

Nickel Ferrite 함유 Poly(organosiloxane) Rubber Nanocomposite의 제조와 특성

강두환[†] · 이권수

고차구조형 유기산업재료 연구센터 및 단국대학교 고분자공학과
(2004년 10월 18일 접수, 2005년 2월 7일 채택)

Preparation and Properties of Poly(organosiloxane) Rubber Nanocomposite Containing Ultrafine Nickel Ferrite Powder

Doo Whan Kang[†] and Kweon Soo Lee

Hyperstructured Organic Materials Research Center,
Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received October 18, 2004; accepted February 7, 2005)

초록 : Octamethylcyclotetrasiloxane(D₄)과 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane(D₃^{Me,Ph})을 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyldisiloxane(MVS)과 평형중합시켜 실리콘의 Si원자에 dimethyl 및 methylphenyl기가 도입된 α,ω -vinyl poly(dimethyl-methylphenyl) siloxane prepolymer(VPMPS)를 제조하였으며, 또한 D₄와 1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane(D₃^{Me,H})을 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(MS)와 평형중합시켜 Si원자에 dimethyl 및 methylhydrogen기가 도입된 α,ω -hydrogen poly(dimethyl-methyl) siloxane prepolymer(HPDMS)를 제조하였다. Poly(acrylic acid)(PAA)을 chelating agent로 하여 nickel(II) nitrate와 iron(III) nitrate를 솔-겔 방법으로 PAA 금속염을 제조하고 이들을 소결시켜 nickel ferrite 나노 입자를 제조하였다. 제조한 nickel ferrite는 XRD 패턴으로 확인하고 입자의 크기를 TEM으로 측정하였다. 1,3-Divinyltetramethyldisilazane(VMS)으로 표면처리한 나노 실리카, nickel ferrite, VPMPS, HPDMS 및 촉매를 고속 교반기에 가하고 130 °C에서 킴파운딩하여 poly(organosiloxane) rubber nanocomposites를 제조하였다. Nickel ferrite 함유한 nanocomposite, POX-30과 POX-50을 각각 제조하였으며 이들의 기계적 및 열전도 특성 그리고 체적 저항을 측정하였다.

Abstract: α,ω -Vinyl poly (dimethyl-methylphenyl)siloxane prepolymer (VPMPS) was prepared by the equilibrium polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (D₄), 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane (D₃^{Me,Ph}), and 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyldisiloxane (MVS). And also, α,ω -hydrogen poly(dimethyl-methyl)siloxane prepolymer (HPDMS) as end blocker was prepared from octamethylcyclotetrasiloxane (D₄), 1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane (D₃^{Me,H}), and 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (MS). Nickel ferrite nanoparticles having spinel magnetic material was prepared by the sol-gel method using PAA as a chelating agent. Poly(organosiloxane) rubber nanocomposite containing silica and nickel ferrite ultrafine powder modified with 1,3-divinyltetramethyldisilazane (VMS) was prepared by compounding VPMPS, HPDMS, and catalyst in high speed dissolver. The mechanical properties, heat dissipating away characteristics, and volume resistivities for POX-30 and POX-50 were measured.

Keywords: equilibrium polymerization, poly(organosiloxane) rubber, nickel ferrite, 1,3-divinyltetramethyldisilazane.

1. 서론

실리콘 및 실리콘 변성 화합물들은 현대 모든 산업분야에서 널리 사용되고 있는 고기능성 재료로서 일반 유기화합물이 갖지 못하는 유기 및 무기화합물 특성을 동시에 지니고 있다. 최근 들어, 전기 및 전자 산업이 발전함에 따라 반도체 소자에서의 집적회로(integrated circuit : IC)와 전력용 반도체는 회로의 높은 집적도와 전력의 대용량화로 인해 사용 시 소자에 상당한 열이 발생하여 이들 소자의 기능을 저하시킬 뿐 아니라 주변소자의 오작동 및 기관의 열화 등의 원인이 되고 있다. 또한 효율적인 방열이 이루어 지지

않을 경우 충분한 방열을 위한 공간이 부가적으로 요구됨에 따라 기기를 소형화 및 경량화시키기가 어려운 단점이 있어 이를 극복하기 위하여 우수한 방열 특성을 지닌 방열판에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.^{1,2} 특히 실리콘 화합물은 그 구조가 갖는 특성으로 인해 내열성, 내한성, 전기절연성, 내후성 및 발수성 등이 우수한 성질을 지녀 전기, 전자, 자동차, 항공 및 의료 등 많은 분야에서 응용되고 있으며 전기 및 전자 소자에 방열판으로의 응용에 대한 관심이 커지고 있다.^{3,4} 실리곤 고무에 사용되는 보강성 충전제로는 순도가 높고, 내열성 및 보강효과가 우수한 무정형 실리카가 많이 응용되고 있다. 실리카의 보강효과는 실리카의 입자경, 실리카의 구조 및 실리카 표면과 고분자의 표면 상호작용의 정도에 의존한다.^{5,7} Okel 등에 의하면 첨가제로 이용되는 실리카의 표면적, pH 및 수분함량이 실리곤 고무의 특성에 많은 영향을 미

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdoowh@dankook.ac.kr

치며 또한 실리카의 표면에는 2.0~4.5개/mm²의 silanol기가 존재하는 것으로 밝혀져 있다.⁸⁹ 또한 방열성이나 전자차폐 특성을 향상시켜 주기 위해서는 ferrite와 같은 각종 금속 충전제들이 사용되고 있다.¹⁰¹¹ 특히 spinel magnetic 재료로 잘 알려져 있는 nickel ferrite는 일반적으로 고상 반응으로 고온에서 소성하여 제조되었으나 입자들의 응집현상이 일어나 문제점이 많았다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Tsuji 등은¹² 화학적 공침전법으로, Yi 등은¹³ hydrothermal 합성법으로, 그리고 Elmasry 등은¹⁴ aerosolization법으로 제조하였으나 크기가 균일하고 높은 수득률로 나노입자를 얻는데는 문제점이 많았다. 최근에 저온과 비교적 짧은 시간 내에서 입자크기의 분포가 균일하고 높은 수득률로 미소의 입자를 얻을 수 있는 방법을 Chen과 He가 제시하고 있어 이 방법을 참조하여 제조하였다.¹⁵ 따라서 본 연구에서는 방열특성과 전자차폐 특성이 우수한 poly(organosiloxane)(POX) rubber nanocomposite를 제조하기 위해 α,ω -vinyl poly(dimethyl-methylphenyl) siloxane(VPMPS)와 α,ω -hydrogen poly(dimethyl-methyl) siloxane(HPDMS) prepolymer를 각각 제조하였으며 여기에 silica 및 nickel ferrite 나노입자를 보강 충전제로, 1,3-divinyltetramethyldiisilazane(VMS)을 표면처리제로 사용하여 polyorganosiloxane nanocomposite를 제조한 다음 무기첨가제의 첨가에 따른 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1 시약

1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane(D₃^{Me,Ph}), octamethylcyclotetrasiloxane(D₄), 1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane(D₃^{Me,H}), 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(MS), 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyldisiloxane(MVS) 및 1,3-divinyltetramethyldisilazane(VMS)은 Aldrich사와 Bayer사의 특급 시약을 구입하여 그대로 사용하였다. 촉매는 Fluka사의 tetramethylammoniumhydroxide(TMAH)를 구입하여 hexamethylcyclotrisiloxane(D₃)과 반응시켜 tetramethylammoniumsiloxanolate(TMAS)로 제조하여 사용하였다. 나노 실리카는 건식법으로 제조한 Degussa사의 A-300으로 입자경이 80~100 nm이며 표면적이 200 m²/g을 갖는 것을 사용하였다. 백금 촉매는 Degussa의 시약급을 구입하여 사용하였으며, poly(acrylic acid)(PAA)는 일식파인화학의 제품(AC-45 : M_w 40000)을 iron(III) nitrate(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O), nitric acid는 덕산화학제품을 nickel(II) nitrate(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)는 산천화학제품을 그대로 사용하였다. 이 밖에 톨루엔 및 기타 용매는 Aldrich사의 일급시약을 구입하여 일반적인 정제방법에 따라 증류하여 사용하였다.

2.2 α,ω -Vinyl Poly(dimethyl-methylphenyl) siloxane(VPMPS)의 합성

VPMPS의 합성은 전보의 방법을 참조하여 제조하였다.¹⁶ 이를테면, 환류냉각기, 질소 유입구 및 기계적 교반기 등이 장착된 반응기에 질소를 유입시켜 주면서 D₄, D₃^{Me, Ph} 및 MVS를 각각 14 : 4 : 1의 mole 비로 각각 가해준 다음 TMAS를 반응물에 대해 0.2 wt%를 가하고 90 °C에서 2시간 동안 평형 중합시켰다. 반응이 완결된 후, 반응물의 온도를 120 °C로 승온시켜 촉매인 TMAS를 탈활성화시켰으며 고진공하에서 미반응물 및 cyclic 화합물들을 제거하여 점조상의 VPMPS를 얻었다(수득률 : 63%).

2.3 α,ω -Hydrogen Poly(dimethyl-methylhydrogen) siloxane(HPDMS)의 합성

HPDMS의 합성은 VPMPS의 합성방법과 동일한 방법으로 제조하였다. 즉, 앞의 반응 장치에 D₄, D₃^{Me,H} 및 MS를 5 : 6.6 : 1의 몰 비로 가해준 다음 TMAS를 반응물에 대해 0.2 wt%를 가하고 90 °C에서 2시간 동안 평형 중합시켰다. 반응이 완결된 다음 120 °C로 승온시켜 TMAS를 탈활성화 시키고, 고진공하에서 미반응물 및 cyclic 화합물들을 제거하여 점조상의 HPDMS를 얻었다(수득률 : 64%).

2.4 Nickel Ferrite의 제조

Nickel ferrite의 제조는 솔-젤 방법으로 Chen 및 He의 방법을 참조하여 제조하였다.¹⁵ 이를테면 질소 유입구 및 기계적 교반기 등이 장착된 반응기에 질소를 유입시켜 주면서 nickel nitrate (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 0.2 M, iron (III) nitrate (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) 0.4 M에 PAA 10% 수용액 350 g을 가하고 완전히 혼합하였다. 처음의 갈색 용액 상태에서 pH가 1이 될 때까지 nitric acid를 가해주면 용액이 투명한 녹색으로 되었다. 이 용액을 투명한 솔 상태가 될 때까지 진공하에서 증발시켰다. 이 솔 상태의 화합물을 80 °C에서 10시간 동안 가열하여 수분을 제거한 결과 점성의 갈색 젤 상태로 변화되었다. 이 젤 상태의 반응물을 전기노에 넣고 질소기류 하에서 heating rate를 5 °C/min로 하여 550, 650 °C까지 온도를 상승시켜 2시간 동안 유기물질을 소성시켰다. 소성 결과 갈색의 미분말 상태인 nickel ferrite (NiFe₂O₄) 나노입자를 얻었다(수득률 : 54 %).

2.5 충전제의 표면처리

Nickel ferrite를 과량의 메탄올에 24시간 침지시켜둔 다음 여과 건조시키고 표면처리제인 VMS와 함께 100~110 °C에서 1시간 동안 반응시킨 다음 120 °C로 온도를 다시 승온시켜 표면처리된 충전제를 얻었다.

2.6 POX Rubber Nanocomposite의 제조

실리콘 base 수지인 VPMPS, 가교제 HPDMS에 VMS로 표면처리된 나노 실리카 및 nickel ferrite, 촉매를 Table 1에 나타난 바와 같은 각 성분의 조성 비율에 따라 Linden사의 고속 교반기(Model : K110)에 취하고 130 °C, 100~500 rpm에서 3시간 동안 컴파운딩하여 silica 및 nickel ferrite 함유 POX rubber nanocomposite를 제조하였다.

2.7 적외선 분광분석

적외선 분광분석(FT-IR)은 Perkin Elmer spectrum GX를 이용하여 측정하였다. 액상인 시료는 ethyl acetate에 녹인 다음 KBr window를 이용하여 측정하였으며 분말상태인 시료는 KBr powder를 사용하여 측정하였다.

2.8 X-ray 회절 분석

X-ray회절은 MacScience Co.사 M18HF²² X-ray diffractometer로 측정하였다. 시료는 분말 상태로 하여 측정하였으며, 측정된 2 θ 의

Table 1. Formulation for the Preparation of POX Rubber Nanocomposite

	PSN-30		PSN-50	
	A	B	A	B
VPMS	100	100	100	100
Silica	30	30	30	30
Nickel ferrite	0	0	50	50
Silane coupling agent (VMS)	3	3	10	10
Pt (ppm)	50	0	50	0
Crosslinker (HPDMS)	0	7	0	7

범위는 20~80°이다. X-ray source는 니켈로 필터된 CuK_α선이며, scanning speed는 10/sec, step size는 2°이다.

2.9 투과 전자 현미경

투과 전자 현미경(TEM)은 JEOL사 JEM-2000EXII을 이용하여 측정하였다. 시료 일정량을 알코올에 가한 후 소닉케이트를 이용하여 5분 동안 분산시켰다. 이 용액을 카본으로 코팅된 그리드에 샘플링하여 하루 동안 상온에서 건조시켜 측정하였다. 측정 배율은 150 K와 250 K배로 조절하였으며 이때 가속 전압은 200 KV로 하였다.

2.10 시험편 제조 및 기계적 특성 실험

제조된 nanocomposite의 기계적 강도를 측정하기 위해 PSN-30 및 50의 조성물 A 및 B를 1 : 1의 무게비로 취하여 혼합한 후 2 mm 두께의 금형에 넣고 10 MPa의 압력으로 170 °C에서 10분 동안 가교 반응시켜 제조하였다. 인장 강도 및 신장률을 측정하기 위해 ASTM D 412의 아령형 3호로 시험편을 제작하였으며 인열강도를 측정하기 위해 ASTM D 624의 B형으로 시험편을 제작하였다. 제작된 시험편의 기계적 강도는 Instron사의 만능재료시험기(Model : 4411)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 Nickel Ferrite의 제조

Nickel ferrite 나노입자는 PAA를 chelating agent로 이용하여 솔-젤 방법으로 Chen 및 He의 방법을 참조하여 제조하였다. Gel 상태로 얻어진 점성 생성물을 전기노에 넣고 질소기류하에서 소성시켜 얻은 나노입자들에 대해 결정상을 확인하기 위하여 XDA 패턴 측정을 하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보면 NiFe₂O₄가 2 θ=(20~80)에서 단결정의 특성 흡수 피크가 (111), (220), (311), (222), (400), (333), (422), (333), (440)에서 나타나 있음을 확인하였다. 소성 결과 300 °C 부근에서 유기 성분인 PAA가 분해되었고, 550 °C에서 소성시킨 경우 nickel ferrite의 특성 흡수 피크가 예리하고 크게 나타나지 않았다. 반면 600 °C에서 소성시킨 화합물은 피크가 예리하게 나타나는 것으로 보아 소성 온도가 600 °C가 적절한 온도임을 알 수 있었다. 더욱이 600 °C에서 소성시킨 경

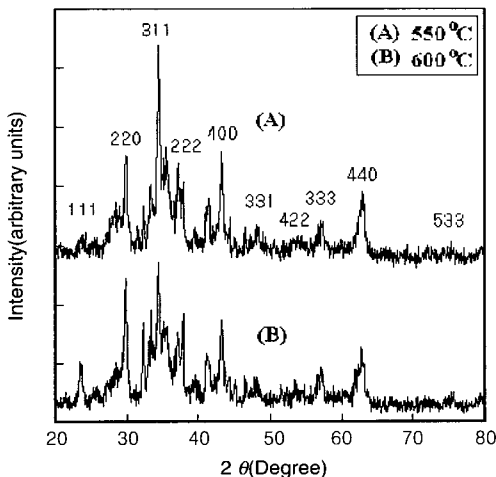


Figure 1. The XRD pattern of nickel ferrite nanoparticle.

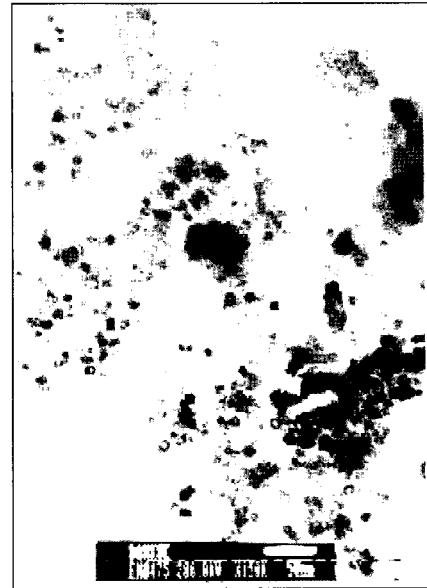


Figure 2. TEM images of nickel ferrite nanoparticle.

우 산화철, 산화니켈, 산화마그네슘 단결정의 피크가 거의 나타나지 않았고 nickel ferrite 입자의 특성 흡수 피크가 예리하게 나타났다. 또한 제조한 나노입자들의 크기 및 그 분포를 측정하기 위하여 TEM으로 측정하고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타난 nickel ferrite의 크기를 보면 20~50 nm 크기의 입자가 생성되었음을 알 수 있었고 또한 그 크기의 분포도 모두가 매우 균일하다는 것을 알 수 있었다. 이는 종래의 방법으로 제조하는 경우보다 PAA를 사용함으로써 금속의 흡착량을 증가시킴과 동시에 응집 현상을 막아 보다 균일한 분포를 갖는 나노입자가 제조된 것으로 사료된다.

3.2 POX Rubber Nanocomposite의 제조

VPMS 100 phr에 대하여 가교제로 HPDMS 7 phr, silica 및 nickel ferrite를 30 및 50 phr 첨가한 다음 표면처리제인 VMS 10 phr를 첨가하고 백금촉매를 50 ppm을 가한 다음 고온 고압하에서 가교반응시켜 액상 POX rubber nanocomposite를 제조하였다. Nickel ferrite의 표면에 OH기를 도입시켜준 다음 VMS로 표면처리하여 nickel ferrite의 표면에 이중결합이 도입되었는지 확인하기 위하여 FT-IR로 측정하고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 A는 순수한 nickel ferrite의 흡수 피크이고, B는 표면에 OH기가 도입된 nickel ferrite에 대한 흡수 피크를 나타낸 것이다. 또한 C는 VMS로 표면처리하여 표면에 이중결합이 도입된 nickel ferrite의 흡수 피크이다. Figure 3에 나타난 C에서 보면 1613 cm⁻¹에서 이중결합이 나타나 있다. 반면, B에서 보면 3400 cm⁻¹ 부근에 넓게 나타나 있는 OH기의 특성 흡수 피크가 C에서는 크게 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 nickel ferrite 표면에 있는 OH기와 표면처리제가 OH기와 반응함으로써 nickel ferrite 표면의 OH기가 거의 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. 이들의 표면처리 반응에 대한 반응 기구를 Scheme 1에 나타내었다.

3.3 POX Rubber Nanocomposite의 기계적 특성

Nickel ferrite 함유 POX rubber nanocomposite는 VPMS, HPDMS, VMS 및 무기 첨가제를 고속 교반기에 취하고 컴파운딩하여 제

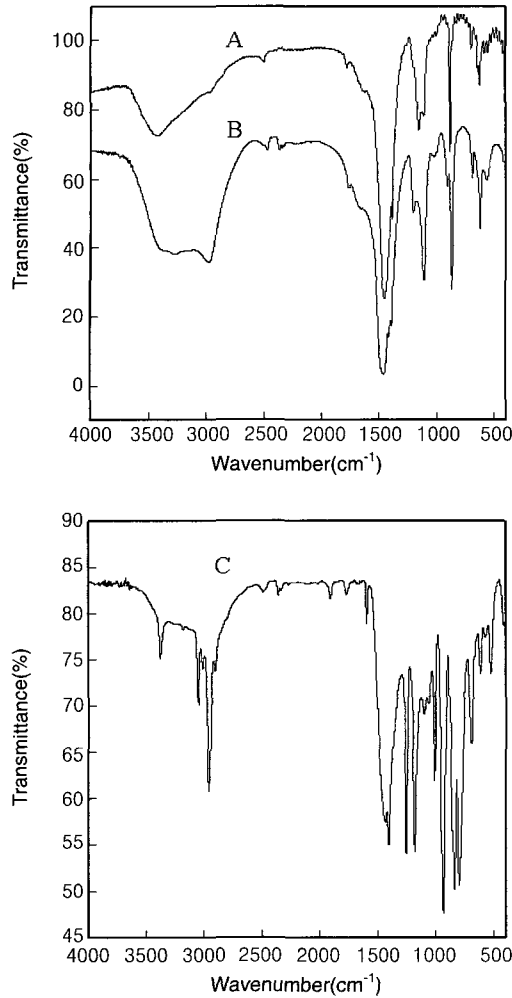
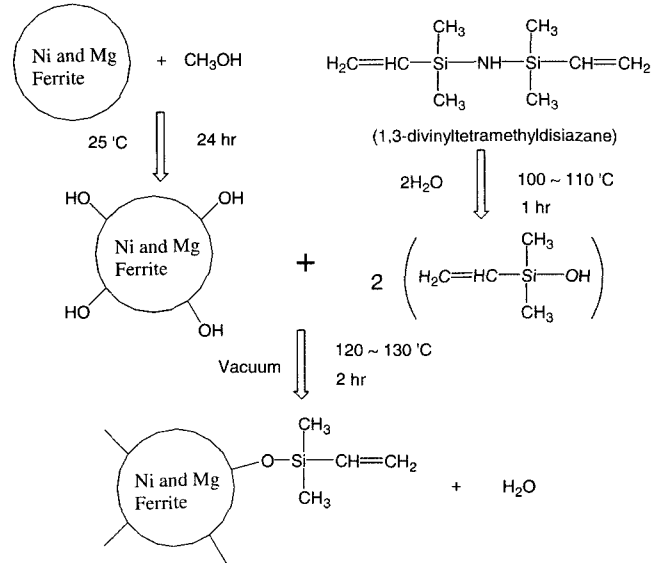


Figure 3. FT-IR spectra for nickel ferrites. (A) NiFe₂O₄, (B) NiFe₂O₄ with hydroxyl group, and (C) NiFe₂O₄ treated with VMS.

조하였다. PSN-30의 조성물 A와 B를 1 : 1의 무게비로 취한 다음 컴파운딩하여 제조한 시료를 POX-30, 그리고 PSN-50의 조성물 A와 B를 1 : 1의 무게비로 취한 다음 컴파운딩하여 제조한 시료를 POX-50으로 하였다. POX-30 및 50에 대한 기계적 특성, 열 전도도 및 부피저항을 측정하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 무기 첨가제로 silica를 30 phr 사용하여 제조한 POX-30의 경우 인장강도 86 kgf/cm²으로 silica 30 phr과 nickel ferrite 50 phr를 첨가제로 하여 제조한 POX-50의 54 kgf/cm²에 비하여 우수하였으나 열 전도도는 POX-30의 경우 0.2 W/mK인데 비하여 POX-50의 경우 0.62 W/mK로 크게 증가하였고 또한 부피 저항도 1.2 × 10¹⁶에서 5.7 × 10¹⁶ Ω · cm으로 크게 증가하였다. 따라서 POX rubber에 나노입자의 nickel ferrite를 더 가해 줌으로써 열 전도도가 우수하고 또한 부피 저항이 증가되는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

D₄와 D₃^{Me,Ph}을 MVS로 평형 중합시켜 VPMS를 제조하고 D₃^{Me,H}와 D₄를 MS로 평형 중합시켜 HPDMS를 제조하였다. Nanosilica 및



Scheme 1. Mechanism for surface treatment of nickel ferrite.

Table 2. Properties of POX Rubber Nanocomposites Containing Silica and Nickel Ferrite

Compounds	POX-30	POX-50	Units
Specific gravity	1.12	2.74	g/cm ³
Hardness	43	60	Shore A
Tensile strength	86	54	kgf/cm ²
Elongation at break	380	160	%
Tear strength	26	16	kgf/cm
Thermal conductivity	0.2	0.62	W/mK
Volume resistivity	1.2 × 10 ¹⁶	3.7 × 10 ¹⁶	Ω · cm

nickel ferrite에 각각의 표면처리제를 사용하여 표면처리하고 이들을 POX rubber에 첨가하여 고강도 POX rubber nanocomposite를 제조하였으며 이들 생성물에 대한 특성을 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) PAA를 chelating agent로 하여 Ni(NO₃)₂, Fe(NO₃)₂로부터 솔-젤법으로 PAA carboxylated 금속염을 제조하고 이들을 소결시켜 입자크기가 20~50 nm를 갖는 nickel ferrite 나노입자를 제조하였다.
- 2) VMS로 표면처리된 silica 및 nickel ferrite 나노입자를 첨가하여 제조한 POX rubber nanocomposite의 인장강도는 POX-30 및 50의 경우 86과 54 kgf/cm², 신장률은 380과 160%, 열전도도는 0.2와 0.62 W/mK, 체적 저항률은 1.2 × 10¹⁶과 3.7 × 10¹⁶ Ω · cm이었다.

참고문헌

1. M. Zhu and D. D. L. Chung, *Composites*, **22**, 219 (1991).
2. L. E. Nielsen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 17 (1974).
3. M. S. Khun, Korea Pat. 072659 (1998).
4. J. R. Harper, A. D. Chipman, and G. M. Konkle, *Rubber Wld.*, **137**, 711 (1958).
5. H. L. Chapman, M. A. Lutz, and K. E. Polmanteer, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 953 (1985).
6. K. E. Polmanteer and C. W. Lentz, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 795 (1975).

7. Ishikawa, Jap. Pat. 6-279014.
8. T. A. Okel and W. H. Waddell, **68**, 1, 59 (1995).
9. S. Wolff and M. J. Wang, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 329 (1991).
10. Yamakawa, Jap. Pat. 8-325457.
11. K. P. Sau, D. Khastgir, and T. K. Chaki, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.*, **258**, 11 (1998).
13. X. Yi, Q. Yitai, L. Jinga, C. Zuyaoa, and Y. Li, *Mater. Sci. Eng., Part B*, **34**, L1 (1995).
14. Y. Konishi and T. Kawamura, *S. Asai Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 320 (1996).
15. D. H. Chen and X. R. He, *Mater. Res. Bull.*, **36**, 1369 (2001).
16. D. W. Kang, K. S. Lee, and H. G. Yeo, *J. Kore. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 569 (2003).