값($T_{max}-T_{min}$)의 함수관계에서 나타나는 기울기의 값을 충전제 입자간 상호작용 계수(α_f)로 정의하였다. 그는 충전제의 유무에 따른 복합소재의 토크 상승값을 이용하여 카본블랙과 실리카의 α_f 를 비교하였다.^{1,2} 하

지만, Wolff의 연구는 충전제간 상호작용에만 연계하였기 때문에, 양기능성 실란들이 첨가되었을 시 hydrolysis 반응 및 실란 내 황에 의해 추가적으로 발생하는 충전제-고무, 고무-고무간 결합들을 표현할 수가 없었다.

표면이 isolated와 geminal 등의 형태로 존재하는 히드록시기(-OH)로 이루어진 실리카는³ 비극성 유기물인 폴리머와 상용성이 떨어지며, 극성인 실리카 입자간 상호작용으로 인해 실리카 입자끼리 응집하려는 경향이 강하다. 하지만, 양기능성 실란(bifunctional silane) (예, TESPT(bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide), TESP(bis(triethoxysilylpropyl)disulfide))

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

으로 처리되어 고무복합소재에 적용될 경우 실리카-실란-고무 사슬간에 화학적 결합을 통한 3차원적 사슬구조(3-dimensional network)를 형성한다. 즉, 실란은 실리카의 표면에너지 γ_s^{sp} (polar component of surface energy)의 영향력을 약화시켜 실리카 분산을 용이하게 하는 요소로 작용한다.⁴ 따라서 실리카가 고무 내부에서 고무와 접촉할 수 있는 표면적(in-rubber surface area)은 카본블랙의 수준으로 증가하여 기계적 물성이 증가한다.⁵ 또한 양기능성 실란의 한쪽 끝부분을 구성하는 알콕시기는 혼합과정 중 가수분해 반응을 거친 후에 실리카 표면의 실라놀기와 축합 반응을 수행하여 실리카-실란간의 공유결합을 형성하고, 다른쪽 끝의 황은 가황시키는 동안 고무사슬의 2중 결합과 반응하여 실란과 고무사이의 공유결합을 형성하여 최종적으로 고무와 실리카 사이에 결합을 형성한다.^{4,6,7}

본 실험실에서는 과거에 Wolff가 정의한 α_f 의 개념을 확장하여 양기능성 실란이 첨가되었을 때 충전제간 상호작용 외에 실리카 복합소재 내에서 생성되는 3차원적 사슬구조에 미치는 영향을 다음과 같이 표현하였었다. $\alpha_c = \alpha_f + \alpha_{fp} + \alpha_p$ 즉, Wolff가 표현한 충전제 입자간 상호관계에 관한 표현인 α_f 외에 양기능성 실란 내 존재하는 황에 의한 고무-고무간의 구조발달(α_p)과 실리카-실란-고무간 결합에 의한 구조발달(α_{fp})로 각각 세분화하여 그 상호계수의 합을 α_c 로 이론적으로 표현하였지만 각 구조발달 상수를 실험적으로 측정하여 증명하지는 못하였다.^{8,9}

본 연구에서는 실리카에 TESPT가 첨가된 복합소재를 기준으로 다른 구조를 가진 실란들 즉, 단기능성(monofunctional) 실란인 PTES(*n*-propyl-triethoxysilane), OTES(*n*-octyltriethoxysilane)와 양기능성 실란인 TESP을 이용하여 α_f , α_{fp} , α_p

에 해당하는 구체적인 수치들을 측정하여 계산하고자 한다.

실 험

실험 재료. 원료고무는 Pan Rubber Co., Ltd.에서 제조한 ML 1+4(100 °C)에서 무니 점도(Mooney viscosity)가 50(+5, -5)인 천연고무(natural rubber) STR5 CV 50 grade를 사용하였다. 충전제와 커플링제는 ULTRASIL® 7000 GR(BET surface area: 170 m²/g, moisture content: 6.5%, pH-value: 6.8, Evonik, Germany)와 PTES(TCI, Japan), OTES(TCI, Japan), TESP(Evonik, Germany), TESPT(Evonik, Germany)를 사용하였다. 황성제는 zinc oxide(PJ Chemtek(주), Korea)와 stearic acid(Suriachem, Malaysia)를 사용하였다. 오일은 아로마틱계 오일인 KD A 30(극동유화(주), Korea), 가교제는 유황(MIDAS SP 325, 미원상사(주), Korea)을 사용하였다. 그 밖에 촉진제는 *N*-cyclohexylbenzo-thiazyl-2-sulfenamide(CBS, Qingdao Duote, China)와 diphenyl guanidine(DPG, Sumitomo Chemical, Japan)를 사용하였다. 실험에 사용한 배합재료들은 Table 1에 요약하였다. 실란은 몰(mole) 비율에 맞추어 사용하였으며, phr로 전환하여 표시하였다. 또한 각 실란의 분자량과 포함된 황의 개수는 Table 2, 실란의 화학적인 구조는 Figure 1에 나타내었다.

배합. 본 실험에 사용한 mixer는 internal mixer(tip clearance: 0.2 mm, volume: 1.6 L, tangential rotor, manufacturer: Bongshin Casting & Machinery Co., Ltd., S. Korea)이며 모든 컴파운드에 대하여 fill factor: 0.7, RPM: 43의 가공조건을 적용했다. 롤밀(two roll mill)은 각 롤의 속도비가 1:1.2이고 앞 롤의 회전수는 16 rpm인 Mirae RPM Co.,

Table 1. Formulations Used in This Study

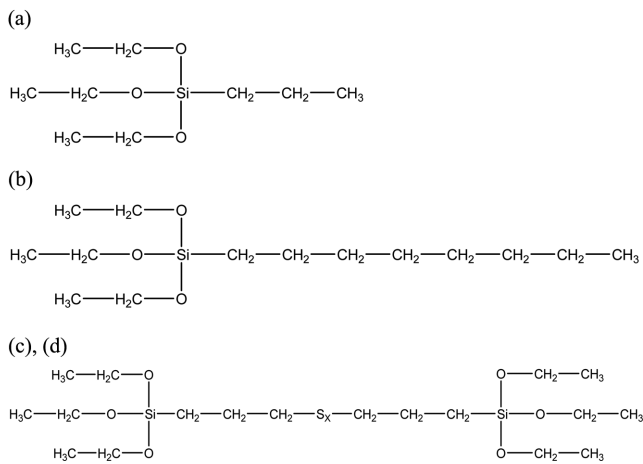
(unit: phr)

Materials		T1	T2	T3	T4	T5	T6	Product name	Supplier	Country
NR ^a		100	100	100	100	100	100	CV 50	Pan Rubber	Thailland
Silica		-	40	40	40	40	40	Ultrasil 7000GR	Evonik	Germany
Silane	PTES	-	-	3.74	-	-	-		TCI	Japan
	OTES	-	-	-	5.01	-	-		TCI	Japan
	TESPD	-	-	-	-	4.35	-	Si 266	Evonik	Germany
	TESPT	-	-	-	-	-	4.80	Si 69	Evonik	Germany
ZnO ^b		3	3	3	3	3	3	ZnO#S	PJ Chemtek	Korea
Stearic acid		1	1	1	1	1	1	Stearic Acid	Suriachem	Malaysia
Oil ^c		5	5	5	5	5	5	KD A 30	Kukdong Oil & Chemicals	Korea
Sulfur		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	MIDAS SP 325	Miwon Commercial	Korea
CBS ^d		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	CZ	Qingdao Duote	China
DPG ^e		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	SOXINOL D-G	Sumitomo Chemical	Japan

^aNatural rubber. ^bZinc oxide. ^cAromatic oil. ^d*N*-cyclohexylbenzothiazyl-2-sulfenamide. ^eDiphenyl guanidine.

Table 2. Chemical Structure of Silanes with Their Corresponding Sulfur Ranks and Molecular Weight¹⁰⁻¹²

Component	Molecular weight (g/mol)	Sulfur rank
<i>n</i> -Propyltriethoxysilane (C ₂ H ₅ O) ₃ -Si-(CH ₂) ₂ -CH ₃	206.36	0
<i>n</i> -Octyltriethoxysilane (C ₂ H ₅ O) ₃ -Si-(CH ₂) ₇ -CH ₃	276.49	0
Bis(triethoxysilylpropyl)disulfide (C ₂ H ₅ O) ₃ -Si-(CH ₂) ₃ -S _{2.15} -(CH ₂) ₃ -Si-(OC ₂ H ₅) ₃	480	2.15
Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (C ₂ H ₅ O) ₃ -Si-(CH ₂) ₃ -S _{3.7} -(CH ₂) ₃ -Si-(OC ₂ H ₅) ₃	529.32	3.7


Figure 1. Chemical structure of silanes: (a) PTES; (b) OTES; (c) TESPD; (d) TESPT.

Ltd.(Korea)의 제품을 사용하였다. 작업시간과 순서는 Table 3에 요약하였다. 1단계는 NR을 투입하고 1분 동안 소련시켜 고무에 가소성을 부여하였으며, 그 후 실리카/실란/오일(전체 투입량의 반)과 가공조제(zinc oxide, stearic acid)를 넣고, 2분의 시간 간격을 두고 나머지 실리카/실란/오일을 투입한 후 4분간 혼련공정을 실시하여 master batch 1(MB1)을 제조하였다. 2단계는 롤밀을 이용해서 MB1과 황 및 가황촉진제(CBS, DPG)를 배합하여 master batch 2(MB2)를 제조하였다. 롤작업 동안 생기는 발열에 의한 스크치 발생을 방지하기 위해서 4분내에 혼합을 완료하였다. 배합비 중 실란 첨가량은 각각 실란 1몰의 질량이 다르기 때문에 실리카 중량 대비 12%의 TESPT를 기준으로 TESPD는 동일한 몰에 해당하는 양을 첨가하였고, PTES와 OTES는 TESPT분자의 반쪽에 상응하는 구조를 나타내는 것을 고려하여 2배 몰에 해당하는 양으로 첨가하였다.

평가. 가황 특성: ASTM D 2084를 참고하여 각각의 배합물을 160 °C에서 20분 동안, biconical rotor(진동 주파수: 100 회/min(1.66 Hz), 진폭: 3°)를 장착한 가압 회전 방식의 레오미

Table 3. Mixing Procedure

Step 1 : MB1	
Time (min)	Action
0.00	Open ram; add rubber
0.10	Close ram
1.00	Open ram; add silica, silane, and oil (1/2) + additives
1.10	Close ram
3.00	Open ram; add silica, silane, and oil (1/2)
3.10	Close ram
5.00	Open ram; sweep
6.00	Close ram
8.00	Dump
Step 2 : MB2	
Time (min)	Action
0.00	Load compound; add sulfur and accelerator (CBS, DPG)
4.00	Dump

터(pressurized rotational rheometer, Daekyung Engineering Co., Ltd., model DRM-100, Korea)를 사용하여 가황특성(t_{s2} , t_{90} , T_{min} , T_{max})을 측정하였다. 또한 가황 속도를 평가하기 위해 CRI(cure rate index)를 t_{s2} 와 t_{90} 을 이용하여 식 (1)과 같이 나타내었다.

$$\text{CRI(cure rate index)} = \frac{100}{(t_{90} - t_{s2})} \quad (1)$$

여기서, t_{s2} 는 최저 토크값에서 Mooney 단위가 2포인트 위로 올라갔을 때의 시간, t_{90} 는 최저 토크값에서 최대와 최저 토크값 차이의 90% 지점에 도달한 경우 이에 해당하는 시간, T_{min} 는 최저 토크값, T_{max} 는 최대 토크값을 의미한다.

기계적 물성: 각 컴파운드의 인장강도와 모듈러스는 ASTM D412에 의해 측정하였다. 인장테스트는 쉬트형태의 최종 가황물을 아령 3호 시편으로 제작하고, 만능인장기(universal testing machine, Instron 3365, USA)의 crosshead speed를 500 mm/min로 하여 측정하였다. 한편, 보강성을 비교하기 위해 다음 R.I. 지수(reinforcement index)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{Reinforcement index} = \frac{300\% \text{ modulus}}{100\% \text{ modulus}} \quad (2)$$

컴파운드내 상호작용계수(α_c). 양기능성 실란으로 개질된 실리카 복합소재 내의 구조발달 상호계수(α_c)는 Wolff가 제안한 표현인 α_F 를⁵ 포함하는 본 연구실에서 제안한 식 (3)을 이용하였다.^{8,9} 즉, α_c 는 α_F , α_{FB} , α_P 의 합으로 표현한다($\alpha_c = \alpha_F + \alpha_{FB} + \alpha_P$). 충전제간의 상호작용(α_F) 외에 양기능성 실란에

의한 고무사슬간의 구조발달(α_p)과 실리카-고무사슬의 결합에 의한 구조발달(α_{fp})을 고려하였다.

$$\frac{D_{\max}^F - D_{\min}^F}{D_{\max}^P - D_{\min}^P} - 1 = \alpha_C \cdot \frac{m_F}{m_P} \quad (3)$$

$D_{\max}^F, D_{\min}^F$: 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_C : measure of the in-rubber structure of the compound ($\alpha_F + \alpha_{FP} + \alpha_P$)

α_F : measure of the in-rubber structure of the filler

α_{FP} : measure of the in-rubber structure of the filler-polymer

α_P : measure of the in-rubber structure of the polymer

본 실험에서 TESPT가 첨가된 복합소재의 α_C 를 구성하는 구조발달 상호계수 값들인 $\alpha_F, \alpha_{FP}, \alpha_P$ 를 구조가 다른 실란을 이용하여 측정하였다. 즉, 식 (3)을 이용하여 α_F 는 PTES, α_{FP} 는 TESPD와 PTES, α_P 는 TESPT와 TESPD를 이용하여 각각의 값들을 계산하였다.

결과 및 토론

가황 특성. Figure 2는 실란의 구조에 따른 각 컴파운드의 가황 특성(160 °C에서 20분 경과)을 나타낸 그림이다.

$t_{s2}, t_{90}, CRI, T_{\max} - T_{\min}$ 의 값은 Table 4에 요약하였으며, 상대적인 크기는 오름차순으로 다음과 같다.

t_{s2} | T1 (160) < T2 (174) < T6 (175) < T5 (201) < T3 (267) < T4 (292) [단위: sec]

t_{90} | T1 (216) < T2 (271) < T6 (277) < T5 (281) < T3 (358) < T4 (384) [단위: sec]

CRI | T2, T6 (1.0) < T3, T4 (1.1) < T5 (1.3) < T1 (1.8) [단위: 1/sec]

$T_{\max} - T_{\min}$ | T1 (2.11) < T4 (2.47) < T3 (2.95) < T2 (3.04) < T5 (3.21) < T6 (3.50) [단위: N·m]

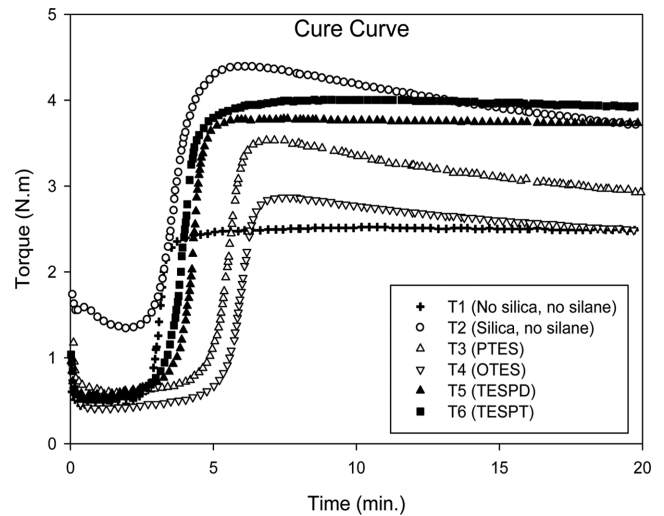


Figure 2. Cure characteristics of silica-filled natural rubber vulcanizates as a function of time upon various silanes at 160 °C for 20 min.

t_{s2} 와 t_{90} 의 값은 OTES가 가장 컸으며 실리카와 실란이 모두 없는 경우가 가장 작았다. 또한 TESPT는 TESPD에 비해 낮은 t_{s2} 와 t_{90} 값을 보였다. 이는 TESPT으로부터 제공된 free sulfur가 가교반응에 참여하여 가교시간을 단축시킨 것으로 판단된다.⁴ 반면, 실리카-실란이 없는 컴파운드를 제외한 나머지 컴파운드의 가교속도는 큰 차이를 보이지 않았다. 토크 상승값은 실리카만 있는 경우에 비해 TESPT와 TESPD가 컸으며 OTES와 PTES의 토크 상승값은 작았다. TESPT와 TESPD의 토크 상승값이 큰 수치를 나타낸 것은 위 양기능성 실란이 실리카의 응집성을 낮추는 역할 외에 실리카와 고무사슬을 결합시켜서 3차원 사슬구조를 이루었기 때문으로 판단된다.^{4,6,7} OTES와 PTES가 작은 토크 상승값을 나타낸 것은 단기능성 실란내 알콕시기가 가수분해와 축합반응에 의해 실리카의 표면을 개질시켜 실리카 입자들간의 응집하려는 경향을 낮추고, 실리카와 고무사이에서 “윤활제 작용”에 참여하지만, 반대쪽 알킬기는 고무사슬과의 가교반응에 참여할 수 없기 때문으로 판단된다.

기계적 물성. 실란의 구조에 따른 각 컴파운드의 reinforcement index(R.I.), 인장강도 값을 Table 5에 나타내었다.

각 값들의 크기 순서를 비교하여 다음과 같이 나열하였다.

Table 4. Summary of Cure Properties of Each Compound Having Various Silanes

	T1 (No silica, silane)	T2 (No silane)	T3 (PTES)	T4 (OTES)	T5 (TESPD)	T6 (TESPT)
t_{s2} (sec)	160	174	267	292	201	175
t_{90} (sec)	216	271	358	384	281	277
CRI (1/sec)	1.8	1.0	1.1	1.1	1.3	1.0
$T_{\max} - T_{\min}$ (N·m)	2.11	3.04	2.95	2.47	3.21	3.50

Table 5. Reinforcement Index and Tensile Strength of Each Compound

	T1 (No silica, silane)	T2 (No silane)	T3 (PTES)	T4 (OTES)	T5 (TESPD)	T6 (TESPT)
Reinforcement index (M_{300}/M_{100})	2.25	2.58	2.67	2.90	4.06	4.10
Tensile strength (MPa)	23.54	23.73	27.75	28.05	28.44	32.26

$$\text{Reinforcement index}(M_{300}/M_{100}) \mid \text{T1 (2.25)} < \text{T2 (2.58)} < \text{T3 (2.67)} < \text{T4 (2.90)} < \text{T5 (4.06)} < \text{T6 (4.10)}$$

Tensile strength | T1 (23.54) < T2 (23.73) < T3 (27.75) < T4 (28.05) < T5 (28.44) < T6 (32.26) [단위]: MPa

R.I.와 인장강도 모두 최대값부터 최소값까지 같은 순서를 보였다.

TESPT로 개질된 경우가 가장 큰 값을 나타냈고 TESP, OTES, PTES, 실리카만 있는 경우, 실리카-실란이 모두 없는 경우가 뒤를 이었다. TESPT와 TESP는 실리카 표면을 소수성으로 개질시키는 것 뿐만 아니라 실리카와 고무사슬을 화학적으로 결합시키는 역할을 한다. 실리카-TESPT 또는 TESP-고무사슬간 형성된 3차원 구조에 의한 기계적 물성의 향상은 본 실험결과로 뒷받침될 수 있다. TESPT가 TESP보다 더 큰 R.I.와 인장강도 값을 나타낸 것은 양기능성 실란인 TESPT에서 추가적으로 제공되는 황에 의해 가황물의 가교 구조가 발달한 것으로 표현된다.⁴ 반면, 실리카의 표면을 소수성으로 개질시키는 역할만 하는 단기능성 실란인 OTES, PTES는 낮은 보강효과를 보였다. 이 현상은 논의 단락에서 더 자세히 다루겠다.

컴파운드 내 구조발달 상호계수(α_c). 식 (3)에 의해 계산된 실란의 구조에 따른 각 컴파운드의 구조발달 상호계수 α_c

를 Table 6에 요약하였다.

α_c 값을 크기에 따라 오름차순으로 나타낼 경우 OTES, PTES, no silane, TESP, TESPT 순으로 나열할 수 있다.

$$\alpha_c \mid \text{T4 (0.43)} < \text{T3 (0.99)} < \text{T2 (1.10)} < \text{T5 (1.30)} < \text{T6 (1.64)}$$

자세한 사항은 다음 논의단락에서 서술하겠다.

논의. PTES, TESP, TESPT와 실리카, 고무시슬과의 상호 작용을 각각 Figure 3에 나타냈다.

Figure 3(a)는 PTES가 충전제간 상호작용(α_F)에 미치는 영향, Figure 3(b)는 TESPd가 충전제간 상호작용(α_F) 및 충전제-고무사슬간 상호작용(α_{FP})에 미치는 영향, Figure 3(c)는 TESPT가 충전제간 상호작용(α_F), 충전제-고무사슬간 상호작용(α_{FP}) 및 고무사슬간 상호작용(α_P)에 미치는 영향에 대하여 각각 그림으로 표현하였다. 위 관계를 이용하여 α_F , α_{FP} , α_P 를 각각 계산할 수 있다.

충전제-충전제간 상호작용(α_F). 실란이 충전제-충전제 상호 작용에만 미치는 영향을 측정하기 위해서 구조상 황이 없는 단기능성 실란인 PTES와 OTES를 이용하였다. 실란이 첨가 되지 않은 경우(T2) α_F 는 1.10을 나타냈지만 PTES와 OTES가 첨가된 경우(T3, T4) α_F 의 값은 각각 0.99, 0.43으로 크게 감소한 결과를 나타냈다. 실란으로 개질된 실리카는 표면에

Table 6. Summary of α_r Values of Each Compound

	T2 (No silane)	T3 (PTES)	T4 (OTES)	T5 (TESPD)	T6 (TESPT)
α_C	α_F	α_F	α_F	$\alpha_F + \alpha_{FP}$	$\alpha_F + \alpha_{FP} + \alpha_P$
Values	1.10	0.99	0.43	1.30	1.64

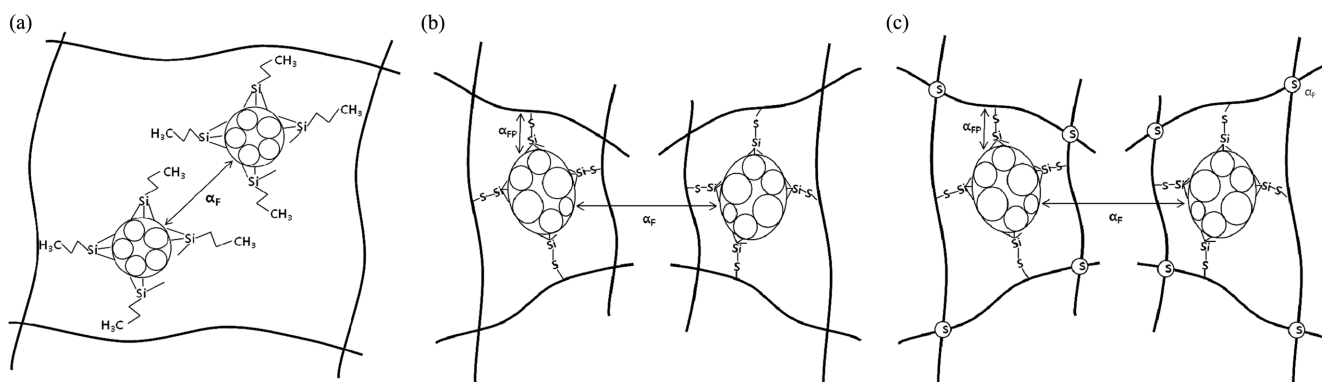


Figure 3. Schematic illustration of network structure of (a) PTES-silica; (b) rubber-TESPD-silica; (c) rubber-TESPT-silica.

너지의 영향력이 감소하여 응집되지 못한 것으로 판단된다. 양기능성 실란인 TESPT가 첨가된 실리카 복합소재의 α_f 는 PTES가 첨가된 경우인 0.99로 나타낼 수 있다. PTES의 구조는 TESPT의 황이 없는 반쪽 구조와 거의 동일하기 때문에 PTES를 TESPT의 2배 몰량으로 첨가한 복합소재의 α_f 는 TESPT가 첨가된 복합소재 내 충전제-충전제 상호작용에 미치는 영향만을 대변하는 것으로 가정했다. 한편, OTES의 α_f 는 PTES에 비해 반 이상 낮은 것을 관찰하였다. 이는 알킬기내 탄소수(PTES: 3개, OTES : 8개)를 제외한 다른 구조가 모두 동일한 것을 고려해볼 때, 위 두 실란은 구조상 α_{fp} 와 α_p 가 존재하지 않으며, PTES보다 OTES로 개질된 경우 실리카 입자간 상호작용이 낮음을 의미한다.

충전제-고무간 상호작용(α_{fp}). 실란이 충전제-충전제 상호작용 외에 충전제-고무사슬 상호작용에 미치는 영향을 측정하기 위해서 분자구조내 황이 약 2개 존재하는 TESP을 이용하였다. TESP의 알콕시기는 실리카 표면과 화학적으로 결합을 이루고¹³ 황으로 구성되어 있는 다른 부분은 고무사슬의 이중결합과 화학적으로 반응하여 실리카-실란-고무의 3차원 그물구조를 이룬다.^{6,14-17} TESP가 첨가된 실리카 복합소재의 α_c 값은 1.30을 나타냈다. α_{fp} 값은 α_c (TESP)와 α_f (PTES)의 차이를 이용하여 산출할 수 있다. TESP는 구조상 α_p 가 존재하지 않는다. 즉, α_{fp} 값은 1.30과 0.99의 차에 해당하는 0.31이다.

고무-고무간 상호작용(α_p). 약 4개의 황이 포함된 TESPT를 이용하여 실란이 고무사슬간의 상호작용에 미치는 영향을 측정하였다. 알킬기 끝에 위치한 황은 실리카-고무사슬간 결합을 형성하고, 추가적으로 제공되는 약 2개의 free sulfur는 고무사슬-고무사슬 결합을 형성한다.¹⁸ α_p 값은 각각 TESPT와 TESP가 첨가된 복합소재의 α_c 차이를 이용하여 나타내며 0.34로 계산되었다.

따라서 양기능성 실란으로 개질된 실리카 복합소재의 α_c 값을 α_f , α_{fp} , α_p 로 세분화하여 구체적인 값으로 나타내기 위해 화학적인 구조가 다른 PTES, OTES, TESP, TESPT를 이용하여 각 실란에 대한 α_c 의 값을 실험적으로 Table 7과 같이 얻을 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 TESPT로 처리된 실리카가 첨가된 복합소재의 구조발달 상호계수를 다른 구조를 가진 실란들 즉, PTES, OTES, TESP를 이용하여 측정함으로써 기존의 이론적으로만 표현하였던 각 구조발달 계수인 $\alpha_c(=\alpha_f+\alpha_{fp}+\alpha_p)$ 의 구체

Table 7. $\alpha_c(=\alpha_f+\alpha_{fp}+\alpha_p)$ Values of PTES, TESP, and TESPT

	α_c	α_f	α_{fp}	α_p
PTES	0.99 ($=\alpha_f$)	0.99	N/A	N/A
TESP	1.30 ($=\alpha_f+\alpha_{fp}$)	0.99	0.31	N/A
TESPT	1.64 ($=\alpha_f+\alpha_{fp}+\alpha_p$)	0.99	0.31	0.34

적인 값들을 실험을 통해 최초로 측정할 수 있었다.

TESPT가 첨가된 복합소재의 α_c 의 값은 1.64이며, 이를 구성하고 있는 충전제-충전제간(α_f), 충전제-고무간(α_{fp}), 고무-고무간(α_p)의 구조발달 상호계수는 각각 0.99, 0.31, 0.34로 나타났다. TESP가 첨가된 복합소재의 α_c 는 1.30, α_f 는 0.99, α_{fp} 는 0.31로 측정되었다. 또한 PTES가 첨가된 복합소재의 $\alpha_c(=\alpha_f)$ 는 0.99로 측정되었다.

참 고 문 헌

1. S. Wolff, *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, **22**, 367 (1969).
2. S. Wolff, *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, **23**, 7 (1970).
3. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
4. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
5. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
6. R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
7. K. J. Kim and J. L. White, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 50 (2001).
8. S. M. Kim, M. K. Jang, C. Y. Choi, J. W. Nah, and K. J. Kim, *Elastomer*, **47**, 23 (2012).
9. K. J. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 5119 (2013).
10. J. W. Brinke, P. J. Swaaij, L. A. E. M. Reuvekamp, and J. W. M. Noordermeer, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 12 (2003).
11. Product information Si 69®, Evonik Industries AG (2012).
12. Product information Si 266®, Evonik Industries AG (2012).
13. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Int. Polym. Proc.*, **19**, 364 (2004).
14. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, 2nd Ed., Plenum Press, New York, 1982.
15. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Composite Interfaces*, **11**, 471 (2004).
16. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
17. K. J. Kim and J. VanderKooi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 623 (2005).
18. H.-D. Luginsland, J. Fröhlich, and A. Wehmeier, *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 563 (2002).