

## 친환경 타이어 소재로서 NR/NdBR/Silica 복합체의 구조 및 물성

박진영<sup>1</sup>, 공혜정<sup>1</sup>, 최란<sup>1</sup>, 김민정<sup>2</sup>, 서해량<sup>2</sup>, 백지희<sup>2</sup>, 장하늘<sup>2</sup>, 김수경<sup>†</sup>  
 전남대학교<sup>1</sup>, 조선대학교여자고등학교<sup>2</sup>  
 (skkppsl@chonnam.ac.kr)

### Structure and properties of NR/NdBR/Silica composites as eco tire materials

Jin-young Park<sup>1</sup>, Hye-Jeong Kong<sup>1</sup>, Ran Choi<sup>1</sup>, Min-Jung Kim<sup>2</sup>, Hae-Rang Seo<sup>2</sup>, Ji-Hee Baek<sup>2</sup>,  
 Ha-Neul Jang<sup>2</sup>, Su-Kyeong Kim<sup>†</sup>  
 Chonnam national univ.<sup>1</sup>, Chosun Univ. Girl's High School<sup>2</sup>  
 (skkppsl@chonnam.ac.kr)

## I. 서 론

현재 전 세계적으로 환경문제가 대두되고 있으며, 이에 에너지 효율의 면에서 타이어 회전저항(연비)의 증감은 중요한 문제이다. 친환경 타이어로서 고무소재의 회전저항 및 제동특성, 내마모성 등의 물성 향상이 중요시 되고 있다.

타이어에 적용되는 폴리부타디엔의 경우 대개 높은 시스 형태의 미세구조를 가진다. 촉매 시스템에 따라 시스함량이 티타늄 촉매에서는 93%, 니켈이나 코발트 촉매에서는 시스함량이 96%, 네오디뮴 촉매를 이용할 경우 시스함량이 98%에 이르는 선형구조의 폴리부타디엔을 제조할 수 있다. 이러한 니오디뮴 부타디엔(Nd-BR)은 우수한 내발열 특성, 내마모 특성, 저연비 특성을 가지고 있다. [1]

실리카와 카본 블랙은 통상적으로 고무 배합시 사용되는 고무의 보강제이다.[2] 카본블랙은 석유화학제품으로서 향후 석유고갈에 대비하여 보강제로 무기물인 실리카의 도입이 각광받고 있다. 실리카는 친환경 소재이며, 카본블랙이 제공하지 못한 찢김 및 발열 저항과 젖은 노면에서의 마찰력과 같은 물성을 향상시키고, 회전저항을 감소시키는 이점을 가지고 있다.[3] 그러나 실리카를 함유하는 미가황 고무배합물은 점도가 상승하고 분산성이 현저히 떨어지는 등의 단점을 가지고 있다. 따라서 단점을 보완하기 위해 실리카의 입자경을 작게 하여 비표면적 넓히고, 표면의 실란올기(Si-OH) 및 친수성의 실리카 입자와 소수성의 고무 매트릭스 간의 낮은 상용성을 증진하기 위해 실리카 표면을 물리적, 화학적 방법을 통해 소수성으로 개질하여 실리카-고무 매트릭스 간의 상용성을 증진시켜야한다고 제시하였다.[4]

본 연구에서는 보강제로서 실리카의 종류와 상용화제의 함량에 따른 고무복합체의 물성변화를 관찰하였다. 친환경 타이어로서 내마모성, 내발열성 및 젖은 노면에서의 마찰특성을 측정하였으며, 젖은 노면에서의 마찰특성은 DMA의 온도에 따른  $\tan\delta$ 값을 통해 간접적으로 측정하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

본 실험에서는 타이어 트레드용 고무재료로 천연고무(STR-10, Standard Thai Rubber)와 부타디엔고무(NdBR40)를 사용하였고, 가공조제로 Structol 40MS를 사용하였다. 개질을 위한 반응성 상용화제로 3-Aminopropyltriethoxysilane(APTES), 반응성단량체로 maleic anhydride(MAH, kanto Chemical)를 사용하였고, 보강제로 실리카(Zeosil Premium 200MP)를 사용하였다. 실란 커플링제인 bis-(3-triethoxysilypropyl)tetrasulfide(Si-69), 실리카 분산제로 PEG 4000을 사용하였다. 가황 활성제로는 ZnO, Stearic acid, 노화 방지제로 N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine(6PPD), Paraffin Wax, 프로세스 오일로 vivatec 500을 사용하였다. 가교제는 고무용 황(sulfur)을 사용했고, 가황 촉진제로 N-tert-butyl-2-benzothiazolesulfenamide (CZ), 1,3-Diphenylguanidine(DPG)를 2차 촉진제로 사용하였다.

### 2. 배합 및 시편 제작

고무와 보강제 및 첨가제를 포함한 고무복합체는 2단계 배합으로 진행되었다. 1단계는 용량 300g bunbury Mixer(Nam yang CO.)를 이용하여 가교제를 제외하고 재료를 40rpm, 초기온도 100°C, 최종 온도 160°C에서 6분간 배합하였다. 1차 미가교 배합물을 24hr 상온에서 방치 후, 2단계는 two roll

mill(191-TM, Yasuda)을 이용하여 1차 미가교 배합물에 황과 가교 촉진제를 넣고 100℃에서 4분간 혼련하여 최종 배합물을 제조하였다. 최종 배합물은 ODR(Oscillatory Disk Rheometer, Model#674, Benz)을 이용하여 최적가황시간을 측정 후, Hot press(P142, Enerpac)를 이용하여 160℃, 500psi으로 제조하였다.

NR과 NdBR의 함량비는 80/20로 하였고, 보강제는 20phr로 설정하였다. 보강제는 침전 실리카와 Sol-Gel 실리카를 각각 사용하였다. 시편의 분류를 약호를 정하여 물비를 Table2에 정리했다.

Table 1. Compound Recipe

Ingredient	Loading(phr)
Rubber(NR and BR)	100
structol	4
Silica	20
Si69	3
PEG-4000	2
ZnO	4
Stearic acid	2
6PPD	2
wax	2
oil	2
sulfur	1
CZ	1.6
DPG	0.5

Table 2. Composition ratio of rubber composites

code	NNR	MBR	P <sup>1</sup>	S <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>
NB-P	-	-	20	-	-
NB-S	-	-	-	20	-
mNB-MS	10	-	-	-	20
NmB-MS	-	10	-	-	20
mNmB-MS	5	5	-	-	20

P<sup>1</sup>: Precipitated SiO<sub>2</sub>

S<sup>2</sup>: TEOS only Sol-Gel Silica

MS<sup>3</sup>: TEOS/APTES Sol-Gel SiO<sub>2</sub>

### 2-1-1. 고무복합체의 개질(MNR, MBR)

banbury Mixer에 고무를 넣고 100℃에서 60rpm으로 2분간 소련 후, MAH(고무량의 10phr)를 첨가하고 60rpm으로 10분 동안 혼합작업을 했다. Two roll mill을 사용하여 sheet 형태로 만들었다. xylene에 넣고 120℃에서 용해시킨 후 methanol에 침전시켰다. 미반응 MAH를 acetone에 2~3회 세척시켰다. 생성물을 감압 여과 후 60℃ 진공오븐에서 24hr 건조시켰다.

개질고무(MNR 또는 MBR) 제조 후, ASTM D738 9-07로 규격화된 산·염기 적정법으로 산가를 구하고, MAH 그래프트율 0.85wt%(MBR 0.15wt%)의 값을 얻었다.

$$Acid\ Number = \frac{AN \times 56.1}{B} \quad - (1) \quad MAH\ grafting\ ratio = \frac{Acid\ Number \times 98}{56.1 \times 2 \times 1000} \times 100 \quad - (2)$$

A = 시료의 적정에 필요한 KOH 용액의 양

N = KOH 용액의 노르말 농도

B = 사용된 시료의 중량 (g)

### 2-2-2. 반응성 상용화제가 포함된 SiO<sub>2</sub>(MS)제조

전구체로 TEOS와 APTES를 사용하고 용매로 증류수, 에탄올을 사용하여 당량반응을 통한 Sol-Gel 공정으로 아민 관능기를 가진 유기실리카를 합성했다. Sol-Gel 반응은 환류냉각기, 교반기, 질소 주입구를 장치한 반응기에 60℃, 24hr 동안 반응을 시켰다. APTES의 영향으로 Sol-Gel 콜로이드는 염기성을 띠었고, TEOS만사용한 Sol-Gel 반응에서는 n-butylamine을 사용하여 pH 10.4로 유지시켰다. 제조한 실리카는 110℃ 오븐에서 건조 후, methanol, acetone으로 2회씩 감압 여과하여 미반응 MAH, APTES를 제거하였다. 세척된 실리카는 60℃ 진공오븐에서 24hr 동안 건조시켰다.

Table 3. Sol-Gel reaction of TEOS and APTES

		TEOS	APTES	H <sub>2</sub> O	EtOH
M.W.		208.33	221.37	18.01	46.07
mol.	S <sup>1</sup>	1.0	0.0	20.0	10.0
ratio	MS <sup>2</sup>	0.9	0.1	20.0	10.0

S<sup>1</sup>: TEOS only Sol-Gel Silica

MS<sup>2</sup>: TEOS/APTES co-condensation

## IV. 결과 및 토론

### 1-1. 가교특성

실리카와 상용화제의 함량에 따른 배합 고무의 가교특성을 Table 4에 나타내었다. 스토치 타임이 길수록, CRI(Cure Rate Index) 값이 클수록 가공성이 우수함을 뜻한다. 상용화제 및 개질 Sol-Gel 실리카를 첨가한 NR/NdBR/Silica 복합체 mNmB-MS는 상용화제가 들어가지 않은 복합체보다  $T_{min}$  이 낮았다. 이는 실리카가 고무 매트릭스 내에서 분산이 잘 되었기 때문이라 판단된다.

Table 4. Cure Characteristics of NR/NdBR/SiO<sub>2</sub>

	1	2	3	4	5
$T_{min}$	6.82	7.13	6.3	6.13	6.00
$T_{max}$	32.0	30.3	30.9	30.4	30.3
$T_{max}-T_{min}$	25.2	23.2	24.6	24.3	24.3
$t_2$	1.8	1.7	1.8	1.3	1.5
$t_{90}$	5.9	3.6	5.0	4.2	4.3
CRI	24.6	52.8	31.6	33.8	35.4

### 1-2. 몰폴로지

주사현미경(FE-SEM)으로 5,000배율에서 복합체의 모폴로지를 관찰하였다. Fig. 1을 보면 실리카의 입자경은 침전 실리카에 비해 Sol-Gel 실리카가 더 작고, 상용화제를 사용 시 사용하지 않은 복합체에 비해 실리카의 분산성이 증가하고, 입자경이 작아졌음을 볼 수 있다. 이는 상용화제 MAH와 APTES의 imide 결합으로 소수성인 고무와 친수성이 실리카의 상용성을 증대시켰기 때문이다.

### 1-3. 동적·점탄성 특성

친환경 타이어의 중요한 특성인 내마모성, 젖은 노면에서의 제동 특성, 회전 저항 특성의 변화를  $\tan\delta$  값을 통해 간접적으로 평가하였다.

Fig. 2는 고무 복합체의 -60°C, 0°C, 70°C에서의  $\tan\delta$  값을 나타낸다. 상용화제인 MNR, MBR, MS를 모두 사용 시 -60°C에서  $\tan\delta$  값이 가장 높았고, 70°C에서  $\tan\delta$  값은 가장 낮았다. 대개 0°C 부근에서  $\tan\delta$  값은 고무복합소재의 노면 접지력(wet-traction)의 특성을, 70°C 부근에서의  $\tan\delta$  값은 회전저항성(rolling resistance)의 특성을 나타낸다.

$\tan\delta_{0^\circ\text{C}}$  값이 클수록  $\tan\delta_{70^\circ\text{C}}$  값이 작을수록 친환경 타이어에 적합한 우수한 성능임을 나타내지만 한쪽성능이 증가되면 다른성능이 저하되는 경향을 보인다. 고무-실리카간의 결합 시스템을 도입 시 도입하지 않은 경우에 비교하여 -60°C와 0°C 부근에서의  $\tan\delta$  값이 크고, 70°C 부근에서의  $\tan\delta$  값이 작은 경향을 보였다. 이를 통해 고무와 실리카 간에 화학적 결합이 되었음을 판단할 수 있다.

### 1-4 기계적 물성

상용화제의 함량 및 유무와 관련해 ASTM D412에 따라 인장강도와 신율측정을 Fig. 3에 나타냈다. 상용화제를 사용하지 않은 복합체에 비해 상용화제를 사용한 복합체의 인장강도가 절반이상 증가했음을 알 수 있다. 또한 신율 역시 증가했음을 알 수 있다. 경도는 제조된 복합체들은 48.5 shore A 로 측정되었다.

침전실리카만 사용한 복합체 NB-P가 가장 낮은 기계적 물성을 보였는데 이는 고무매트릭스-실리카 간의 화학결합의 영향으로 생각된다.

## 2. 결론

실리카의 종류와 상용화제의 함량을 달리한 NR/NdBR/SiO<sub>2</sub> 고무 복합체의 가교특성, 몰폴로지, 기계적 물성 및 동적·점탄성 특성 측정의 검토 결과, Sol-Gel 실리카 사용시 침전실리카를 사용했을 때 보다 분산성의 향상으로 인해 최대토크, 최소가항시간, 0°C 및 70°C에서의  $\tan\delta$  값이 낮았다. 또한 상용화제와 Sol-Gel 실리카 사용시 침전 실리카를 사용했을 때보다 최대토크와 최소토크가 낮았으며, 몰폴로지 및 동적·점탄성 특성이 우수해졌다. 상용화제인 개질고무 MNR, MBR과 Sol-Gel 실리카를 사용한 mNmB-MS 복합체는 최대토크, 최소토크, 70°C에서의  $\tan\delta$  값이 감소했고, -60°C 에서의  $\tan\delta$  값이 높았다. 개질고무를 각각 사용한 mNB-MS, NmB-MS 복합체에 비해서 향상된 물성을 보였다.

결론적으로, 충전제를 실리카로 사용한 고무 복합체 NR/NdBR/SiO<sub>2</sub>를 제조시 실리카-고무 매트릭스 간의 화학적 결합을 유도하게끔 하는 반응성 상용화제를 첨가함에 따라 고무 복합체의 체반 물성을 향상시키는 방향으로 제조할 수 있다.

Fig. 1 SEM results of NR/NdBR/SiO<sub>2</sub>

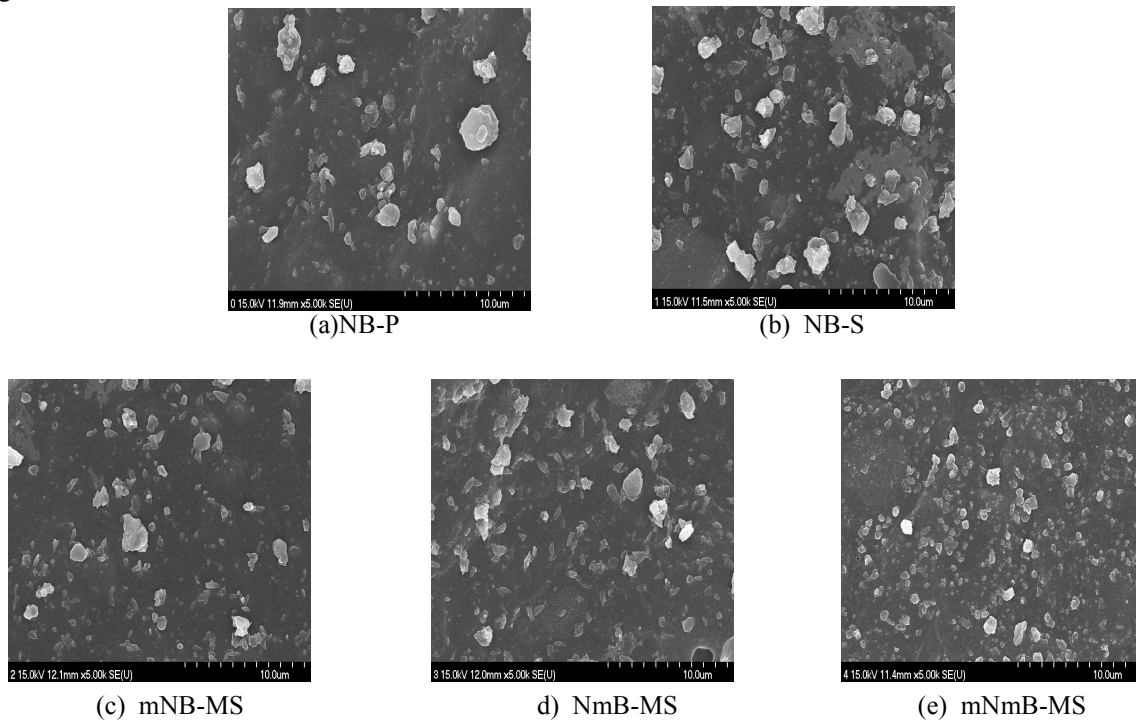


Fig. 2  $\tan\delta$  values at  $-60^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , and  $70^\circ\text{C}$

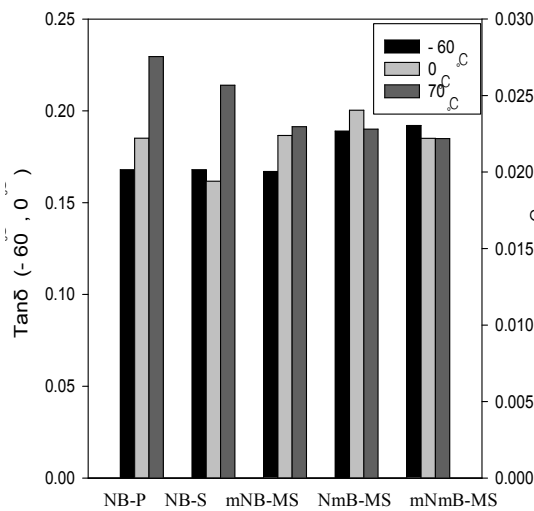
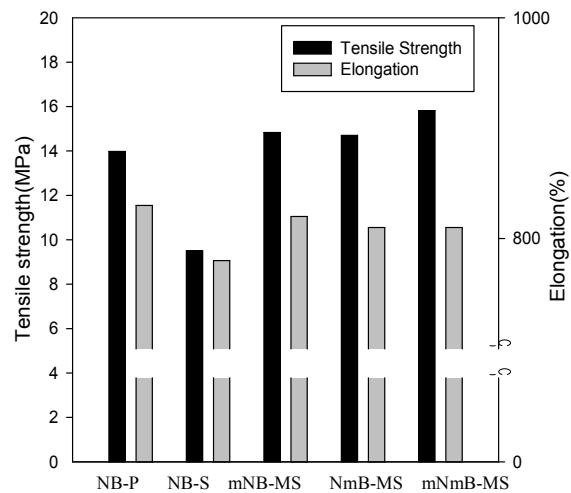


Fig. 4 Mechanical Properties of NR/NdBR/SiO<sub>2</sub>



### V. 참고문헌

- [1] 곽광훈, 김후채 and 이승원, Polymer Science and Technology, 21(5), 466 (2010).
- [2] S. Choi, C. Nah, S. G. Lee and C. W. Joo, Polym. Int., 52(1), 23 (2003).
- [3] 류현수, 이영석, 이종철 and 하기룡, 폴리머, 37(3), 308 (2013).
- [4] S. Park, Chonnam National University, (2000).