

Bis[3-(triethoxysilylpropyl)]tetrasulfide에 의한 실리카 입자의 표면개질 반응과 SBR 나노 복합체 응용

류현수 · 이영석 · 이종철* · 하기룡†

계명대학교 화학공학과, *(주)진양 오일셀

(2012년 9월 26일 접수, 2013년 1월 7일 수정, 2013년 1월 19일 채택)

Modification of Silica Nanoparticles with Bis[3-(triethoxysilylpropyl)]tetrasulfide and Their Application for SBR Nanocomposite

Hyun Soo Ryu, Young Seok Lee, Jong Cheol Lee*, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1095 Road, Dalgubeldae-ro, Daegu 704-701, Korea

*Jin-Yang Oil Seal Co., Ltd., 7 Road, Secheon-ro, Daegu 711-814, Korea

(Received September 26, 2012; Revised January 7, 2013; Accepted January 19, 2013)

초록: 본 연구에서는 실리카 나노 입자의 표면개질을 위해 실란 커플링제인 bis[3-(triethoxysilylpropyl)]tetrasulfide (TESPT)를 사용하여 표면개질 반응을 수행하였다. 반응온도, 반응시간 및 TESPT 투입량의 변화가 실리카 표면개질 반응에 미치는 영향을 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), thermogravimetric analysis(TGA), elemental analysis(EA) 및 고체 ^{13}C 및 ^{29}Si cross-polarization magic angle spinning(CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR)를 사용하여 분석하였다. 실리카 대비 투입되는 TESPT의 투입량을 증가시킬수록 3746 cm^{-1} 의 실리카의 고립 실란올(isolated) 피크의 세기는 줄어들었고, 2938 cm^{-1} 의 TESPT의 $-\text{CH}_2$ 기에 의한 피크의 세기는 증가하였다. 또한 TESPT로 표면 개질된 실리카가 SBR 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향과 SBR 기질 내에서 실란 커플링제로 표면 처리된 실리카의 분산정도를 universal testing machine(UTM)과 field emission scanning electron microscope(FE-SEM)를 이용하여 각각 측정하였다. 실험 결과 개질되지 않은 본래(pristine) 실리카를 20 phr(parts per hundred of rubber) 넣은 SBR 나노복합체에 비해 개질된 실리카 20 phr를 넣은 SBR 복합체의 인장강도는 5.65에서 9.38 MPa, 100% modulus는 1.62에서 2.73 MPa로 각각 증가하였으나, 파괴점 신장률은 349.6에서 298.9%로 조금 감소되었으며, SBR 기질 내의 실리카 분산성은 TESPT로 처리된 실리카가 본래 실리카에 비해 우수하였다.

Abstract: In this study, we performed surface modification of silica nanoparticles with bis[3-(triethoxysilylpropyl)]tetrasulfide (TESPT) silane coupling agent to study the effects of treatment temperature, treatment time, and amount of TESPT used on the silanization degree with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis (EA) and solid state ^{13}C and ^{29}Si cross-polarization magic angle spinning (CP/MAS) nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). We found peak area of isolated silanol groups at 3747 cm^{-1} decreased, but peak area of $-\text{CH}_2$ asymmetric stretching of TESPT at 2938 cm^{-1} increased with the amount of TESPT from FTIR measurements. We also used universal testing machine (UTM) to study mechanical properties of styrene butadiene rubber (SBR) nanocomposites with 20 phr (parts per hundred of rubber) of pristine and TESPT modified silicas, respectively. The tensile strength and 100% modulus of modified silica/SBR nanocomposite were enhanced from 5.65 to 9.38 MPa, from 1.62 to 2.73 MPa, respectively, compared to those of pristine silica/SBR nanocomposite.

Keywords: silica, bis[3-(triethoxysilylpropyl)]tetrasulfide, FTIR, SBR, nanocomposite.

서 론

실리카(silica)와 카본블랙은 고무에 배합되어 보강용으로 가장 널리 사용되는 나노 충전제들이다.¹ 이중 카본블랙은 천

연 및 합성고무의 보강제로서 매우 유용하나 천연가스 및 나프탈을 주원료로 하는 석유화학 제품이다. 따라서 향후 원유 가격 변동에 따른 가격상승 및 석유고갈과 같은 환경적인 제약 요인으로 이를 대체할 보강성 충전제를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.²

실리카는 친환경적인 소재이며, 찢김 및 발열저항 등과 같이 카본블랙이 제공하지 못하는 고무의 물성을 향상시킬 것

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

다는 점에서 많은 연구자들의 주목을 받고 있다.³ 실리카 충전제가 높은 보강성을 나타내기 위해서는 비표면적이 크고 입자경이 작은 제품을 사용하여야 하나, 입자경이 작은 실리카는 표면의 친수성 실란올기(Si-OH)로 인하여 입자들끼리 응집체를 형성하려는 특성 때문에 미가황고무의 점도가 높아져 가공이 어렵고, 분산성 또한 감소하는 단점이 있다.^{4,5} 이러한 단점을 보완하기 위하여 여러 가지 방법이 연구 개발되고 있으며 이 중 실리카 표면의 실란올기를 실란 커플링제와 화학 결합하여 소수성이나 특정한 작용기를 추가하는 실리카 표면처리법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁶

일반적으로 실란 커플링제는 분자 중에 2개 이상의 다른 반응기들을 가지고 있으며, 그 중 하나는 무기질재료(유리, 금속 및 모래 등)와 화학 결합하는 반응기(methoxy기 및 ethoxy기 등)이며, 다른 하나는 유기질재료(각종 합성수지)와 화학결합하는 반응기(vinyl기, epoxy기 및 amino기 등)이다.⁷ 따라서 통상적으로는 결합시키기 힘든 유기재료와 무기재료를 화학적으로 연결하는 역할을 한다. 고무용 실리카 충전제의 개질에 널리 사용되는 실란 커플링제인 bis[3-(triethoxysilylpropyl)]tetrasulfide(TESPT, Si-69)는 분자내에 tetrasulfide를 가지고 있어 고무복합소재 가황시 고무 분자의 불포화기와 가교 결합하며, 다른 한쪽의 ethoxy기는 실리카 표면의 실란올기와 결합한다. 결과적으로 TESPT는 실리카와 고무간을 화학적으로 연결하는 다리역할을 함으로써 고무와 실리카의 분산성 및 고무복합소재의 기계적 물성을 향상시켜 준다.⁸

현재까지 TESPT를 사용한 실리카 개질연구는 고무 배합시 실리카와 TESPT를 동시에 첨가하여 제조한 고무 복합체의 기계적 물성 측정 또는 실리카 표면을 개질 후 FTIR 혹은 고체 상태 NMR 등의 분석기법을 사용한 실리카 표면의 개질반응에 대한 연구가 주로 이루어져 왔다.^{9,11} 그러나 실리카와 실란 커플링제간의 처리 조건의 변화가 실리카의 실란화도에 미치는 영향을 다양한 분석기법을 사용한 분석 및 표면 개질된 실리카를 충전제로 사용하여 styrene butadiene rubber(SBR)와 나노복합체를 제조할 경우 기계적 물성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 부족하다. 따라서 본 연구에서는 TESPT를 실란 커플링제로 사용하여 반응온도, 반응시간 및 TESPT 투입량과 같은 반응 조건의 변화가 실리카 입자의 표면개질에 미치는 영향을 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)를 중심으로, thermogravimetric analysis(TGA), elemental analysis(EA) 및 고체 magic angle spinning(CP/MAS) ¹³C 및 ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR) 분석법을 사용하여 체계적으로 연구하였다. 또한 본래(pristine) 실리카 및 표면 개질된 실리카를 SBR에 각각 배합 후, 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 universal testing machine(UTM)을 사용하여 인장강도, 100% 신장률에서의 탄성률(100% modulus) 및 파괴점 신장률(elongation at break) 값을 측정하였고, 전계방출형 주사전자 현미경(FE-SEM)

을 사용하여 가황물 내의 본래 실리카와 개질된 실리카의 분산성을 각각 비교하였다.

실 험

시약 및 재료. 실험에 사용된 실리카는 고무 보강제로 널리 사용되는 무정형 침강 실리카인 Zeosil 155(155 m²/g, Rhodia), 실란 커플링제는 bis[3-(triethoxysilylpropyl)]tetrasulfide(Aldrich), 용매는 dichloromethane(99.5% absolute, Aldrich)을 재 정제없이 그대로 사용하였다. 고무배합에 사용한 합성고무는 저온 유화중합하여 가장 일반적으로 사용되는 범용고무인 SBR 1502(금호 석유화학), 촉진제는 *N*-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide(CBS)와 tetramethyl thiuram disulfide(TMTD)를 사용하였고 산화아연, 스테아린 산 및 황 등은 일반 고무용을 사용하였다.

실리카 개질반응. 실리카는 150 °C의 건조기에서 3시간 이상 건조시킨 후 desiccator 내에서 상온으로 냉각시켜 실리카에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였다. 250 mL의 둥근 플라스크에 CH₂Cl₂ 100 mL를 넣고 일정량의 TESPT를 첨가한 후 10분 동안 150 rpm으로 자석 교반기로 교반하여 용해시켰다. 완전 용해 후 실리카 10 g을 넣고 50 °C에서 300 rpm으로 교반하면서 CH₂Cl₂를 천천히 증발시킨 후 건조기에 넣고 반응온도 및 반응시간을 변화하며 표면개질 반응시켰다. 반응이 끝난 실리카에 물리적으로 흡착된 TESPT는 Soxhlet extractor로 2시간(5분에 1회 siphon) 동안 추출하여 제거하였다. 이후 50 °C의 건조기에서 30분 건조 후, 50 °C 진공 건조기에서 24시간 더 건조하였다.

표면개질 반응온도 및 반응시간의 영향을 관찰하기 위하여 온도는 100, 120 및 140 °C로 변화시키고, 반응시간은 30분, 1, 2, 3 및 4시간으로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 또한 TESPT 투입량의 변화가 실리카 표면의 실란올기와의 실란화도를 연구하기 위하여, 실리카 10 g에 대하여 TESPT를 0.4, 0.8, 1.2 및 1.6 g로 투입량을 변화시켜 실험을 수행하였다.

SBR과 충전제 배합. SBR과 충전제(본래 실리카 및 개질 실리카)의 배합은 로터 속도와 온도 조절이 가능한 internal mixer(Brabender OHG)로 배합하였으며, TESPT에 결합된 황이 SBR의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 기존의 황 첨가비율 2~3 phr(parts per hundred of rubber)보다 낮은 0.8 phr의 황을 넣고 배합하였다. 배합표는 Table 1에 나타내었다.

혼련속도는 100 rpm, 내부온도는 60 °C, fill factor는 0.75로 고정하여 internal mixer에 SBR 34.6 g을 넣고 2분, 충전제 6.92 g을 넣고 3분, ZnO 1.7 g 및 스테아린 산 0.69 g을 넣고 3분, 그리고 황 0.28 g, CBS 0.69 g 및 TMTD 0.87 g을 넣고 3분 동안 배합하여 제조하였다.

분석. TESPT를 사용하여 표면개질된 실리카 입자들의 분

Table 1. Recipe of Filler-Filled Elastomer

Materials	phr	Mixing time (min)
SBR	100	2
Filler(pristine silica or modified silica)	20	3
ZnO	5	3
Stearic acid	2	
Sulfur	0.8	
N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide(CBS)	2	3
Tetramethyl thiuram disulfide(TMTD)	2.5	

석을 위하여 FTIR(Jasco FT/IR-620), EA(Thermo Fisher Flash 2000), TGA(Shimadzu DTG-60) 및 고체 NMR(Bruker Analytische GmbH, DSX 400 MHz) 분석을 실시하였다. FTIR 분석은 순수 시료만 사용하여 약 0.03 g을 pellet 형태로 제조한 후 투과법으로 4000~400 cm⁻¹ 범위에서 4 cm⁻¹ 분해능으로 100회 scan하여 평균하였다. TGA 분석은 승온속도 20 °C/min, 질소기류에서 상온에서 800 °C까지 측정하여 분석하였으며, 고체 NMR은 4 mm ZrO₂ rotor 및 tetramethylsilane (TMS)으로 calibration한 후 ¹³C 및 ²⁹Si로 spinning rate를 각각 9 및 6 kHz로 CP/MAS법으로 분석하였다. 또한 배합한 고무의 기계적 물성은 ASTM D412 die C형으로 3개 시료를 제작 후, UTM(Kunhaw Engineering, Korea)을 사용하여 상온에서 500 mm/min의 속도로 인장강도, 100% modulus 및 파괴점 신장률을 측정하여, 3개 시료에 대한 평균값과 표준편차를 각각 계산하였다. 고무 기질 내의 충전제의 분산성을 확인하기 위하여 시편을 액체 질소에 담근 뒤 파괴하여 오스뮴 코팅 후 단면을 전계방출형 주사전자 현미경(FE-SEM, Hitachi S-4800)으로 측정하였다.

결과 및 토론

반응온도의 영향. 표면개질 반응온도가 TESPT의 실리카 개질 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 실리카 표면개질 반응시간을 2시간으로 고정하고, 실리카 질량에 대하여 투입할 TESPT의 양을 8%로 고정한 후, 표면개질 반응온도를

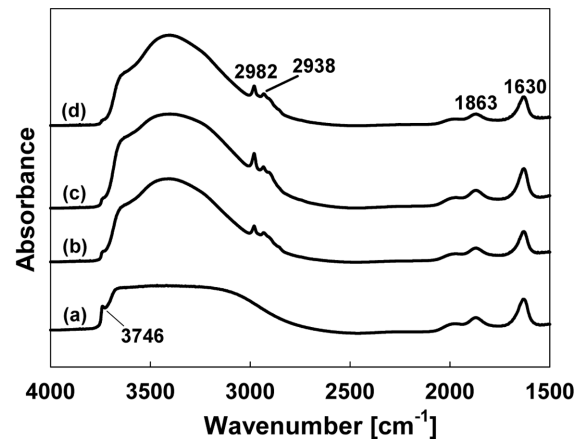


Figure 1. FTIR spectra with different treatment temperatures: (a) pristine silica; (b) 100 °C treated silica; (c) 120 °C treated silica; (d) 140 °C treated silica.

100, 120 및 140 °C로 변화하면서 처리한 실리카의 FTIR 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에서 보면 3746 cm⁻¹에서는 실리카 표면의 고립 실란올기, 2982 cm⁻¹에서는 가수분해 되지 않고 남아있는 TESPT ethoxy기의 CH₃ 비대칭 신축, 2938 cm⁻¹에서는 TESPT의 CH₂ 비대칭 신축, 1863 cm⁻¹에서는 bulk SiO₂의 overtone 및 combination 진동, 1630 cm⁻¹에서는 흡착된 H₂O의 OH 굽힘 진동 피크들이 나타났다.¹² 위의 FTIR 결과를 정량화하기 위해, 흡수 피크의 면적은 관능기 농도에 비례한다는 Beer-Lambert 법칙을 적용하여, Figure 1의 FTIR 스펙트럼에서 1863 cm⁻¹의 bulk SiO₂ overtone 피크 면적을 내부기준(internal standard)으로 하여 실리카 표면의 고립 실란올기(3746 cm⁻¹)와 TESPT의 CH₂(2938 cm⁻¹) 피크 면적에 대한 각각의 피크 면적비를 식 (1)과 같이 계산하여 Table 2에 나타내었다.

$$\text{Area ratio} = \frac{\text{Area of characteristic cm}^{-1} \text{ peak}}{\text{Area of 1863 cm}^{-1} \text{ peak}} \quad (1)$$

Table 2에서 보면 3746 cm⁻¹ 피크에 대하여 계산한 본래 실리카의 면적비는 0.44이고, 반응온도 100, 120 및 140 °C로 변화시키면서 TESPT로 처리한 실리카의 면적비는 0.09, 0.03

Table 2. Peak Area Change with Different Treatment Temperatures

Treatment temperature (°C)	Peak area			Area ratio	
	Area (3746 cm ⁻¹)	Area (2938 cm ⁻¹)	Area (1863 cm ⁻¹)	$A_{3746 \text{ cm}^{-1}}/A_{1863 \text{ cm}^{-1}}$	$A_{2938 \text{ cm}^{-1}}/A_{1863 \text{ cm}^{-1}}$
Pristine silica	1.9	0	4.3	0.44	0
100	0.38	0.42	4.20	0.09	0.10
120	0.06	0.26	2.20	0.03	0.12
140	0.09	0.37	3.06	0.03	0.12

및 0.03로 변화하였다. 이는 실리카 표면의 실란올기가 TESPT와 반응하여 3746 cm^{-1} 의 고립 실란올 피크의 면적이 감소하는 것을 나타낸다. 반대로, 2938 cm^{-1} 피크에 대하여 계산한 면적비의 경우 본래 실리카의 면적비는 0이며, TESPT로 반응온도 100, 120 및 140 $^{\circ}\text{C}$ 로 처리한 실리카의 면적비는 0.10, 0.12 및 0.12로 변화하였다. 이는 TESPT와 실리카 표면의 실란올기가 반응하여 TESPT의 CH_2 에 의한 2938 cm^{-1} 피크의 면적이 증가하는 것을 나타낸다. 분석결과 반응온도 100에서 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 반응온도를 증가시킬 경우 3746 cm^{-1} 의 고립 실란올 피크의 면적비는 감소하고 2938 cm^{-1} 의 TESPT의 CH_2 피크 면적비는 증가하는 것으로 보아 실리카 표면의 실란올기와 TESPT가 더 많이 반응하는 것으로 판단된다. 반면, 120에서 140 $^{\circ}\text{C}$ 로 반응온도를 증가시킬 경우 실리카의 3746 cm^{-1} 의 고립 실란올 피크의 면적비와 TESPT의 CH_2 에 의한 2938 cm^{-1} 피크의 면적비가 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 처리한 실리카와 같았다. 즉 반응온도를 100에서 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가하여 처리한 실리카에 대한 3746 cm^{-1} 피크 면적비는 감소하고, 2938 cm^{-1} 피크의 면적비는 증가하는 반면, 반응온도가 120 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하게 되면 면적비가 더 이상 변화하지 않는 것으로 보아 반응온도 120 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 실리카 표면의 실란올기와 TESPT간의 반응 비가 증가하지만 그 이후로는 더 이상의 반응 비가 변화하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 또한 반응온도 140 $^{\circ}\text{C}$ 로 처리한 시료의 경우에는 약간 노랗게 변색된 것을 확인하였다. 이는 TESPT의 황-황 결합이 열에 불안정하기 때문으로 판단된다.¹⁵ 따라서 반응온도는 120 $^{\circ}\text{C}$ 가 최적으로 판단되어, 실리카 반응온도를 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하여 실험하였다.

반응시간의 영향. 실리카와 TESPT의 반응시간의 영향을 연구하기 위하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 반응온도에서 실리카 질량에 대하여 TESPT의 양을 8%로 고정하고 반응시간을 30분, 1, 2, 3 및 4시간으로 변화하면서 처리한 실리카의 FTIR 측정 결과를

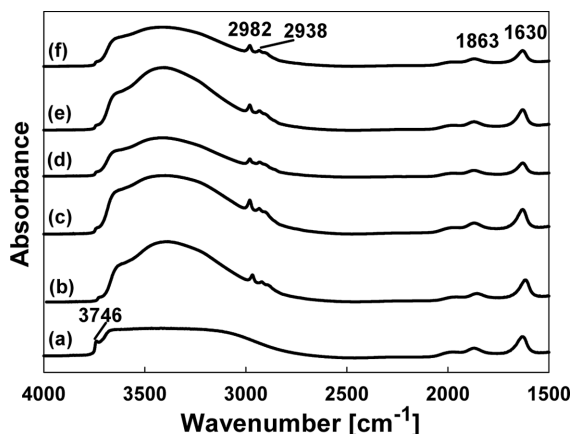


Figure 2. FTIR spectra of silica nanoparticles with different treatment times: (a) pristine silica; (b) 30 min treated silica; (c) 1 h treated silica; (d) 2 h treated silica; (e) 3 h treated silica; (f) 4 h treated silica.

Figure 2에 나타내었다.

Figure 2(b), (c), (d), (e) 및 (f)에서 보면 3746, 2982, 2938, 1863 및 1630 cm^{-1} 에서 피크들이 나타나 TESPT가 실리카 표면과 결합된 것을 확인할 수 있었다. Figure 2의 스펙트럼 결과들을 정량화하기 위하여 위 식 (1)을 사용하여 면적비를 계산하였다.

표면개질 반응시간이 30분, 1, 2, 3 및 4시간으로 증가함에 따라 3746 cm^{-1} 피크에 대하여 계산한 면적비는 본래 실리카의 0.44에서, 0.04, 0.03, 0.03, 0.03 및 0.03으로 감소하였다. 이는 실리카 표면의 실란올기가 TESPT와 반응하여 3746 cm^{-1} 의 고립 실란올 피크의 면적이 감소하는 것을 나타낸다. 반대로, 2938 cm^{-1} 피크에 대하여 계산한 면적비는 본래 실리카의 면적비는 0이지만, 반응시간이 증가함에 따라 0.10, 0.10, 0.12, 0.12 및 0.12로 증가하였다. 결과적으로 반응시간 30분, 1 및 2시간으로 처리한 실리카에 대한 3746 cm^{-1} 피크 면적비는 감소하고, 2938 cm^{-1} 피크 면적비는 2시간까지는 증가하는 반면, 반응시간 2시간이 초과하게 되면 면적비가 더 이상 변화하지 않는 것으로 보아 반응시간 2시간까지는 실리카 표면의 실란올기와 TESPT간의 반응 비가 증가하지만 그 이후로는 더 이상의 반응 비가 변화하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 반응시간 2시간이 최적으로 판단되어, 2시간의 반응시간으로 실리카를 개질하였다.

TESPT 투입량의 영향. TESPT의 투입량이 실리카 표면개질 반응에 미치는 영향을 연구하기 위하여 반응온도는 120 $^{\circ}\text{C}$, 반응시간은 2시간으로 고정하고, TESPT 투입량을 실리카 10 g에 대하여 0.4 g(4%), 0.8 g(8%), 1.2 g(12%) 및 1.6 g(16%)로 변화하면서 반응시켰다. 투입한 TESPT의 양에 따라 반응한 실리카의 FTIR 측정결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3(a)에서 보면 본래 실리카의 경우 3746 cm^{-1} 에서 고

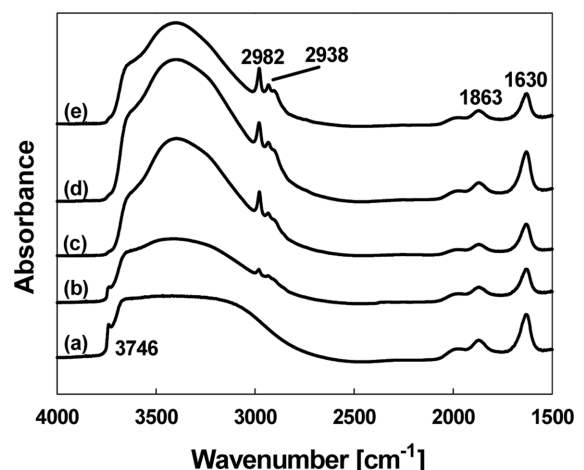


Figure 3. FTIR spectra of silica nanoparticles with different TESPT concentrations: (a) pristine silica; (b) 4% TESPT treated silica; (c) 8% TESPT treated silica; (d) 12% TESPT treated silica; (e) 16% TESPT treated silica.

립 실란올기 피크가 강하게 나타나지만, TESPT로 처리한 Figure 3(b), (c), (d) 및 (e)의 경우에는 3746 cm^{-1} 의 고립 실란올기 피크 세기는 줄어들고, 2982 cm^{-1} 에서 가수분해되지 않고 남아있는 TESPT ethoxy기의 CH_3 비대칭 신축과 2938 cm^{-1} 에서 TESPT의 CH_2 비대칭 신축 피크들이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Figure 3의 스펙트럼 결과들을 정량화하기 위하여 식 (1)을 사용하여 면적비를 계산하였다.

TESPT의 농도를 0, 4, 8, 12 및 16%로 증가시킬수록 식 (1)에 따라 3746 cm^{-1} 피크에 대하여 계산한 면적비는 0.44, 0.13, 0.03, 0.02 및 0.02로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 실리카 표면의 실란올기가 TESPT와 반응하여 3746 cm^{-1} 의 고립 실란올 피크의 면적이 감소하는 것을 나타낸다. 반대로, 2938 cm^{-1} 피크에 대하여 계산한 면적비는 0, 0.05, 0.12, 0.17 및 0.20로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 TESPT와 실리카 표면의 실란올기가 반응하여 도입되는 TESPT의 CH_2 에 의한 2938 cm^{-1} 피크의 면적이 증가하는 것을 나타낸다. 이러한 결과를 확인하기 위하여 TESPT로 처리한 실리카에 대하여 TGA 분석 및 EA 분석을 실시하여 각 결과들을 Figure 4 및 Table 3에 각각 나타내었다.

Figure 4의 TGA 그래프를 보면, 30에서 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 무게 감소는 실리카 표면에 물리적 및 수소결합으로 흡착된 H_2O 의 탈착으로 인한 무게 감소이며, 200에서 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서는 실리카 표면의 실란올기의 축합반응에 의해 제거되는

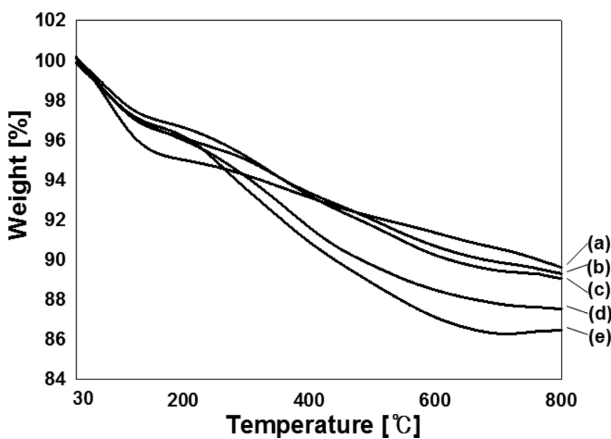


Figure 4. TGA curves of: (a) pristine silica; (b) 4% TESPT treated silica; (c) 8% TESPT treated silica; (d) 12% TESPT treated silica; (e) 16% TESPT treated silica.

Table 3. EA Results of TESPT Modified Silica

	Carbon (%)	Sulfur (%)
4% TESPT treated silica	0.89	1.06
8% TESPT treated silica	1.36	1.50
12% TESPT treated silica	1.54	1.80
16% TESPT treated silica	2.73	2.49

H_2O 및 실리카에 결합된 TESPT의 열 분해로 인한 무게 감소로 판단된다.^{14,15} Figure 4(a)의 본래 실리카의 30에서 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 무게 감소는 5.0%이고, TESPT로 처리된 Figure 4(b), (c), (d) 및 (e)의 경우에는 3.9, 3.3, 4.0 및 3.7%로 나타났다. 이는 TESPT로 처리하면 실리카 표면의 친수성 실란올기가 TESPT와 반응하여 소수성으로 변화하기 때문에 흡착되는 수분의 양의 감소를 나타낸다. 또한 8% TESPT로 표면개질한 실리카의 $30\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 무게 변화가 12와 16%로 처리한 실리카보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 TESPT의 처리 농도에 따라 TESPT와 실리카 표면의 실란올기와 반응하여 생성되는 표면 구조가 다른 것을 나타내며, 이에 대한 자세한 설명은 EA 결과 부분에 설명하였다. 그리고 200에서 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 본래 실리카의 무게 감소는 5.4%이지만, TESPT 투입량 4, 8, 12 및 16%로 개질한 실리카의 경우에는 6.8, 7.4, 8.4 및 9.8%로 무게가 감소하여 TESPT 투입량을 증가시킬수록 무게 감소가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 TESPT 투입량을 증가시킬수록 실리카 표면에 많은 양의 TESPT moiety가 도입된 것으로 판단된다.

Table 3의 EA 분석에 따른 탄소와 황의 함량 변화를 보면, TESPT의 투입량을 4, 8, 12, 및 16%로 증가하면 탄소함량은 0.89, 1.36, 1.54 및 2.73%로 증가하고, 황 함량 또한 1.06, 1.50, 1.80 및 2.49%로 계속 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 EA 측정결과를 FTIR 및 TGA 측정 결과와 비교하여 보면, TESPT 투입량을 4 및 8%로 증가시킬 경우 실리카 표면의 실란올기의 피크 세기는 크게 줄어들지만 투입량이 8%를 초과하면 3746 cm^{-1} 에서 나타나는 고립 실란올 피크의 세기는 거의 변화가 없었으나, EA 분석 결과에서는 탄소와 황의 함량이 TESPT 투입량을 증가시킬수록 계속적으로 증가하였다. 또한 TGA 분석 결과에서도 30에서 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 무게 감소는 TESPT 투입량 8%가 가장 낮게 측정된 반면, 200에서 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서의 무게 감소는 TESPT의 투입량이 증가되면 될수록 무게 감소가 증가하여 실리카 표면에 TESPT moiety가 많이 도입됨을 알 수 있었다. 결과적으로 TESPT의 투입량이 8%를 초과한 12 및 16%에서는 TESPT의 농도가 높아서 TESPT와 TESPT 분자간 축합반응(homocondensation)으로 올리고머 형태가 된 후 실리카 표면의 실란올기와 결합하는 비율이 증가하기 때문이다. 따라서 실리카 표면의 고립 실란올기의 농도는 크게 감소하지 않지만, 올리고머가 된 TESPT와 실리카 표면의 실란올기의 반응으로 인해 실리카 표면에 두꺼운 층이 형성되어 탄소 및 황의 함량이 증가하기 때문으로 판단된다.^{16,17} 따라서 TESPT 투입량은 8%가 최적으로 판단되며, 8% TESPT로 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 개질된 실리카를 SBR 복합체 제조에 사용하였다.

^{13}C 및 ^{29}Si CP/MAS NMR 분석. 실리카 표면의 실란올기와 반응한 TESPT의 구조를 분석하기 위하여 고체 NMR 스펙트럼을 측정하였다. 순수 TESPT와 8% TESPT로 $120\text{ }^\circ\text{C}$

에서 2시간 반응시킨 실리카의 ^{13}C CP/MAS NMR 분석 결과들을 Figure 4(a) 및 (b)에 나타내었으며, 각 피크들에 대한 assignment는 Figure 4(a)에 나타내었다.¹⁸ Figure 4(a)에서 보면 순수 TESPT의 경우 9.4, 16.6, 21.9, 41.8, 58.9, 78 ppm에서 피크들이 나타났으며, 78 ppm 피크들은 용매 CDCl_3 의 피크들이다.¹⁹

Figure 5(b)의 TESPT로 처리한 실리카의 경우에도 순수 TESPT의 피크가 나타는 지점인 9.4, 16.6, 21.9, 41.8 및 58.9 ppm에서 피크들이 나타나 TESPT가 실리카 표면에 도입됨을 확인하였다. 또한 TESPT로 개질한 실리카의 고체 ^{13}C CP/MAS NMR 스펙트럼에서 CH_3 의 C가 16.6 ppm에서 나타나는 것으로 보아, 반응 후에도 TESPT의 ethoxy기의 일부가 가수분해되지 않고 남아 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 TESPT로 처리한 실리카의 FTIR 스펙트럼에서 2982 cm^{-1} 에서 TESPT의 CH_3 비대칭 신축 피크가 나타나는 결과와 일치한다.²⁰

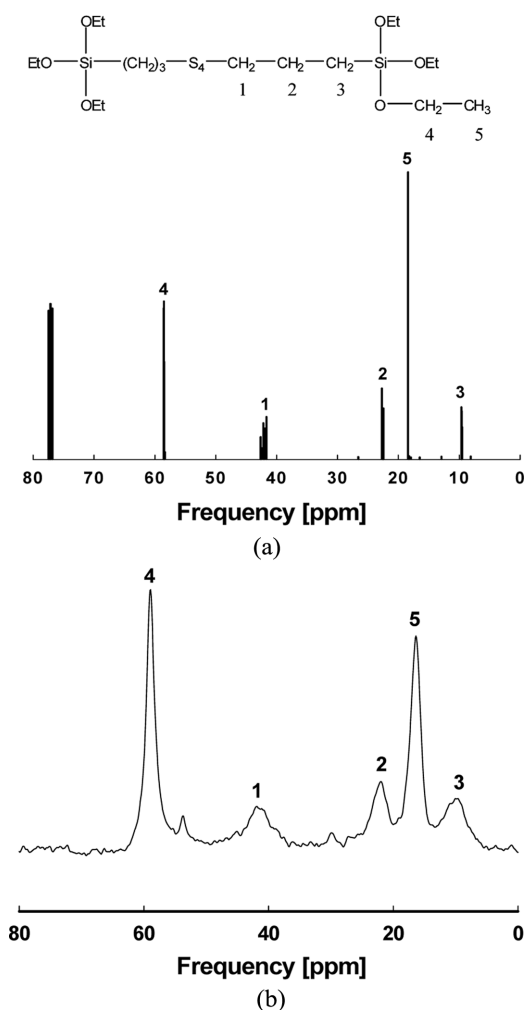


Figure 5. ^{13}C CP/MAS NMR spectra of: (a) pure TESPT; (b) TESPT modified silica.

실리카와 TESPT의 반응 전후의 실리콘 원자들의 구조를 분석하기 위하여 고체 ^{29}Si CP/MAS NMR을 측정하였다. Figure 6(a) 및 (b)에 본래 실리카와 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 의 반응온도에서 8% TESPT로 2시간 처리한 실리카의 ^{29}Si CP/MAS NMR 결과들을 각각 나타내었다.

Figure 6(a)의 본래 실리카 NMR 스펙트럼에서 보면 -90, -100, -110 ppm에서 3개의 피크들이 나타났으며, 중심 Si에 결합된 $-\text{OSi}$ 기들의 수에 따라 아래와 같이 Q^2 (geminal silanol), Q^3 (isolated silanol) 및 Q^4 (siloxane)로 나타낼 수 있다.²¹

$$\text{Q}^2 = (\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2, \text{Q}^3 = (\text{HO})\text{Si}(\text{OSi})_3, \text{Q}^4 = \text{Si}(\text{OSi})_4$$

또한 Figure 6(b)에서 TESPT로 처리한 고체 ^{29}Si NMR 스펙트럼에서는 TESPT의 실리콘 원자들이 도입되어 -43, -51 및 -57 ppm에서 T^1 (monodentate), T^2 (bidentate) 및 T^3 (tridentate) 구조가 나타나는 것을 알 수 있었다.^{22,23}

$$\text{T}^1 = (\text{RO})_2\text{Si}(\text{OSi})\text{R}', \text{T}^2 = \text{ROSi}(\text{OSi})_2\text{R}', \text{T}^3 = \text{Si}(\text{OSi})_3\text{R}'$$

실리카의 실란올기와 TESPT의 반응성을 확인하기 위하여 PeakFit v4(Seasolve Software Inc.) 프로그램의 curve fitting

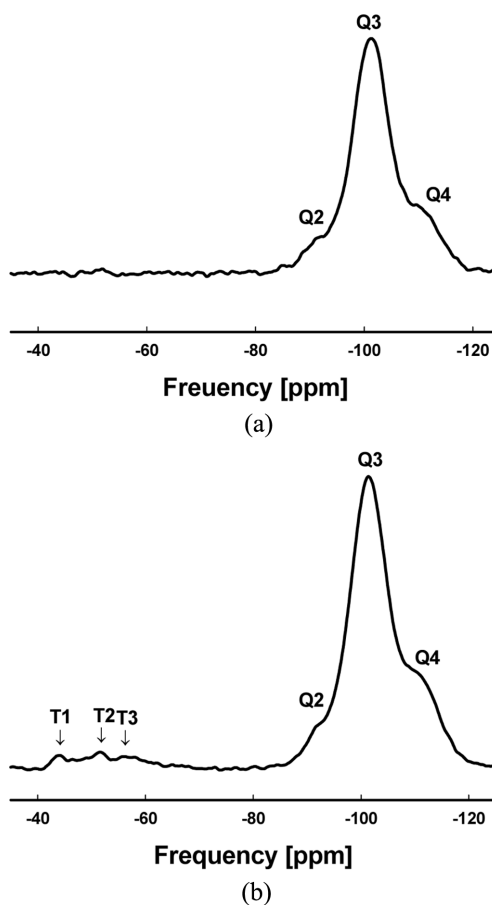


Figure 6. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of: (a) pristine silica; (b) 8% TESPT treated silica.

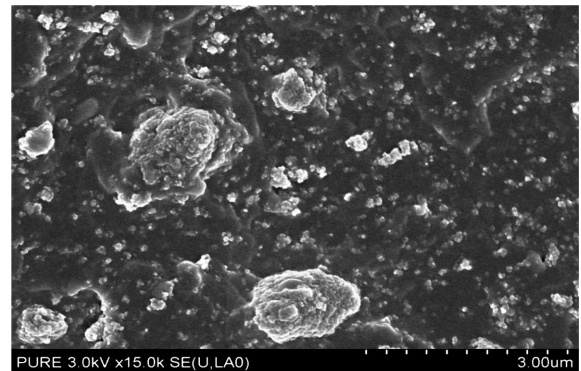
Table 4. Mechanical Properties of the Vulcanizates

	Tensile strength (MPa)	100% Modulus (MPa)	Elongation at the break (%)
SBR without filler	1.99±0.12	1.13±0.03	197.9±13.5
Pristine silica + SBR	5.65±0.39	1.62±0.02	349.6±6.2
TESPT treated silica + SBR	9.38±1.63	2.73±0.08	298.9±34.1

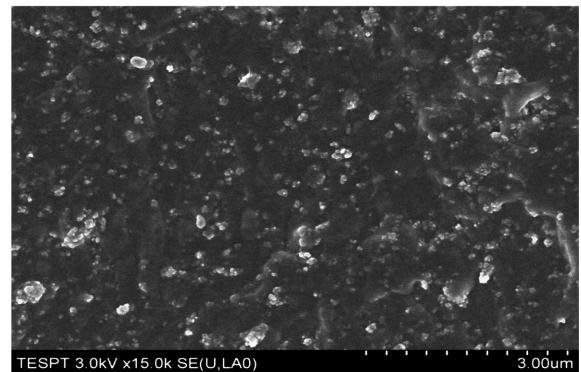
기능을 사용하여 본래 실리카의 Q², Q³ 및 Q⁴와 개질한 실리카의 Q², Q³ 및 Q⁴의 피크 면적을 분석해본 결과 본래 실리카는 Q² 면적이 11.6%, Q³는 65.9%, Q⁴는 22.5%였으며, 개질 실리카는 Q² 면적이 9.4%, Q³는 64.1%, Q⁴는 26.5%로 본래 실리카보다 개질한 실리카가 Q², Q³ 면적은 상대적으로 줄어들고, Q⁴의 면적은 늘어 난 것을 확인할 수 있었다. 이는 Q² 및 Q³ 형태의 실리카의 실란올기가 TESPT와 반응하여 실란올기의 농도는 줄어들고, Q⁴를 나타내는 실록산기 구조가 더 많이 생성되어 나타나는 현상으로 판단된다.

나노 복합체의 기계적 물성. 개질된 실리카가 SBR 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 충전제를 넣지 않고 배합한 SBR, 본래 실리카 및 8% TESPT로 120에서 2시간 개질한 실리카를 각각 20 phr 첨가하여 제조한 SBR 나노 복합체들의 기계적 물성을 UTM을 사용하여 측정 한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보면 충전제를 포함하지 않는 SBR은 평균 인장강도 1.99 MPa, 100% modulus 1.13 MPa 및 파괴점 신장률 197.9%이고, 개질되지 않은 본래 실리카가 20 phr 첨가된 SBR 복합체는 평균 인장강도 5.65 MPa, 100% modulus 1.62 MPa 및 파괴점 신장률 349.6%이고, TESPT로 개질된 실리카가 20 phr 첨가된 SBR 복합체는 평균 인장강도 9.38 MPa, 100% modulus 2.73 MPa 및 파괴점 신장률 298.9%로 나타났다. 즉 순수 SBR, 본래 실리카와 TESPT로 개질된 실리카가 각각 20 phr 첨가된 SBR 나노복합체들의 인장강도 값은 각각 1.99, 5.65 및 9.38 MPa, 100% modulus 값은 1.13, 1.62 및 2.73 MPa로 계속 증가하였다. 그러나 파괴점 신장률은 197.9, 349.6 및 298.9%로 변화하였다.

TESPT로 개질된 실리카/SBR 나노복합체는 TESPT 처리에 의해 실리카 표면에 도입되는 tetrasulfide기와 SBR 분자의 불포화 결합과의 강력한 공유결합 형성으로 인하여 실리카/SBR 나노복합체의 가교밀도를 증가시킨다. 또한 TESPT의 ethoxy기와 실리카 표면의 실란올기와의 반응으로 인한 실록산 결합으로 인하여 실리카와 SBR 고무와의 계면 접착성이 증가하여 본래 실리카/SBR 나노복합체보다 강한 화학결합으로 인하여 치밀한(compact) 가교구조를 형성하기 때문에 기계적 물성, 즉 인장강도는 충전제가 포함되지 않은 순수 SBR의 4.71배, 본래 실리카/SBR 복합체의 1.66배로 증가하고, 100% modulus 값은 순수 SBR의 2.42배, 본래 실리카/SBR의 1.68배 증가하며, 파괴점 신장률 값은 순수 SBR의 1.51배



(a)



(b)

Figure 7. Dispersion state of silica by FE-SEM: (a) pristine silica(X15,000); (b) TESPT treated silica(X15,000).

로 증가하지만, 본래 실리카/SBR 복합체와 비교하면 0.85배로 감소하는 것으로 판단된다.^{24,25}

또한 TESPT 처리가 실리카의 SBR 기질에 대한 분산성에 미치는 영향을 비교하기 위하여 본래 실리카와 TESPT로 개질된 실리카를 첨가한 SBR 나노복합체의 FE-SEM의 이미지를 Figure 7(a) 및 (b)에 각각 나타내었다. Figure 7(a)의 본래 실리카가 첨가된 고무 기질 내의 본래 실리카는 약 1.2 및 1.5 μm 등의 큰 입자가 다수 분포되어 있지만, 개질된 실리카가 첨가된 Figure 7(b)의 경우 0.1~0.3 μm의 작은 입자들로 분포되어 분산성이 더욱 좋아진 것을 확인할 수 있었다. 즉 TESPT로 실리카를 처리하면, TESPT의 ethoxy기가 실리카 표면의 실란올기와 반응하여 실리카 표면이 유기화되어, SBR 고무-충전제간 상호 작용이 증대되고, 극성이 높은 실란올기

가 제거되면서 실리카-실리카 입자 사이의 응집 현상은 감소됨을 알 수 있었다. 즉 TEPST로 개질된 실리카가 본래 실리카보다 SBR 기질에 대한 분산성이 향상되고, 또한 SBR 고무-충전제간 화학결합이 증가함으로써 개질된 실리카가 첨가된 SBR이 본래 실리카가 첨가된 SBR보다 인장강도 및 100% modulus 값이 증가하는 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 실란 커플링제인 TESPT를 사용하여, 반응 온도, 반응시간 및 TESPT 투입량의 변화가 실리카의 실란화도에 미치는 영향을 FTIR, TGA, EA 및 고체 ^{13}C 및 ^{29}Si CP/MAS NMR를 사용하여 분석하였다. 또한 TESPT에 의해 표면이 개질된 실리카 나노입자가 SBR의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 UTM을 사용하였고, SBR 고무 기질 내의 충전제의 분산성을 확인하기 위해 FE-SEM으로 측정하였다. 실험 결과 아래와 같은 결론들을 도출하였다.

1) TESPT를 이용한 실리카의 개질반응에서 반응온도 120 °C, 반응시간은 2시간이 가장 반응 효율이 좋은 것으로 FTIR 스펙트럼 분석 결과에서 알 수 있었다. 또한 TESPT의 투입량 8%까지는 실리카 표면의 실란올기 피크 세기가 줄어들지만 TESPT의 투입량이 8%를 초과하면 TESPT와 TESPT간 축합반응으로 올리고머 형태로 되어 실리카 표면의 실란올기와 결합하기 때문에 TESPT 투입량은 8%가 적합하다고 판단된다.

2) TESPT로 개질된 실리카 20 phr을 첨가하여 제조한 SBR 나노복합체는 본래 실리카 20 phr를 첨가하여 제조한 나노복합체와 비교하여 인장강도는 57.6에서 95.7 kgf/cm²으로, 100% modulus는 16.5에서 27.8 kgf/cm²으로 증가하고, 파괴점 신장률은 349.6에서 298.9%로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 TESPT로 개질된 실리카/SBR 나노복합체가 본래 실리카/SBR 나노복합체보다 가교밀도와 계면 접착성이 증가하여 본래 실리카/SBR 나노복합체보다 치밀한(compact) 가교구조를 형성하기 때문으로 판단된다. 또한 TESPT로 표면 개질된 실리카는 SBR 기질에서의 분산성이 좋아져서, SBR 고무/실리카 사이의 상호작용 증가로 인해 응력전이가 용이하기 때문으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. S. S. Choi, C. Nah, S. G. Lee, and C. W. Joo, *Polym. Int.*, **52**, 23 (2003).
2. C. Roy, A. Chaala, and H. Darmstadt, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 201 (1999).
3. S. C. Oh, J. H. Go, S. Lee, and N. C. Park, *J. Korea Institute of Rubber Industry*, **30**, 112 (1995).
4. G. H. Kwak, S. J. Park, J. R. Lee, and S. K. Hong, *Polymer(Korea)*, **23**, 281 (1999).
5. D. M. Schwaber and F. Rodriguez, *Rubber Plast.*, **48**, 1081 (1967).
6. S. J. Park and K. S. Cho, *Polymer(Korea)*, **27**, 91 (2003).
7. S. K. Song, J. H. Kim, K. S. Hwang, and K. Ha, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 181 (2011).
8. A. Ansarifard, H. P. Lim, and R. Nijhawan, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 10 (2004).
9. J. B. Moon, *Elastomers and Composites*, **36**, 237 (2001).
10. H. Dohi and S. Horiuchi, *Langmuir*, **23**, 12344 (2007).
11. M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, and A. Turturro, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3563 (2004).
12. P. Innocenzi and G. Brusatin, *J. Non-Cryst. Solids*, **333**, 137 (2004).
13. H. G. Burhin, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **55**, 175 (2002).
14. M. Abboud, M. Turner, E. Duguet, and M. Fontanille, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1527 (1997).
15. S. K. Wason, "Synthetic Silicas", in *Handbook of Fillers*, H. S. Katz, and J. V. Milewski, Editors, Van Nostrand Reinhold, New York, Chap. 9, p 171 (1987).
16. N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J.-F. Lambert, and S. Boujday, *Langmuir*, **28**, 656 (2012).
17. D. G. Kurth and T. Bein, *Langmuir*, **9**, 2965 (1993).
18. J. L. Valentín, M. A. López-Manchado, P. Posadas, A. Rodríguez, A. Marcos-Fernández, and L. Ibarra, *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 794 (2006).
19. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, and A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, **62**, 7512 (1997).
20. H. N. Jeon, J. H. Kim, and K. Ha, *Polymer(Korea)*, **36**, 372 (2012).
21. D. Derouet and C. N. H. Thuc, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2113 (2003).
22. J. Luo, J. Lannutti, and R. Seghi, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **15**, 267 (2001).
23. J. S. Chung, D. J. Kim, W. S. Ahn, J. H. Ko, and W. J. Cheong, *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 132 (2004).
24. S. J. Park and K. S. Cho, *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 86 (2003).
25. S. S. Choi, J. C. Kim, J. E. Ko, Y. S. Cho, and W. G. Shin, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1017 (2007).