

## Alcohol과 Silane으로 처리한 Silica를 충진시킨 고무의 역학적성질

김종택 · 이동호 · 손종락 · 허인순\*

경북대학교 공과대학 공업화학과

\*한국타이어 기술연구소

(1984년 3월 27일 접수, 1984년 7월 27일 채택)

## Mechanical Properties of Filled Rubbers with Silica Treated by Alcohol and Silanes

Jong-Taik Kim, Dong-Ho Lee, Jong-Rack Sohn and In-Soon Huh\*

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,*

*Kyungpook National University, Taegu 635, Korea*

*\*Research Institute of Hankook Tire Co., Daejeon*

(Received 27 March 1984; accepted 27 July 1984)

### 요 약

메탄올, 디클로로메틸실란 또는 디메틸디클로로실란으로 처리된 실리카를 충전제로 사용하여 고무의 역학적 성질에 미치는 그 영향을 조사하였다. 즉 미처리 실리카 또는 처리된 실리카를 합성고무인 SBR 또는 천연고무 NR에 충전시켜 가황한 다음 경도 및 응력-변형 거동 등의 성질을 측정하였다. 그리고 충전제를 넣고 가황하지 않은 SBR의 IR 스펙트라를 얻어 충전제와 고무분자와의 관계를 검토하였다.

경도는 충전제의 양에 따라 증가하였으며 SBR의 경우에는 처리된 실리카가 보다 큰 영향을 나타냈으나 NR에 대해서는 처리효과를 거의 볼 수 없었다. 인장응력의 경우도 같은 경향을 나타냈으나 NR에 있어서는 약 30phr의 한계 함량이 존재하였다. 연신율과 인장강도도 약 30phr의 한계함량까지는 증가하였으나 그 이상의 함량을 가진 SBR시편에서는 거의 변화하지 않았고 NR의 경우에는 보다 감소하였다. 그리고 IR스펙트라의 조사에서 충전제와 고무분자가 상호작용을 하며 미처리 및 처리된 실리카와 고무와의 작용자리가 서로 다르다는 것을 알았다.

**Abstract** — The silica treated with methanol, dichloromethylsilane or dimethyldichlorosilane was used as the filler for rubbers and the effect of these fillers on the mechanical properties of rubbers was examined. With the measurement of hardness and stress-strain behaviour for the vulcanized samples the effects of contents and kinds of fillers on the mechanical properties of SBR or NR were studied.

The hardness was increased with the contents of fillers and treated silica showed the pronounced effect for SBR but no significant change for NR. Tensile strength at 300% elongation showed the similar tendency but the critical content of 30 phr appeared for NR. Tensile strength and elongation at failure were increased with the content of filler up to the critical content. For the above amount of critical content of filler,

the tensile strength and elongation at failure showed no change for SBR but decreased for NR.

With IR spectra of the unvulcanized rubber specimen filled with silica, it was found that the interaction site of fillers and rubber molecules was different for various silica.

## 1. 서 론

고무의 모듈러스(modulus), 경도(hardness), 인장강도(tensile strength), 내마모성(abrasion resistance)등을 증가시키기 위하여 충전제를 사용하는 것은 잘 알려져 있다. 이때 사용되는 충전제는 고운 분말상태의 고체로써 싼 값으로 고무의 강도 및 경도 등을 증가시키는 물질이며 그 종류로는 카본블랙, 실리카 및 실리케이트 등이 있다.

고무에 대하여 가장 많이 사용되는 충전제는 카본블랙이지만 값이 비싸기 때문에 최근에는 실리카에 의한 보강에 관심을 쏟고 있으며 [1, 2] 실리카와 실리케이트에 대한 일반적인 보강현상을 Wagner가 논의한 바 있다 [3].

충진제 입자와 고무와의 상호작용에 의하여 보강현상이 나타나고 이러한 작용은 역학적, 물리적 또는 화학적 작용으로 나누어 질 수 있으며 [4] 이러한 여러 관점을 문헌에서 찾아볼 수 있다 [3, 5, 6].

최근에는 탄화수소인 고무와 실리카 입자와의 결합을 증가시키기 위하여 실란을 결합제(coupling agent)로 사용하는 방법이 연구되었으며 [1, 7, 8, 9] 또 실리카 표면에 고무를 직접 그래프트(graft)하여 [10, 11] 충전제와 고무와의 결합을 용이하게 하는 방법도 알려져 있다. 그러나 이들 방법은 번거로우며 또 효율이 적기 때문에 실리카를 표면처리하여 소수기를 도입하면 고무와 실리카의 상용성이 증가되어 충전제로 사용하는 것이 보다 바람직하다고 생각된다. 실리카의 표면구조에 대해서는 많은 연구가 진행되어 왔으며 본 연구실에서도 알코올과 실란으로 처리하여 얻은 실리카의 표면구조와 흡착 등을 연구한 바 있다 [12, 13].

따라서 본 보문에서는 최적의 조건으로 표면처리한 실리카를 고무에 충전시켜 가황한 다음 그 시편의 역학적 성질 등을 측정하여 미처리된 실리카의 경우와 비교검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

#### 2-1-1. 실리카의 표면처리

사용한 실리카는 입자크기가  $0.08\mu$ , 밀도가  $2.3\text{ g/cm}^3$ , 표면적이  $325\text{ m}^2/\text{g}$ , 작열감량이 2%인 카르보실(carbosil) 실리카이었으며 실란화합물로는 일본 동경화성공업사 제품인 DCMS(dichloromethylsilane)과 DMDCS(dimethyldichlorosilane)이 사용되었다. 그리고 메탄올은 일본 순정화학사 제품인 1급 시약이 사용되었다.

#### 2-1-2. 충전제의 효과

충진제를 넣은 SBR은 한국합성고무(주)의 KOS-YN # 1502로 Mooney점도가 48, 비중은 0.93이며 천연고무 NR은 R 33 # 3가 사용되었다.

가황에 사용된 산화아연은 입자지름이  $0.5\sim 1.0\mu$  비중이 5.6인 국제화학 제품의 KS 2 호이었다.

가황충진제로 사용된 DM(dibenzothiazole disulfide)와 D(diphenyl guanidine)는 각각 동양화학과 금호화학의 제품이었다. 가황에 사용된 황은 미원상사의 제품으로 0.21% 이하의 수분을 함유하였다.

첨가시킨 글리세린은 일본 순정화학의 특급시약이 사용되었다.

### 2-2. 실리카의 표면처리 방법

전번 실험결과 [12]에서 가장 효율이 좋은 조건으로 실리카를 처리하였다. 즉 고진공의 BET 계에서 실리카를  $450^\circ\text{C}$ ,  $10^{-4}\text{ torr}$ 로 4시간 동안 활성화시킨 후  $250^\circ\text{C}$  (DCMS와 DMDCS의 경우) 또는  $300^\circ\text{C}$  (메탄올의 경우)로 반응온도를 고정하고 실란화합물이나 메탄올을 주입하여 2시간 반응시켜 처리하였다. 여러번 실험처리하여 사용하기에 충분한 양의 처리된 실리카를 얻었다.

### 2-3 고무의 충전제 첨가와 가황

#### 2-3-1. 고무와 첨가물질의 조성

고무를 탄성체로 만들기 위해서는 가황과정이 필요하며 따라서 여러가지 화합물이 첨가되어야 한다. 이러한 화합물로는 가황조제인 산화아연, 가황촉진제인 DM과 D, 스테아린산 그리고 황이 첨가되어야 하며 여기에 충전제인 실리카가 부가된다. 본 연구에서는 충전제인 실리카의 효과를 보기 위

Table 1. Components of rubber vulcanizates studied.

Components	Parts by weight
SBR or NR	100
Silica	variable
ZnO	5.0
Stearic acid	1.5
Accelerator DM	1.2
Accelerator D	1.8
Sulfur	2.0
Glycerine	variable

하여 다른 화합물의 함량은 일정하게 두고 실리카의 함량만 변화시켰으며 그 조성을 표 1에 나타내었다.

이때 충전제로 넣은 실리카가 가황속진제를 흡착하여 가황속도가 저하되기 때문에 황성화제로 다가가알코올인 글리세린을 첨가하였으며 그 함량은 표 2에 주어진 바와 같이 실리카의 양에 따라 변화시켰다.

#### 2-3-2. 고무와 첨가물의 혼합

고무시편의 혼합은 KS M 6558에 따라 행하였다. 즉 지름 8", 길이 16", 회전비 1:1:2인 open roll을 사용하였고 roll의 간격을 1.0mm로 하고 온도를  $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 하여 혼합하였다. 우선 고무를 세 번 얇게 roll로 통과시킨 후 스테아린산과 산화아연을 더하고 다시 세 번 통과시킨 후 실리카를 더하여 roll에 통과시킨다. 마지막으로 황, 가황속진제, 글리세린을 더하여 통과시키고 나서 roll간격을 0.5mm로 하여 여섯 번 정도 얇게 통과시킨다. 그 후 roll간격을 1mm로 하여 roll에 감은 채로 30초 정도 두었다가 시트로 뽑아낸다.

#### 2-3-3. 고무시편의 가황

KS M 6558에 따라 앞에서 만든 고무시트를 24시간 숙성시킨 후 일본 Toyoseiki사 제품인 전기가열식 프레스를 사용하여  $150^\circ\text{C}$ 에서 15분간 가황시킨다. 이때 가해진 압력은  $120\text{kg}/\text{cm}^2$ 이었다.

Table 2. Added amounts of silica and glycerine (for rubber 100 parts by weight).

sample	A	B	C	D	E	F	G	H
silica	0	5	10	20	30	40	50	60
glycerine	0	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4

### 2-4. 충전시킨 고무의 물성 측정

#### 2-4-1. 경도시험

KS M 6518에 따라 스프링식(Shore "A") 경도시험을 하였으며 일본 Toyoseiki사 제품을 사용하여 실온에서 측정하였다. 눈금으로 나타나는 값을 가해진 중량으로 얻기 위하여 KS M 6518에 주어진 점정곡선을 이용하였다.

#### 2-4-2. 인장시험

KS M 6518에 따라 아령 모양의 3호형 시험편을 제작하여 일본 Toyoseiki사의 Strogaph C 모델로 인장시험을 하였다. 측정조건은  $500 \pm 25\text{mm}/\text{min}$ 의 인장속도, 20mm의 표선거리이었으며 300% 변형때의 인장응력, 파괴시의 인장강도와 신장율을 측정하였다. 3회 측정하여 그 평균값을 실험치로 삼았으며 편의상 경도와 파괴시의 신장율은 정수로, 300% 변형때의 인장응력과 파괴시의 인장강도는 소수점 한자리로 구하였다.

### 2-5. 충전시킨 고무의 IR 스펙트라

충전제로 첨가된 실리카와 고무와의 상호작용을 조사하기 위하여 IR 스펙트라를 얻었다. 가황시킨 시편은 불투명하여 스펙트라를 얻을 수 없었고

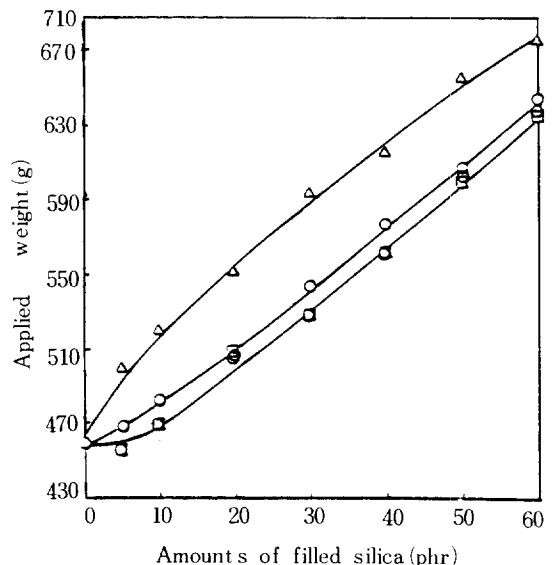


Fig. 1. Hardness of SBR vulcanizates filled with

- untreated silica
- △ DCMS-treated silica
- MeOH-treated silica
- ◇ DMDCS-treated silica.

가황시키지 않은 시편 만을 얇게 편 후에 Beckman Model 4250 적외선 분광기로 스펙트라를 얻었다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 경도시험

미처리된 실리카 및 처리된 실리카의 종류와 함량이 경도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 서로 다른 함량의 실리카를 충전시킨 고무시편을 가황하여 그 경도를 Shore "A" 경도계로 측정하였다. 경도계의 눈금을 읽은 후 그 값을 경도계의 바늘을 누르는데 필요한 하중으로 환산하여 실리카의 함량에 대해 도식한 것을 그림 1과 그림 2에 나타내었다.

그림 1은 SBR에 대한 것으로 DCMS로 처리된 실리카를 충전시킨 경우가 미처리 실리카를 사용한 경우보다 더 큰 경도를 나타내는 반면에 메탄올이나 DMDCS로 처리한 실리카는 보다 작은 경도를 나타내게 되었다. 그리고 모든 경우에 대해 실리카의 함량이 클수록 경도가 증가하였다. 고무의 경도는 마모성과 관계가 있어서 자동차 타이어로 사용되는 경우에 중요한 인자가 되지만 경도가 너무 크면 승차감이 딱딱하게 되므로 실제로는 적당한 경도가 요구된다.

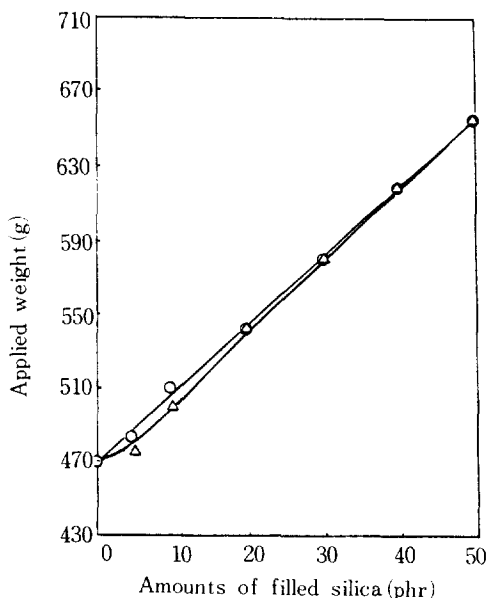


Fig. 2. Hardness of NR vulcanizates filled with

○ untreated silica  
× MeOH-treated silica.  
△ DCMS-treated silica.

그림 2는 NR에 대한 것으로 SBR과는 달리 DCMS로 처리된 실리카의 경우에도 큰 변화의 경도를 볼 수 없었다. 결합제로 비스트리에톡시실릴프로필테트라수피드를 사용하여 실리카로 충전시킨 NR의 경우에도 경도는 크게 변하지 않는다[14,15].

#### 3-2. 응력-변형곡선

미처리 실리카와 처리된 실리카 그리고 실리카를 처리한 화합물의 종류 등이 역학 성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 여러 함량의 실리카를 충전하여 가황한 고무시편의 응력-변형곡선을 구하였으며[16] 그 보기를 그림 3에 주었다.

이들 곡선은 미처리 실리카, 메탄올로 처리된 실리카 및 DMDCS로 처리한 실리카를 SBR에 충전시켜 가황한 후 인장시험기를 사용하여 얻은 결과이다. 여기에서 볼 수 있듯이 충전제의 양이 증가할수록 또 메탄올이나 DMDCS로 처리한 충전제에 있어서는 변형시키기 위해 보다 큰 응력이 필요하며 시편을 파괴하는 데에도 보다 큰 응력이 요구되었다. 같은 양의 실리카가 충전된 경우에도 DMDCS

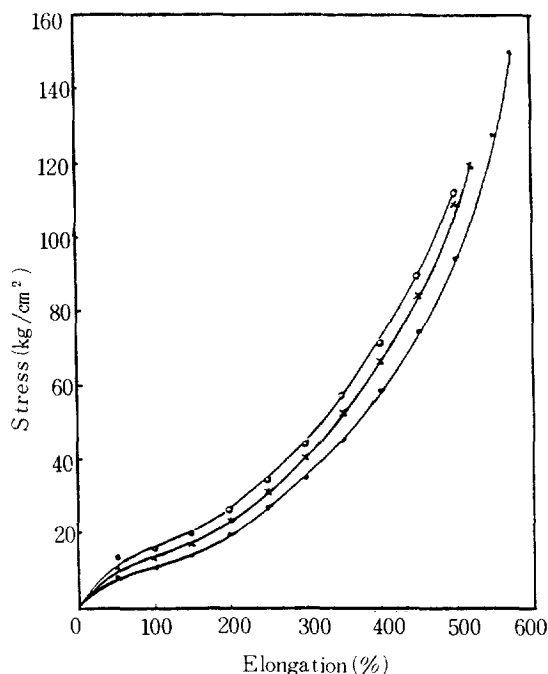


Fig. 3. Stress-strain curve of SBR vulcanizates

filled with 30 phr ● untreated silica  
× MeOH-treated silica  
○ DMDCS-treated silica.

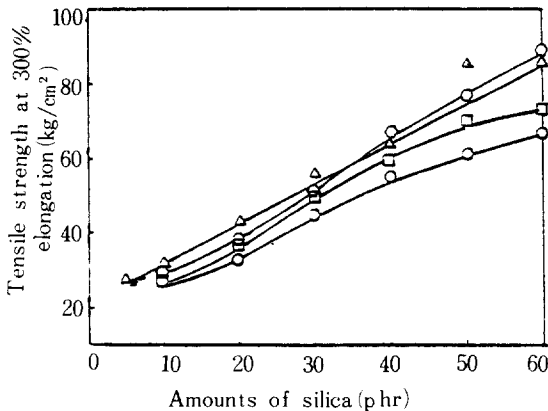


Fig. 4. Tensile strength at 300% elongation of SBR vulcanizates filled with  
○ untreated silica  
△ DCMS-treated silica  
□ MeOH-treated silica  
◇ DMDCS-treated silica.

CS로 처리된 실리카>메탄올로 처리된 실리카> 미처리 실리카의 순으로 보다 큰 응력이 변형에 필요하였다.

이처럼 고무시편의 응력-변형성질은 충전제의 종류와 함량에 따라 달라지게 된다. 이러한 관계를 보다 정확히 알기 위하여서는 응력-변형곡선에서 연신이 300%일 때의 응력 즉 인장응력, 시편이 파괴될 때의 연신율 및 그때의 응력인 인장강도를 구하여 비교하면 된다[17].

SBR을 바탕고무로 하여 여러가지 실리카를 충전시키고 가황하여 만든 시편에 대한 300%연신시 인장응력(그림 4), 파괴시의 연신율(그림 5) 및 인장강도(그림 6)를 충전제의 함량에 대해 구하였다.

그림 4에서 알 수 있듯이 SBR시편의 인장응력은 실리카의 함량에 따라 60phr까지 증가하였으며 처리된 실리카를 충전시킨 시편의 인장응력이 미처리된 실리카의 경우보다 모두 큰 것을 알 수 있었다. 또 실리카의 처리물질에서 메탄올보다 실란으로 처리한 실리카의 경우가 더 큰 인장응력을 나타내었다.

연신율의 변화를 실리카의 함량에 대해 나타낸 그림 5에서는 정량적인 관계가 복잡하였다. 즉 30 phr 이하의 실리카 함량에 있어서는 연신율이 실리카의 함량에 따라 증가하였으나 30phr 이상의 충

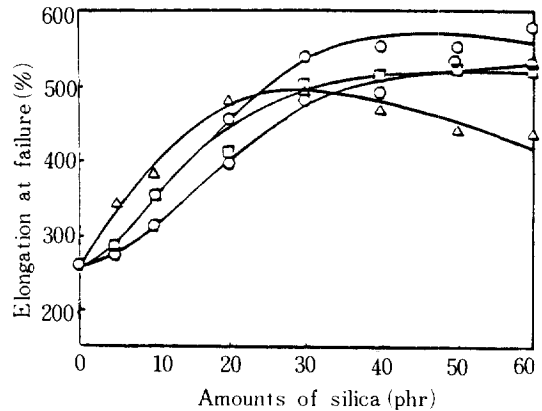


Fig. 5. Elongation at failure of SBR vulcanizates filled with  
○ untreated silica  
△ DCMS-treated silica  
□ MeOH-treated silica  
◇ DMDCS-treated silica.

진제를 가진 경우에는 그 함량이 증가함에 따라 연신율은 거의 변하지 않거나 감소하는 경향을 나타내었고, 미처리 실리카를 가진 시편의 연신율이 처리된 실리카에 대한 것보다 더 큰 값을 가지고 있었다. 이 결과는 충전제의 함량이 증가할수록 시편의 경도가 증가하기 때문이며 또 처리된 실리카를 넣은 시편의 연신율이 미처리 실리카의 경우보다 작은 이유는 처리된 실리카에 있는 소수기가 고무분자와 소수결합(hydrophobic bonding) [18]과 같

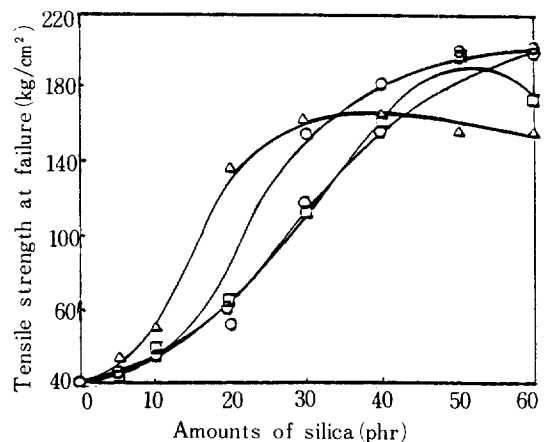


Fig. 6. Tensile strength at failure of SBR vulcanizates filled with  
○ untreated silica  
△ DCMS-treated silica  
□ MeOH-treated silica  
◇ DMDCS-treated silica.

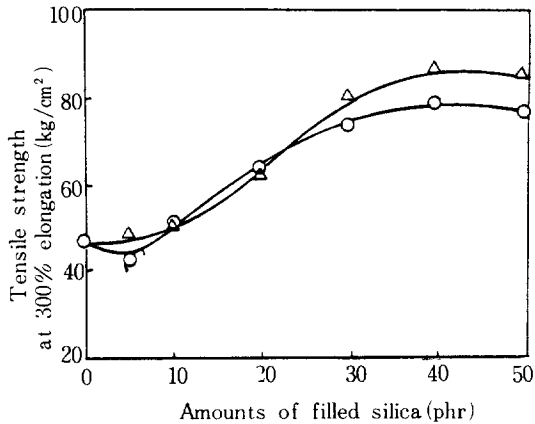


Fig. 7. Tensile strength at 300% elongation of NR vulcanizates filled with  
○ untreated silica  
△ DCMS-treated silica.

은 상호작용을 하게 되어 고무분자의 유연성이 감소하기 때문이라고 생각되었다.

그림 6에 나타난 실리카 함량과 인장강도와의 관계도 연신율의 경우와 비슷하여 어느 정도 이상의 함량에서는 인장강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상도 연신율의 변화와 마찬가지로 실리카가 충전됨에 따라 고무분자가 보다 딱딱해 지기 때문이다.

천연고무 NR을 사용하여 만든 시편의 300%연신시 인장응력, 파괴시 연신율 및 인장강도를 각각 그림 7, 8, 9에 나타내었다.

그림 7에서 볼 수 있듯이 300%연신시 인장응력은 SBR의 경우와는 달리 30phr의 실리카 함량까지는 증가하지만 그 이상의 경우에는 거의 변화가 없었다. 또 처리된 실리카와 미처리 실리카와의 차이도 SBR의 경우보다 작았다.

연신율의 변화(그림 8)에서는 30phr 이상의 충전제 함량에서는 연신율이 함량의 증가에 따라 감소하며 감소하는 정도가 DCMS로 처리된 실리카의 경우에 보다 뚜렷하게 나타났다. 이러한 사실로 미루어 보아 DCMS로 처리된 실리카가 고무분자에 미치는 영향이 고무의 종류에 따라 다르며 NR에 대한 영향이 SBR의 경우보다 더 크다고 생각되었다.

충진제의 함량에 따른 NR의 인장강도(그림 9)도 연신율의 변화와 비슷한 경향을 나타내어 충전제의 함량이 클 때에 인장강도가 급격히 감소하였

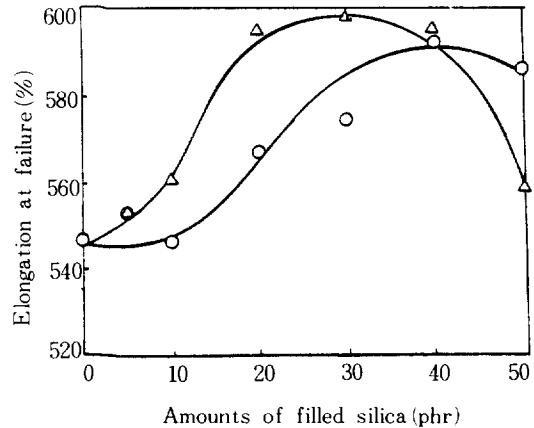


Fig. 8. Elongation at failure of NR vulcanizates filled with  
○ untreated silica  
△ DCMS-treated silica.

다.

실리카를 충전제로 사용하고 황화물을 결합제로 하여 가황한 NR의 역학적 성질에 대해서도 위의 결과와 비슷한 경향을 가지고 있다는 것이 보고되어 있다[15].

### 3-3. 충전된 SBR의 IR스펙트라

실리카와 고무의 상호작용을 알기 위하여 미처리 실리카 및 DCMS로 처리한 실리카를 SBR에 충전 혼합하고 이들 시료의 IR스펙트라를 얻어 그림 10, 11 및 12에 주었다.

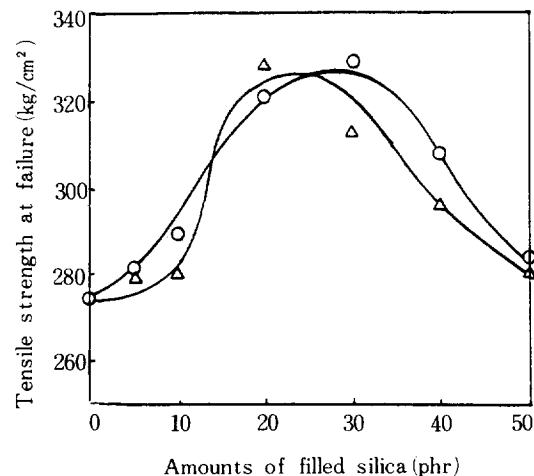


Fig. 9. Tensile strength at failure of NR vulcanizates filled with  
○ untreated silica  
△ DCMS-treated silica.

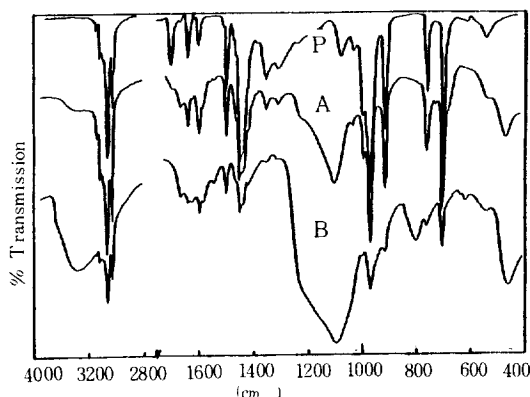


Fig. 10. IR spectra of SBR mixed with silica filler. P; SBR without silica, A; SBR with 5 phr silica, B; SBR with 40 phr silica.

미처리 실리카 만을 혼합한 SBR의 IR스펙트라를 그림 10에 나타내었고 여기에서 P는 순수한 SBR의 IR스펙트라, A는 SBR에 실리카를 5 phr 혼합한 것 그리고 B는 40phr의 실리카를 혼합한 것의 IR스펙트라이다.  $3750\text{cm}^{-1}$ 에 나타날 실리카의 실란올기의 피이크[12]가  $3400\text{cm}^{-1}$ 인 저파수 쪽으로 이동되었는데 그 이유는 실란올기가 SBR과 화학흡착결합(chemisorptive linkage) [19]를 하기 때문이라고 생각되었다.  $1200\text{cm}^{-1}$  부근의 shoulder와  $800\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 피이크는 실리카의 특성피이크이다.  $1670\text{cm}^{-1}$  및  $1640\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 피이크는 탄소-탄소 이중결합의 신축진동에 의한 것이고  $1600\text{cm}^{-1}$ 와  $1540\text{cm}^{-1}$  사이에 나타난 여러 피이크는 SBR에 있는 벤젠고리의 신축진동에 의한 것으로 생각될 수

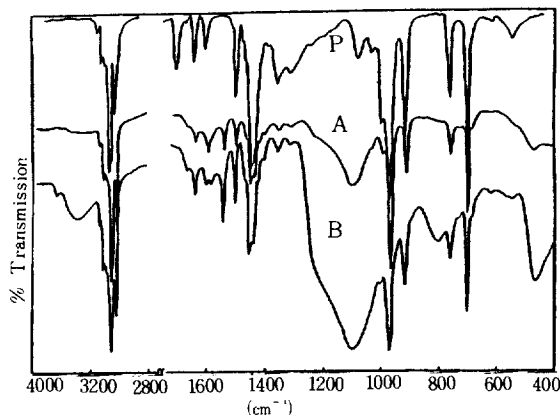


Fig. 11. IR spectra of SBR mixed with DCMS-treated silica filler

P; SBR without silica, A; SBR with 5 phr silica, B; SBR with 40 phr silica.

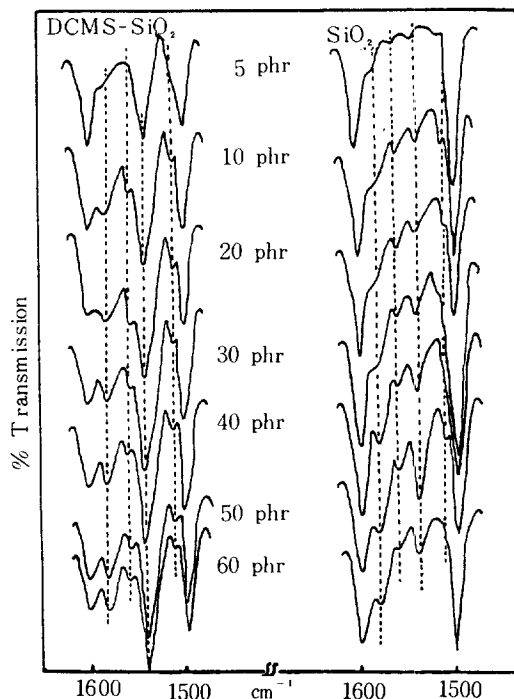


Fig. 12. Variation of IR spectra with the amount of filler.

있으며 이들 피이크의 모양이 충전제의 종류 및 양에 따라 달라지므로 충전제와 SBR중의 벤젠고리 사이에 화학흡착결합이 있다고 예상할 수 있었다. (그림 12 참조)

DCMS로 처리된 실리카를 충전제로 사용한 SBR의 IR스펙트라를 그림 11에 주었으며 여기에서 P는 순수한 SBR만의 IR스펙트라이며 A는 5phr의 충전제를 그리고 B는 40phr의 충전제를 혼합한 경우의 스펙트라이다. 그림 11과 10을 비교하여 보면  $3400\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는 피이크의 강도가 처리된 실리카의 경우에서 미처리 실리카의 것보다 감소하였음을 알 수 있었으며 이 사실은 실란올기가 DCMS로 처리됨에 따라 많이 감소되었음을 의미한다. 그리고  $1600\text{cm}^{-1}$ 와  $1540\text{cm}^{-1}$  사이에 나타나는 벤젠고리의 신축진동에 의한 피이크 모양도 서로 달랐다. 즉 미처리 실리카를 사용한 경우에는  $1543\text{cm}^{-1}$ 의 피이크가 아주 약하게 나타났으나 DCMS로 처리된 실리카에 대해서는 아주 강하게 나타났으며  $1583\text{cm}^{-1}$ 의 피이크도 비슷한 경향을 나타내었다. 이 현상은 미처리 실리카의 경우에 실란올기와 SBR의 벤젠고리와의 화학흡착결합이 일어나나 처리된 실리

카에 있어서는 치환되지 않고 남아있는 실란올기와 벤젠고리와 화학흡착결합 이외에 치환된 DCMS에 있는 소수기와 벤젠고리 사이에 소수결합과 같은 상호작용이 일어나기 때문이라고 생각되었다.

충진제로 사용된 미처리 실리카 및 DCMS로 처리한 실리카의 양에 따른 벤젠고리의 신축 운동에 대한 IR스펙트라를 그림 12에 나타내었다. 우선 처리한 실리카의 경우를 보면 5 phr의 양에 있어서  $1583\text{cm}^{-1}$ 의 피이크가 shoulder로 아주 약하게 나타났으나 함량이 20phr로 증가됨에 따라 그 피이크가 커지는 것을 볼 수 있다. 그러나 30phr 이상의 함량에 대해서는  $1583\text{cm}^{-1}$ 의 피이크의 강도가 더 이상 증가하지 않고 거의 일정하며 또  $1558\text{cm}^{-1}$  및  $1513\text{cm}^{-1}$ 에서 약하지만 새로운 피이크가 나타났다. 피이크의 강도가 더 이상 증가하지 않은 사실은 SBR과 충진제와의 상호작용에 있어서 최적의 양이 존재함을 나타낸다.

미처리 실리카를 충진한 시료의 IR스펙트라의 모양이 처리한 실리카의 경우와 현저하게 다른 것을 알 수 있었다. 즉  $1543\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 피이크의 강도가 적은 함량의 미처리 실리카에 대해서 아주 약하나 처리한 실리카의 경우에는 그 함량이 적더라도 아주 강하게 나타났으며 또 충진제의 양이 증가함에 따라 그 강도도 증가하나 처리된 실리카의 경우가 더 뚜렷하게 증가하였다. 또  $1583\text{cm}^{-1}$ 의 피이크도 유사한 경향을 나타내었다. 이러한 실험적인 사실로부터 SBR과 상호작용을 나타내는 자리가 미처리 실리카와 처리된 실리카에 있어서 서로 다르다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

충진제로 사용되는 실리카를 메탄올, 디클로로메틸실란 또는 디메틸디클로로실란으로 처리한 다음 이들이 고무의 역학적질에 미치는 영향을 조사하였다. 즉 미처리 실리카와 처리된 실리카를 각각 SBR 혹은 NR에 충진시켜 가황한 다음 고무시편의 경도 및 용력-변형곡선을 측정하여 실리카의 종류와 함량이 이들 성질에 미치는 영향을 연구하여 아래와 같은 사실이 밝혀졌다;

1) 가황된 SBR시편의 경도는 실리카의 함량에 따라 증가하였으며 DCMS로 처리된 실리카가 미

처리 실리카보다 큰 경도를 나타내었으나 메탄올이나 DMDCS로 처리한 실리카는 보다 작은 경도를 나타내었다.

2) NR의 시편에 대해서는 DCMS로 처리된 실리카도 미처리 실리카와 거의 같은 경도를 나타내었다.

3) SBR시편의 300% 연신시 인장응력은 실리카의 함량에 따라 증가하였으며 실란으로 처리한 실리카의 효과가 보다 높았다.

4) SBR에 대한 연신율의 변화는 복잡하여 30 phr 이하의 실리카 함량에서는 그 함량에 따라 연신율이 증가하였지만 보다 큰 함량에 있어서는 연신율이 거의 변하지 않았다.

5) SBR에 있어서 충진제 함량과 인장강도와의 관계는 연신율의 경우와 비슷한 경향을 나타내었다.

6) NR시편에 대한 300% 연신시의 인장응력은 30phr 이하의 함량에서는 실리카의 함량이 증가하면 점점 커졌지만 그 이상의 함량에서는 별 변화가 없었다.

7) NR시편의 연신율도 30phr의 함량까지는 함량에 따라 증가하였으나 보다 많은 함량에서는 감소하였으며 그 정도가 DCMS로 처리한 실리카에 있어서 보다 뚜렷하게 나타났다.

8) NR에 있어서 충진제의 함량에 따른 인장강도의 변화는 연신율의 경우와 유사한 경향을 나타내었다.

9) 실리카를 충진시킨 SBR의 IR스펙트라를 조사하여 미처리 실리카 및 DCMS로 처리된 실리카가 고무분자와 상호작용을 하며 그 자리가 다르다는 것을 알았다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비로 수행되었으며 이에 대하여 사의를 표하는 바이다.

#### REFERENCES

1. Wagner, M.P. : Rubber Chem. Technol., **47**, 697 (1974).
2. Dannenberg, E.M. : ibid., **48**, 410 (1975).



3. Wagner, M.P. : *ibid.*, **49**, 703 (1976).
4. Voet, A. : *J. Polymer Sci., Macromolecular Review*, **15**, 327 (1980).
5. Donnet, J.B. and Voet, A. : "Carbon Black," Marcel Dekker, New York, 1976.
6. Medalia, A.I. : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 437 (1978).
7. Gent, A.N. and Hsu, E.C. : *Macromolecules*, **1**, 933 (1974).
8. Bascon, W.D. and Timmons, R.B. : *J. Phys. Chem.*, **76**, 3192 (1972).
9. Cameron, G.M. Ranney, M.W. and Sollman, K.J. : *Eur. Rubber J.*, **156(3)**, 37 (1974).
10. Vidal, A. , Papirer, E., and Donnet, J.P. : *Eur. Polymer J.*, **12**, 791 (1976).
11. Papirer, E., Morauski, J.C., and Vidal, A. : *Angew. Makromol. Chem.*, **42**, 91, 597 (1975).
12. Kim, J.-T., Lee, D.-H., and Sohn, J.-R. : *Hwahak Konghak*, **20**, 433 (1982).
13. Kim, J.-T. and Park, D.-S. : *ibid.*, **21**, 203 (1983).
14. Pal, P.K., Bhowmick, A.K. and De, S.K. : *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 23 (1982).
15. Pal, P.K. and De, S.K. : *ibid.*, **55**, 1370 (1982).
16. Kraus, G. : "Reinforcement of Elastomers," Wiley-Interscience, New York, 1965.
17. Winspear, G.G. ed., : "Vanderbilt Rubber Handbook," p. 336-337, R.T. Vanderbilt Co., New York, 1981.
18. Sakurada, I., Sakaguchi, Y., Ono, T. and Ueda, T. : *Makromol. Chem.*, **91**, 243 (1966).
19. Kraus, G. : *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **8**, 155 (1971).