

양기능성 커플링제 실란에 의한 실리카-천연고무 복합소재의 계면간 결합 고찰

이종영 · 김성민 · 김광제†

동아타이어공업(주)

(2014년 6월 6일 접수, 2014년 7월 10일 수정, 2014년 8월 20일 채택)

Observation of Interfacial Adhesion in Silica-NR Compound by Using Bifunctional Silane Coupling Agent

Jong-Young Lee, Sung Min Kim, and Kwang-Jea Kim†

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

(Received June 6, 2014; Revised July 10, 2014; Accepted August 20, 2014)

초록: 양기능성 실란 커플링제인 bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide(TESPT)가 실리카/천연고무 복합소재 내에서 실리카의 hydroxy기와 고무 계면간에 화학적 결합반응을 하여 실리카-실란-고무간의 3차원 사슬구조를 형성한 것을 열분해 가스 크로마토그래피 질량분석기(Py-GC/MS)와 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였다. TESPT의 첨가로 배합물 내의 황 함유율이 증가하여 스코치 시간(t_{10})은 감소하고, TESPT 내 sulfur donor 역할을 하는 황이 활성화제 및 촉진제와의 복합반응으로 가교반응이 지속적으로 이루어짐에 따라서 가교속도지수(CRI)의 값이 감소하였다. 또한 TESPT가 첨가된 컴파운드는 첨가되지 않은 컴파운드에 비해 가공성 및 기계적 물성이 향상되었다. 결과적으로, 실리카로 충전된 천연고무 복합소재에 실란 커플링제(TESPT)가 첨가되어 화학반응으로 실리카-실란-고무간의 3차원 사슬구조가 형성됨을 관찰하였고 이에 따라 가교밀도가 증가하여 복합소재의 물성 증가에 기여함을 보여주었다.

Abstract: Formation of a strong 3-dimensional interfacial network structure via chemical reaction between hydroxyl group on silica surface and NR chain by the addition of bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT) into silica-filled NR compound was observed by using Py-GC/MS and SEM. Addition of TESPT into silica-filled NR compound decreased scorch time (t_{10}) due to increased sulfur content, and reduced cure rate index (CRI) via continuous reaction between sulfur atoms in TESPT, which acted as a sulfur donor, and activators and/or accelerators. Addition of TESPT in the compound improved processability and mechanical properties of the compound. Overall, we observed that the addition of TESPT into the silica-filled NR compound formed a silica-TESPT-NR network, and thus the degree of crosslinking was increased resulting in improved mechanical properties.

Keywords: interfacial adhesion observation, silica-silane-NR network, mechanical properties, Py-GC/MS.

서 론

침강 실리카는 결합력이 강한 응집체(aggregate 및 agglomerate 구조)를 형성하며 작은 입자크기로 인해 카본블랙을 단독으로 사용한 경우보다 인열저항, 발열 및 내마모성이 개선되는 것으로 보고되고 있어 중요한 보강 충전제 중 하나로써 산업용 고무제품 및 타이어에 사용되고 있다.¹ 하지만, 실리카의 표면은 극성이며 수산화기로 구성되어 있기 때문에 실리카 입자간 극성 결합 및 수소 결합을 형성하여 카본블랙과 비교하면 고무 내에서 분산이 어렵고 고무와의 상호작용이 약하여 가황 후 기계적 물성을 저하시킨다.²⁻⁶ 또한 다량의

실리카가 고무에 첨가되면 실리카 입자 응집체간의 2차 구조(agglomerate)를 형성하여 배합물의 점도를 상승시키고 가공성을 저하시키는 단점을 가지는 것으로 알려져 있다.⁷ 그러므로 무기물인 실리카는 극성이 다른 유기물인 고무와의 화학적 결합이 아닌 단순한 흡착성 상호작용만 존재하며 고무와 π - π 상호작용을 하는 카본블랙과 비교하면 보강성이 떨어지게 되고 물성의 증가에는 한계가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 각종 방법이 연구 개발되고 있으며 이 중 실리카 표면을 실란커플링제로 화학적 처리하여 실리카-실리카간의 상호작용을 감소시키고 고무와 실리카간의 상호작용을 향상시키는 방법이 가장 성공적인 방법으로 보고되고 있다.⁸⁻¹¹

실리카와 고무분자의 결합력 향상을 위해 사용되는 양기능성 유기 실란 커플링제로 bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT)나 bis(triethoxysilylpropyl)disulfide(TESPD)같은 것

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kkim@dongahire.co.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

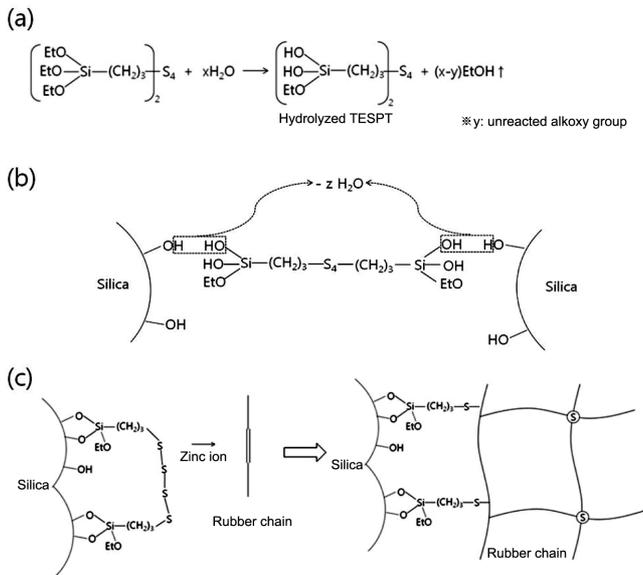


Figure 1. Schematic presentation of (a) hydrolysis of silane; (b) condensation between hydrolyzed silane and silica surface; (c) chemical reaction between sulfur and rubber chain.

들은 두 가지 결합 반응을 가지고 있다. 즉, 첫째, 알콕시기는 가수 분해반응(Figure 1(a))을 거친 후 실리카 표면에 존재하는 실라놀기와 축합반응(Figure 1(b))을 한다. 둘째, 실리카 표면과 반응한 실란 중간체 말단의 황 관능기는 고무 사슬 내 이중결합과 결합한다(Figure 1(c)).^{2,12-17} 실리카 표면과 실란 커플링제의 반응은 Figure 1에 예시하였듯이 실리카의 실라놀기와 실란 커플링제는 배합과정에서 반응이 일어나고 고무와의 화학반응 결합은 가황반응 과정에서 이루어진다.^{8,18-20} 이런 실리카-실란-고무 결합은 고무 복합소재의 보강성을 향상시킨다.^{14,18-20}

결과적으로 양기능성 실란은 실리카 표면과 고무 사슬을 화학적으로 결합하여 고무와 실리카간의 상호작용 및 분산성을 향상시켜 고무복합소재의 기계적 물성을 향상시켜 준다.^{10,21-23} 또한 실란 커플링제의 영향에 따른 물성 증가에 대한 연구는 이론 및 실험적으로 많은 접근이 있었다.^{24,25} 하지만, TESPT과 같은 실란에 의한 실리카 표면과 천연고무의 계면간 결합을 직접 관찰하고 가황 특성 및 기계적 물성을 연계하여 발표된 연구는 발견할 수 없었다.

본 연구에서는 주사전자현미경(SEM)을 통해서 실란 커플링제(TESPT)가 실리카-고무의 계면 결합에 대해서 미치는 영향을 직접 관찰하고 위 구조가 가황 특성 및 기계적 물성에 미치는 영향과 연계하여 고찰하고자 한다.

실 험

실험 재료. 본 연구에 사용된 천연고무(natural rubber(NR), PAN RUBBER, Thailand)는 무니점도(mooney viscosity)가

Table 1. Formulations and Materials Used in This Study

(unit: phr)

Materials	T1	T2	Product name
NR ^a	100	100	CV 50
Silica	40	40	Ultrasil 7000GR
Silane ^b	-	4.8	Si-69
ZnO	5	5	ZnO#S
Stearic acid	2	2	-
PEG ^c	2	2	KONION
Sulfur	1	1	MIDAS SP 325
CBS ^d	1.5	1.5	CZ
MBTS ^e	1	1	DM

^aNatural rubber. ^bTESPT(bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide). ^cPolyethylene glycol. ^dN-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide. ^eDibenzothiazyl disulfide.

ML 1+4(100 °C)에서 50±5인 STR5 CV 50을 사용하였다. 보강제는 Evonik(Germany)에서 제조한 BET 표면적이 170 m²/g, 일차 입자 크기가 14 nm인 실리카를 사용하였다. 커플링제는 bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide(TESPT, Evonik, Germany)를 사용하였다. 그 밖에 첨가제로는 가황활성제인 zinc oxide(ZnO, 피제이 켐텍㈜, S. Korea)와 stearic acid(S/A, SURIACHEM, Malaysia) 그리고 polyethylene glycol(KONION PEG-4000, 그린케미칼, S. Korea)을 사용하였고, 가황반응을 위해 유황(미원상사㈜, S. Korea)과 가황촉진제인 n-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide(CBS, QINGDAO DUOTE, China), dibenzothiazyl disulfide(MBTS, QINGDAO DUOTE, China)를 사용하였다. 본 실험에서 적용한 고무재료 및 각종 첨가제의 배합비율은 Table 1에 나타내었다.

배합 및 시험편 제조. 본 실험에 사용된 혼합기는 로터 형태가 탄젠셜(tangential) 타입의 밀폐식 혼합기로서, 로터의 회전수가 44 rpm인 1.6리터의 반바리믹서(Banbury Mixer, BS-B16S, Bongshin Casting & Machinery Co., Ltd., S. Korea)를 이용하였다. 롤밀(two roll mill, 대웅기계공업사, S. Korea)은 각 롤의 속도비가 1:1.2이고 앞 롤의 회전수는 19 rpm인 장비를 사용하였다. 배합은 2단계에 걸쳐 진행하였다. 먼저 1단계는 천연고무와 실리카, 커플링제를 넣고 5분간 믹싱한 다음, 활성화제 zinc oxide와 stearic acid, PEG-4000를 넣고 다시 7분간 믹싱하여 master batch 1(MB1)을 제조하였다. 2단계는 롤밀을 이용하여 MB1에 황 및 가황촉진제(CBS, MBTS)를 배합하여 master batch 2(MB2)를 제조하였다. 롤의 발열에 의한 스코치 발생을 방지하기 위해서 5분 내에 혼합을 완료하였다. 제조된 MB2는 물성 평가를 위하여 고온압축기(hot press, DTR Co., Ltd., S. Korea)를 이용하여 160 °C에서 각 배합비에 따른 적정 가황 시간동안 가압하여 최종 가황물을 제조하였다.

실란 반응의 py-GC/MS 분석. 열분해 가스 크로마토그래피 질량분석기(pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry(Py-GC/MS), PY-3030D, Frontier Lab, Japan)를 사용하여 고무 소재 내 커플링제 실란의 반응정도를 분석하였다. Py-GC/MS는 전처리없이 복합재료의 고분자 및 첨가제의 정성분석에 널리 사용되며 분자구조의 정보를 얻을 수 있는 분석 방법이다.²⁶ 샘플은 가황전후의 실란이 함유되어 있지 않은 T1과 실란이 함유되어 있는 T2를 사용하였다. 열분해는 590 °C에서 5초 동안 진행하였고 오븐 온도는 2분 동안 50 °C로 등온으로 유지한 후 5 °C/min으로 60 °C까지 승온, 10 °C/min으로 120 °C까지 승온, 30 °C/min으로 180 °C까지 승온시켰다. Table 2에 실험 조건을 정리하였다.

실리카-고무 결합 SEM 관찰. 각 고무 소재 내의 실리카 분산 정도와 결합상태를 관찰하기 위하여 가황물을 액체질소에 넣어 T_g 이하로 급냉시킨 후, 파단하여 시편을 채취하였다. 이 샘플의 파단면을 ion sputter(E-1010, Hitachi, Japan)를 이용하여 팔라듐(Pd)/금(Au)으로 코팅시킨 후, 주사전자현미경(scanning electron microscope(SEM), S-3400N, Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 실리카 입자임을 보여주기 위하여 X-선 분광분석기(energy dispersive spectroscopy(EDS), E-Max, Horiba, Japan)를 사용하였다.

가황 특성과 기계적 물성 평가. 배합된 T1과 T2는 대경주(S. Korea)의 레오미터(oscillating disk Rheometer(ODR), DRM-100)를 사용하여 가황 특성을 측정하였다. ASTM D 2084를 참고하여 160 °C에서 60분 동안 biconical 로터(진동 주파수: 100회/min(1.66 Hz))를 이용하여 t_{10} , t_{90} , T_{min} , T_{max} , 가교 속도 지수(cure rate index(CRI))를 평가하였다. CRI 값은 식 (1)로 구하였다.^{27,28}

Table 2. Pyrolysis-GC/MS Conditions

Pyrolyzer conditions	
Sample loading	About 0.5 mg
Pyrolysis temp.	590 °C
Pyrolysis time	5 s
Gas chromatograph conditions	
Column	Rtx-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm
Inlet temp.	280 °C
Carrier gas	Helium
Injection mode	Split 50:1
Oven	50 °C(hold 2 min), 60 °C at 5 °C/min, 120 °C at 10 °C/min, 180 °C at 30 °C/min
Mass spectrometer conditions	
Mass temp.	230 °C (Source), 150 °C (Quad)
Transfer line	250 °C
MS	Electron ionization, SIM and Scan mode

$$CRI = \left(\frac{1}{t_{90} - t_{10}} \right) \times 100 \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

t_{90} : 최적 가황 시간(Δ Torque 90% 지점)

t_{10} : 고무 경화 시작 시간(Δ Torque 10% 지점)

제조된 최종 가황물은 위드랩주(S. Korea)에서 제조한 아령 3호 cutter기로 시편을 만들고 만능시험기(universal testing machine, Instron 4469, USA)를 이용하여 100%, 300% 모듈러스, 인장강도, 신장률을 측정하였다. 모듈러스 증가율(reinforce index(RI))은 충전제가 함유된 고무 배합물의 보강성을 예측하는 방법이다. RI 값은 식 (2)로 구하였다.²⁹

$$RI = \left(\frac{M300}{M100} \right) \quad (2)$$

M300: 변형률 300%일 때 모듈러스

M100: 변형률 100%일 때 모듈러스

결과 및 토론

실리카/고무배합 내 커플링제 실란의 반응. Py-GC/MS를 통해 순수 TESPT의 특성 피크를 확인한 결과, Figure 2와 같이 약 11.88분에 주요 피크를 보였다. 이 피크는 NIST mass library program을 통해 allyltriethoxysilane(ATES)임을 확인하였다. TESPT의 ethoxy기가 ATES로 분석되었으며 이는 TESPT의 열분해 물질로 분석이 가능하다. ATES는 열분해 과정에서 TESPT의 결합 에너지가 비교적 약한 C-S와 S-S 결합이 Figure 3과 같이 분열되면서 형성된다.^{30,31} T1과 T2의 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)와 (b)를 비교하면 가황전 T2에는 11.88분에 ATES의 피크가 나타남을 확인하였으며 가황후에는 ATES 피크가 사라짐을 확인하였다(Figure 4(d)). 이는 실리카 표면과 반응하지 않고 존재하던 실란이 가황 과정에서 실리카 표면 및 고무의 이중사슬과 반응하였기 때문으로 판단된다. Figure 5는 실란이 함유된 실리

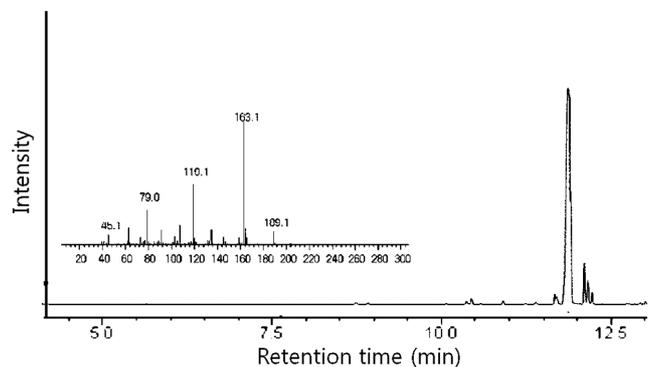


Figure 2. Pyrolysis-GC/MS chromatogram and mass spectrum of TESPT.

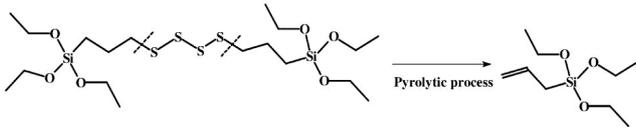


Figure 3. Formation process of ATEs from TESPT by pyrolysis-GC/MS.

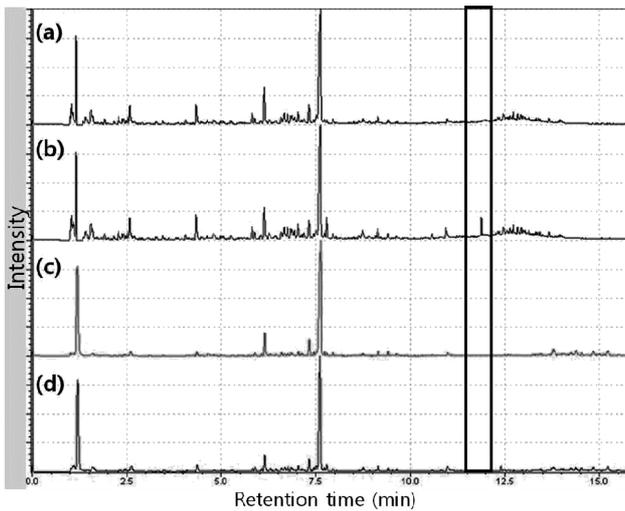


Figure 4. Pyrolysis-GC/MS pyrograms of the silica-filled NR compound: (a) uncured T1 (without TESPT); (b) uncured T2 (with TESPT); (c) cured T1; (d) cured T2.

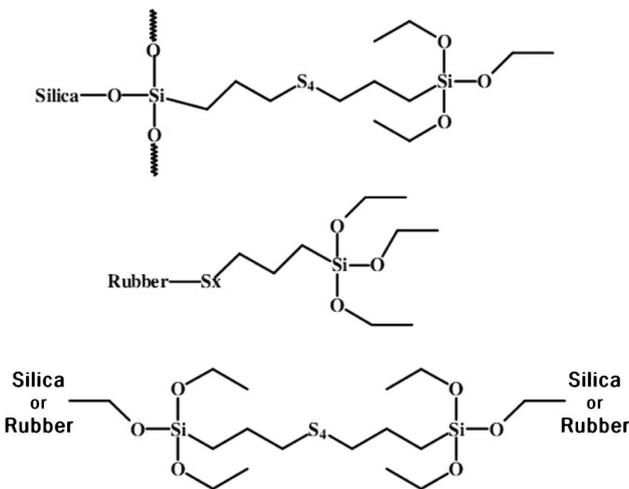
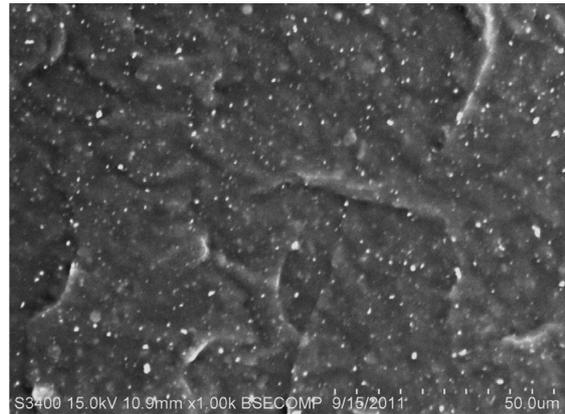


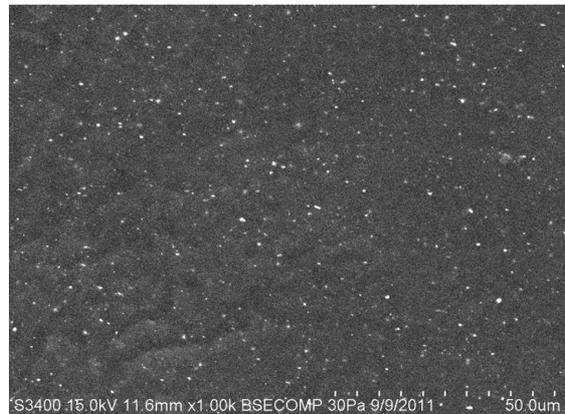
Figure 5. Possible ATEs bonding structure from TESPT pyrolysis.

카/고무배합에서 ATEs가 형성할 수 있는 분자구조를 나타낸 것이다. 상기 분자구조들 중 실리카-실란-고무간 분자결합의 형성 또한 포함된다.

실리카 분산 및 실리카-고무 결합 관찰. SEM을 통해 실리카-실란 배합 가황물 내의 실리카 분산 정도와 실리카와 고무와의 결합을 확인하였다. Figure 6은 실리카/고무 복합재료



(a)



(b)

Figure 6. SEM photographs of silica agglomerate dispersed in the silica-filled natural rubber compounds ($\times 1000$): (a) T1 (without TESPT); (b) T2 (with TESPT).

의 고무 내 실리카의 분산 정도를 관찰하기 위한 파단면의 SEM (배율 1000) 사진이다. 본 그림에서 TESPT를 첨가하지 않고 실리카를 충전한 복합재료인 T1의 경우 고무 내에서 전체적으로 실리카 입자끼리 응집하는 현상이 많이 나타났고 실란을 처리한 실리카를 충전한 T2의 경우 고무 내에서 실리카의 분산이 잘 이루어진 것을 관찰할 수 있었다. 이는 실란을 첨가함으로써 실리카 입자간의 상호작용이 약해지고 고무와의 상호작용이 증가하여 분산성이 향상되었기 때문이다.³⁻²⁰

Figure 7(a)은 믹싱 전 실리카의 크기와 형태를 SEM과 EDS (측정 영역은 사진 전체임)를 사용하여 관찰한 것으로, 실리카의 크기는 실리카 입자들의 2차 구조 형성으로 인해 수 μm 까지 커질 수 있음을 확인하였다. Figure 7(b)에 나타난 T1의 표면 모폴로지를 SEM으로 관찰한 결과는 실리카가 고무 소재 내에서 물리적으로 흡착되어 있는 상태로 존재하고 있으며 고무와의 계면 접촉력(interfacial adhesion)이 높지 않다는 것을 보여준다. 하지만, Figure 7(c)의 TESPT로 처리한 실리카 agglomerate의 표면 모폴로지를 관찰하면 실리카의 표면

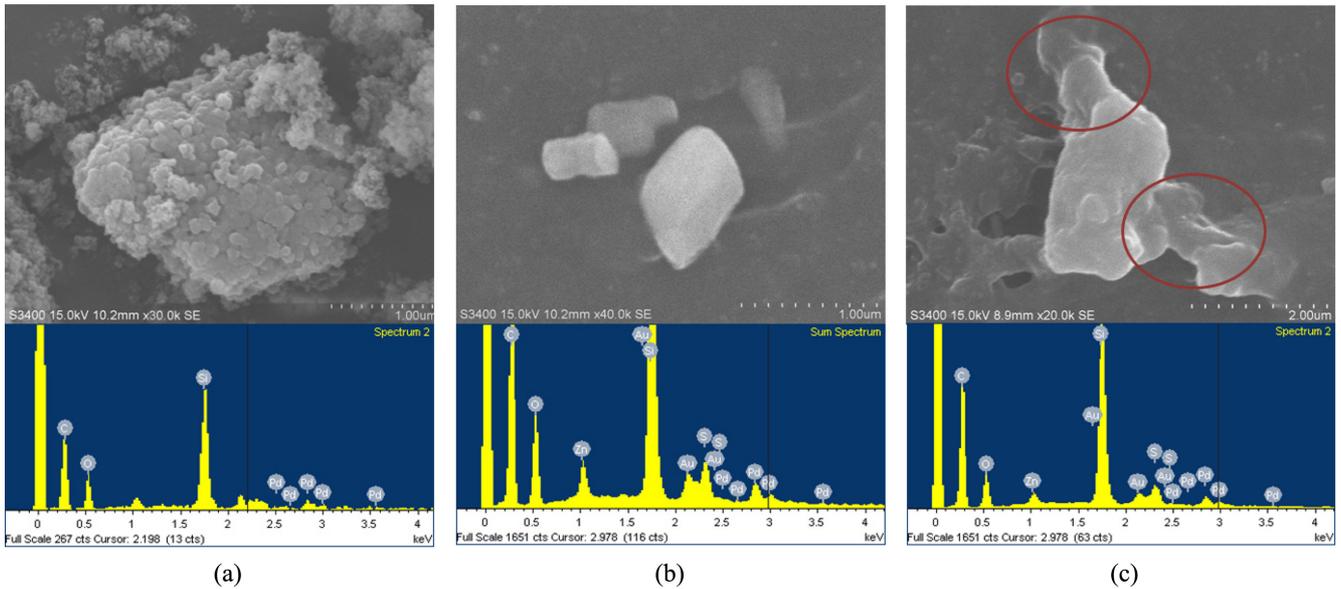


Figure 7. SEM photographs of (a) size and state of ‘as is’ silica ($\times 30000$); (b) silica-filled NR compound without TESPT (T1, $\times 40000$); (c) with TESPT (network formation of the silica-silane-NR (T2, $\times 20000$)).

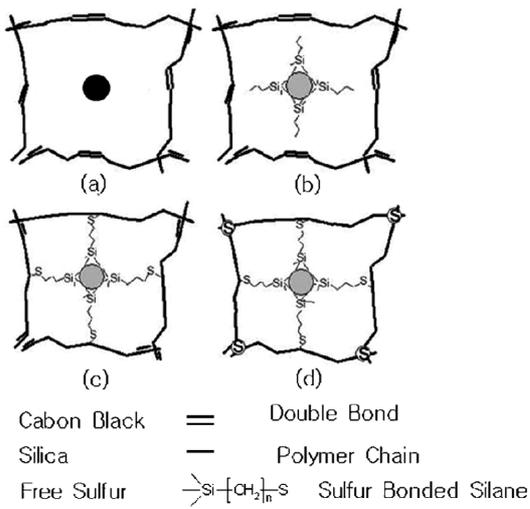


Figure 8. Network structure of (a) CB; (b) TESP (silane without sulfur); (c) TESP; (d) TESPT in rubber matrix. [redrawn from ref.14]

과 고무 기지재(matrix)가 원으로 표시한 부분과 같이 TESPT에 의해 network를 형성했음을 확인할 수 있었다. 이는 py-GC/MS의 결과와 부합되는 결과로써, TESPT의 영향으로 형성된 실리카-고무 계면간의 network는 공유결합으로 이루어진 것으로 알려져 왔으며 이에 대한 구조는 Figure 8(d)에 예시하였다.

가황 특성. 레오미터를 이용하여 160 °C에서 60분 동안 측정 한 가황 그래프를 Figure 9에 나타내었다. 실란이 첨가된 경우(T2)에는 실란이 첨가되지 않은 경우(T1)보다 낮은 토크

값에서 가황거동을 시작하였다. 이는 실리카 입자끼리 응집하여 토크값이 증가하는 flocculation 현상을 실란이 첨가됨으로써 실리카와 반응하여 실리카의 표면에 존재하는 반응할 여지가 있는 실라놀기를 감소시키고 따라서 실리카 입자간의 응집력이 상쇄되었기 때문이다.^{14,32,33} 또한 가교 사슬의 절단율이 결합률보다 큰 경우의 reversion behavior를 보이는 T1와 달리, T2는 토크값이 계속적으로 증가하는 거동을 보이는데, 이는 가황이 이루어지는 동안에 TESPT의 황이 sulfur donor로써 역할을 하여 고무간의 결합과 실리카-고무 결합반응이 지속적으로 이루어지기 때문이다.^{14,34-36}

각 배합물의 가교특성인 최소, 최대 토크값(T_{min} , T_{max})을 비교해보면 다음과 같다.

$$T_{min} \mid T1 (10.1) > T2 (4.1) \text{ [단위:dNm]}$$

$$T_{max} \mid T1 (47.8) > T2 (43.2) \text{ [단위:dNm]}$$

$$T_{max-min} \mid T1 (37.7) < T2 (39.2) \text{ [단위:dNm]}$$

T2의 토크값이 T1의 토크값보다 낮은 값을 보였다. 이는 TESPT가 실리카 입자들의 응집력을 상쇄시키는 역할과 고무 사슬 내 실리카 입자들이 좀 더 쉽게 움직일 수 있도록 윤활제와 같은 역할을 하기 때문이다.^{9,14} 토크 상승값($T_{max-min}$)은 가교밀도와 비례한다고 알려져 있다.^{28,36-39} 토크 상승값을 비교하면 T1(37.7 dNm)보다 T2(39.2 dNm)가 큰 값을 보이므로 가교밀도도 증가한 것으로 판단된다. 이는 T2의 기계적 물성이 T1보다 우수하다는 본 실험의 결과와 일치한다(기계적 물성 단락 참조). 또한 각 배합물의 가황특성인 스코치 시간(t_{10}) 및 적정 가황시간(t_{90}) 등을 측정하고 가교 속도 지수 CRI 값

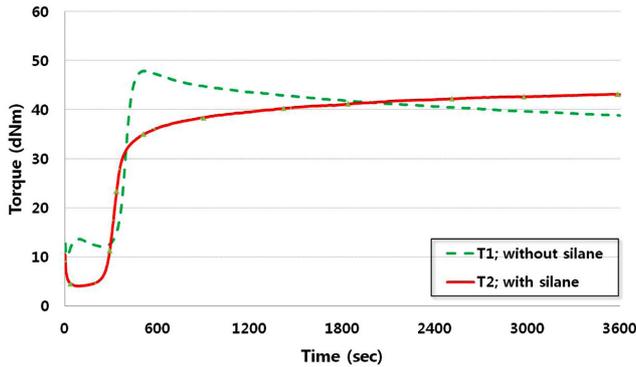


Figure 9. Cure characteristics of the silica-filled natural rubber vulcanizates measured at 160 °C without silane (T1) and with silane (T2).

Table 3. Vulcanization Properties of Silica-filled Natural Rubber Compounds

	T1	T2
T_{min} (dNm)	10.1	4.1
T_{max} (dNm)	47.8	43.2
$T_{max-min}$ (dNm)	37.7	39.2
t_{10} (sec)	321	271
t_{90} (sec)	440	1102
t_{90-10} (sec)	119	831
CRI (sec^{-1})	0.84	0.12

을 비교해보면, T2(t_{10} (271 sec), t_{90} (1102 sec))가 T1(t_{10} (321 sec), t_{90} (440 sec))보다 초기 고무 경화시간은 단축되지만, 가속속도는 T2(CRI(0.12 sec^{-1}))가 T1(CRI(0.84 sec^{-1}))보다 느리다. 이는 TESPT의 첨가로 배합물의 황 함유율이 높아져 초기 고무 경화시간은 빨라지는 반면, 실란의 가수분해반응과 축합반응,^{14,38} 이연이온과 실리카의 반응,⁴⁰ 극성기가 포함된 축진제와 실리카의 반응⁴¹ 등이 수반된 복합 반응으로 가교반응이 지속적으로 이루어지면서 나타난 현상이다.^{14,15,20,32} Table 3에 각 배합물의 가교특성을 요약하였다.

기계적 물성. 각 배합물의 경도를 비교하였을 때, T2가 T1보다 더 큰 수치를 보였다. 첨가된 TESPT가 실리카 충전제간의 응집현상을 감소시켜 고무 기지재 내에서 실리카의 분산성을 향상시키고,^{8-11,20} 또한 배합물의 가교밀도 증가에 기여하여 경도 상승에 영향을 주었다.³⁻²⁰ 만능시험기로 측정된 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 Figure 10에 나타내었다.

T1과 T2의 각각 100, 300% 모듈러스를 확인해보면, T2(1.5 MPa, 5.8 MPa)와 T1(1.1 MPa, 2.7 MPa)의 값을 각각 나타냈다. 인장강도와 신장률을 비교하면, 인장강도는 T2(28 MPa)가 T1(27.7 MPa)보다 크고 신장률은 T1(891%)이 T2(748%)보다 높은 값을 보였다. 변형률이 증가할수록 동일

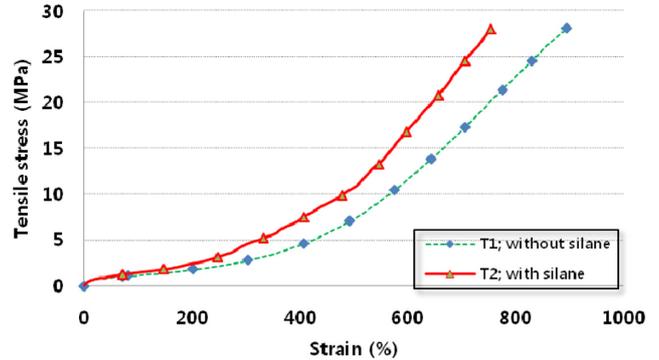


Figure 10. Stress-strain curves of the silica-filled natural rubber compound without silane (T1) and with silane (T2).

Table 4. Mechanical Properties of Silica-filled Natural Rubber Compounds

	T1	T2
Hardness (Shore A)	60(±0.43)	62(±0.54)
100% Modulus (MPa)	1.1(±0.01)	1.5(±0.02)
300% Modulus (MPa)	2.7(±0.08)	5.8(±0.08)
Tensile strength (MPa)	27.7(±0.61)	28.0(±0.45)
Elongation at break (%)	891(±9.1)	748(±4.3)
Reinforce index (M300/M100)	2.45(±0.08)	3.86(±0.05)

한 변형률에서 T2와 T1의 모듈러스 차이는 점점 증가하였으며, 인장강도 값의 차이가 크지 않은 것은 T1의 신장률이 T2에 비해 큰 수치를 보인 것에 기인하는 것으로 판단된다. 각 배합물들의 모듈러스 증가율(RI)에 대해서는 T2(3.9)가 T1(2.5)보다 큰 값을 보였다. 즉, T2의 보강성이 T1에 비해 우수하다는 것을 나타낸다. 각 배합물의 기계적 물성을 Table 4에 요약하였다.

실란 첨가에 의한 network 구조의 발달에 관한 연구는 일반적으로 많이 알려져 있다.⁸⁻⁴³ 본 실험실에서 실란의 첨가로 인해 입자-고무간의 상호 계수(α_{FP})의 증가에 따른 실리카-실란-고무 컴파운드 내에서 3차원 구조의 발달(α_c)을 보여준 바 있다.^{24,25} 이는 SEM 사진에서 보여 주었듯이, 실리카-실란-고무간의 3차원 network 형성에 의한 가교밀도의 증가를 보여주는 것이다.

결론

본 연구에서는 TESPT의 첨가가 고무복합소재 내에서 계면접착, 가황특성 및 기계적 물성에 미치는 영향을 비교 검토하였다.

고무와의 상용성이 낮은 실리카에 양기능성 실란인 TESPT가 첨가됨으로써 실리카-TESPT-고무의 결합이 형성되었음을 py-GC/MS와 SEM을 통하여 확인하였다. 실리카가 충전된 배

합물은 TESPT 첨가로 인해 T_{min} 값, 스크치 시간(t_{10}) 및 가황 속도지수(CRI)가 감소하고, 경도, 100%, 300% 모듈러스 및 인장강도, 보강성(RI)이 상승함을 알 수 있었다.

결론적으로 양기능성 실란(TESPT)이 첨가된 실리카/천연 고무 복합소재는 실란의 화학작용으로 실리카 표면과 고무 사슬의 계면 사이에 상호 결합이 형성됨을 관찰하여 확인하였고 또한, 고무 사슬간의 결합이 향상되어 기계적 물성이 증가되었음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. S. Wolff, *Rubb. Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
2. J. L. White and K. J. Kim, *Thermoplastic and Rubber Compounds: Technology and Physical Chemistry*, Hanser, Munich, 2008.
3. Y. C. Ou, Z. Z. Yu, A. Vida, and J. B. Donnet, *Rubb. Chem. Technol.*, **67**, 834 (1994).
4. M. Wang, S. X. Lu, and K. Mahmud, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 1240 (2000).
5. Z. S. Petrovic, I. Jvani, A. Waddon, and G. Banhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
6. K. J. Kim and J. L. White, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 262 (2000).
7. P. Sae-oui, U. Thepsuwan, and K. Hatthapanit, *Polym. Test.*, **23**, 397 (2004).
8. K. J. Kim and J. L. White, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 50 (2001).
9. K. J. Kim and J. L. White, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 372 (2000).
10. S. Kohjiya and Y. Ikeda, *Rubb. Chem. Technol.*, **73**, 534 (2000).
11. U. Görl, J. Münzenberg, D. Luginsland, and A. Müller, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **52**, 588 (1998).
12. R. Rauline, U.S. Patent 5,227,425 (1993).
13. U. Görl, A. Hunsche, A. Müeller, and H. G. Koban, *Rubb. Chem. Technol.*, **70**, 608 (1997).
14. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Kautsch Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
15. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Rubb. Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
16. H. Ishida, *Polym. Compos.*, **5**, 101 (1984).
17. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 334 (1985).
18. S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **30**, 516 (1977).
19. E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 963 (1945).
20. K. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2937 (2012).
21. A. Ansarifi, H. P. Lim, and R. Nijhawan, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 9 (2004).
22. A. S. Hashim, B. Azahari, Y. Ikeda, and S. Kohjiya, *Rubb. Chem. Technol.*, **71**, 289 (1998).
23. A. I. Isayev, C. K. Hong, and K. J. Kim, *Rubb. Chem. Technol.*, **76**, 923 (2003).
24. K. J. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 5119 (2013).
25. S. M. Kim and K. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **38**, 1 (2014).
26. R. P. Lattimer, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **26**, 65 (1993).
27. J. S. Dick, *Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*, ASTM International, West Conshohocken, 2003.
28. A. N. Gent, *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Component*, Hanser, Munich, 2001.
29. O. Klockmann and A. Hasse, *RubberChem., The 5th International Conference*, Munich, Germany, December 5-6, 2006
30. S. S. Zumdahl, *Chemistry*, 5th Ed., Houghton Mifflin College Div, 1999.
31. S. H. Ha, S. W. Kim, and H. K. Jeong, *Asian J. Chem.*, **25**, 5245 (2013).
32. M. Mende, S. Schwarz, G. Petzold, and W. Jaeger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3776 (2007).
33. T. F. Tadros, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 36 (1978).
34. A. Hasse, O. Klockmann, A. Wehmeier, H. D. Luginsland, and Koln, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 236 (2002).
35. K. J. Kim, *Elast. Compos.*, **44**, 134 (2009).
36. N. J. Morrison and M. Porter, *Rubb. Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984).
37. S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **34**, 280 (1981).
38. R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
39. C. R. Parks and R. J. Brown, *Rubb. Chem. Technol.*, **49**, 233 (1976).
40. N. Hewitt, *Compounding Precipitated Silica in Elastomers: Theory and Practice*, William Andrew, Norwich, NY, 2007
41. P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, J. M. Caruthers, and V. Venkatsubramanian, *Rubb. Chem. Technol.*, **76**, 592 (2003).
42. A. M. Salvi, R. Pucciariello, M. R. Guascito, V. Villani, and L. Intermite, *Surf. Interface Anal.*, **33**, 850 (2002).
43. S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **32**, 312 (1979).