



실리카-커플링제-고무의 화학 결합 형성과 특성 분석

고은아 · 최성신[†]

세종대학교 화학과

접수일(2014년 8월 19일), 수정일(2014년 8월 25일), 게재확정일(2014년 8월 26일)

Characterization and Formation of Chemical Bonds of Silica-Coupling Agent-Rubber

Eunah Ko and Sung-Seen Choi[†]

Department of Chemistry, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received August 19, 2014, Revised August 25, 2014, Accepted August 26, 2014)

요약 : 용매를 사용하지 않고 실리카와 실란커플링제의 반응을 투과 방식 휴리에 변환 적외선 분광법(FTIR)과 열중량 분석법(TGA)을 이용하여 조사하였다. 실란커플링제로 bis[3-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide] (TESPT)를 사용하였다. 미반응 TESPT를 제거한 후, FTIR로 화학 결합 형성을 분석하였고 TGA로 반응한 TESPT 함량을 결정하였다. 커플링제의 함량이 증가할수록 실리카에 결합한 커플링제의 양이 증가하였으나, 커플링제를 과량으로 첨가하면 커플링제 간의 축합반응에 의해 올리고머를 형성하였다. 실리카와 커플링제 그리고 고무의 결합을 확인하기 위하여 개질 실리카와 저분자량 액상 BR을 반응시켜 실리카-커플링제-BR 모델 복합체를 제조하여 화학 결합 형성을 조사하였다. 미반응 고무는 용매를 사용하여 제거하였고 FTIR과 TGA로 분석하였다. BR은 개질 실리카의 커플링제와 반응하여 화학 결합을 형성하였다. 실리카-커플링제-BR의 화학 결합 형성으로 인해 실리카 표면의 극성은 크게 낮아졌고 실리카 입자 크기는 커지는 효과를 보였다.

ABSTRACT : Reaction between silica and silane coupling agent without solvent was investigated using transmission mode Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). Bis[3-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide] (TESPT) was used as a silane coupling agent. After removing the unreacted TESPT, formation of chemical bonds was analyzed using FTIR and content of reacted TESPT was determined using TGA. Content of the coupling agent bonded to silica increased with increase in the coupling agent content, but the oligomers were formed by condensation reaction between coupling agents when the coupling agent was used to excess. In order to identify bonds formed among silica, coupling agent, and rubber, a silica-coupling agent-BR model composite was prepared by reaction of the modified silica with liquid BR of low molecular weight and chemical bond formation of silica-coupling agent-BR was investigated. Unreacted rubber was removed with solvent and analysis was performed using FTIR and TGA. BR was reacted with the coupling agent of the modified silica to form chemical bonds. Polarity of silica surface was strikingly reduced and particle size of silica was increased by chemical bond formation of silica-coupling agent-BR.

Keywords : silica, coupling agent, rubber, chemical bond, characterization

I. 서론

고무를 포함한 고분자 산업에서 실리카는 고분자 복합 소재의 물성과 기계적 성질을 향상시키는 무기 충전제로 많이 이용되고 있다. 실리카 배합물은 카본블랙 배합물보다 높은 젖은 노면 저항성과 낮은 구름 저항성을 가지기 때문에 타이어 산업에서는 실리카를 카본블랙의 대체물로 많이 사용하고 있다.¹⁻³

실리카는 표면에 극성기인 실란올기(~Si-OH)가 많이 존재

하여 실리카 입자 간에 수소결합이 형성되어 실리카 입자 간의 친화력이 매우 크다. 이러한 특성으로 인해 고무 매트릭스 내에서 실리카는 aggregate나 agglomerate를 잘 형성하고 분산력이 좋지 않다.^{1,4,6} 용액중합 SBR (solution SBR)이나 실란커플링제를 사용하면 고무 매트릭스 내에서 실리카와 고무의 친화력을 높일 수 있고 실리카의 분산성도 향상시킬 수 있다. 커플링제는 2개 이상의 기능기를 가지고 있는 분자로서, 메톡시(methoxy)나 에톡시(ethoxy)와 같은 알콕시기(alkoxy)와 유기 관능기로 이루어져 있다. 알콕시기는 실리카의 실란올기와 만나 실록산 결합(siloxane linkage)을 형성하여 실리카와 결합하고, 유기 관능기는 비극성 고분자 사슬과 상호작용한다. 커

[†] Corresponding Author. E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

플러징제는 필러와 고분자 간의 친화력을 증가시켜 고분자 내에서 실리카의 분산을 향상시키고 가교 특성도 향상시키는 역할을 한다.⁷ 고무 소재에서 실리카 개질을 위해 가장 많이 사용하는 커플링제는 bis[3-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide] (TESPT)라 할 수 있다.

실리카와 커플링제 사이의 상호작용은 온도나 반응 조건에 따라 물리적 흡착이나 수소결합이 형성되는 등 다양하게 나타난다. 낮은 온도에서는 실란커플링제의 에톡시기와 실리카 표면의 실란올기 사이의 수소결합으로 인하여 실리카 표면에 커플링제가 흡착하게 된다.⁸ 높은 온도(100 - 200°C)에서는 축합반응이 일어나 에탄올이 빠져 나옴, 커플링제와 실리카 사이에 실록산 결합이 형성되어 결합한다.^{8,11} 수분이 있는 조건에서는 먼저 실란커플링제의 에톡시기가 가수분해되어 실란올기로 바뀌고, 실리카 표면의 실란올기와 축합반응하여 실록산 결합을 형성한다. 또한, 가수분해된 실리카의 실란올기 간의 축합반응이나 가수분해되지 않은 에톡시기와의 축합반응에 의해 실란커플링제의 올리고머화가 진행될 수 있다.^{12,13}

실리카와 커플링제의 반응에서 수분의 흡수 유무에 따라 커플링제가 실리카 표면에 결합하는 여러 가지 메커니즘이 알려져 있다. 첫째, 가수분해된 실란커플링제와 가수분해되지 않은 실란커플링제 모두 실리카에 물리적으로 흡착한다. 둘째, 가수분해되지 않은 커플링제는 실리카와 직접적으로 반응하여 에탄올을 생성하면서 결합한다. 셋째, 가수분해된 커플링제가 실리카와 반응하여 결합된다. 넷째, 가수분해된 커플링제가 가수분해된 커플링제와 축합반응을 하거나 가수분해되지 않은 커플링제와 축합반응을 한다. 이러한 반응들을 통해서 실리카와 커플링제가 결합하고, 실리카 표면은 축합반응으로 생성된 커플링제가 실리카 표면과 결합하여 단분자층을 형성하거나, 이 단분자층에 다시 커플링제가 붙거나, 축합반응한 커플링제가 실리카 표면과 여러 층을 형성하면서 결합하는 개질층을 가질 수 있다.^{14,17}

실란커플링제를 이용한 실리카 표면 개질에서 중요한 것은 실리카와 실란커플링제 간의 반응에 의한 화학 결합 형성과 그 형태, 그리고 실리카에 결합한 실란커플링제와 고무 간의 화학 결합 형성에 관한 것이다. 본 연구에서는 실제 배합 상황을 반영하기 위해 용매를 사용하지 않고 실리카와 실란커플링제를 반응시켰으며, 에탄올을 사용하여 미반응 커플링제를 제거하였고, 휴리에 변환 적외선 분광법(FTIR)과 열중량분석법(TGA)을 이용하여 분석하였다. FTIR은 투과 방식을 사용하여 실리카와 커플링제 간의 화학 결합 형성 여부를 분석하였다. TGA로는 반응한 커플링제 비율을 분석하였다. TESPT를 실란커플링제로 사용하였으며, 그 양을 달리하여 실리카와 반응시켰다. 실리카와 결합한 TESPT와 고무 간의 화학 결합 형성 여부를 조사하기 위해, 미반응 물질을 제거한 개질 실리카와 저분자량 액상 BR을 반응시켰다. 미반응 고무는 톨루엔을 사용하여 제거하였으며, 실리카-실란커플링제-고무의 화학 결합 형성 여부

는 FTIR로 분석하였으며, 반응한 고무 함량은 TGA를 이용하여 분석하였다. 개질에 의한 실리카 형상의 변화는 전계방출 주사전자현미경법(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 극성 변화는 접촉각으로 측정하였다.

II. 실험

실리카는 Degussa 사의 Aerosil 300 (비표면적 300 m²/g)을 사용하였고, 실란커플링제는 Degussa 사의 TESPT를 사용하였다. 에탄올과 톨루엔은 대정화금주의 것을 사용하였다.

실리카와 TESPT의 반응 과정은 다음과 같다. (1) 실리카를 120°C에서 2시간 동안 건조시킨다. (2) 건조된 실리카와 일정량의 TESPT를 둥근 플라스크에 넣고 기계식 교반기를 이용하여 120°C에서 2시간 동안 혼합하여 반응시킨다. (3) 미반응된 TESPT를 제거하기 위해서 에탄올 150 mL를 첨가하여 1시간 동안 잘 저어준 후, 4000 rpm으로 40분 동안 원심분리한다. 이 과정을 2회 반복한다. (4) 얻어진 침전물을 50°C에서 24시간 동안 건조시킨다. TESPT의 함량에 따른 실리카 표면의 개질 효율을 알아보기 위해서, TESPT의 함량을 실리카 대비 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50 phf (part per hundred filler)로 각각 첨가하여 실리카 표면을 개질시켰다.

실리카-커플링제-고무 간의 화학 결합을 형성한 모델 시편을 제조하기 위해 미반응 TESPT를 제거한 개질 실리카와 액상 BR을 반응시켰다. 사용한 액상 BR은 Sartomer 사의 Ricon 131 (vinyl 함량 28%, 분자량 4500 g/mol)을 사용하였다. 개질 실리카는 10 phf 커플링제를 반응시킨 것을 사용하였다. 반응 순서는 다음과 같다. (1) 개질 실리카와 액상 BR을 동량(무게비로) 둥근 플라스크에 넣는다. (2) 140°C에서 2시간 동안 기계식 교반기를 이용하여 180 rpm으로 혼합한다. (3) 상온으로 식힌 후 미반응 액상 BR을 제거하기 위해, 톨루엔을 첨가하여 2일 동안 잘 저어준 후 4000 rpm으로 40분 동안 원심분리한다. (4) 침전물을 50°C에서 24시간 동안 건조시킨다.

FTIR, TGA, 접촉각 측정, FE-SEM을 이용하여 실리카 표면에 개질된 커플링제의 함량, 실리카와 커플링제의 화학결합 형성, 커플링제와 고무의 화학 결합 형성과 함량, 표면의 극성 변화, 그리고 실리카 입자 크기의 변화를 분석하였다. FTIR 분석은 PerkinElmer사의 spectrum100을 사용하여 450 - 4000 cm⁻¹ 범위의 파장에서 펠렛을 제조하여 투과방식으로 분석하였다. 펠렛은 KBr 분말을 시료의 질량 대비 0.1 wt%를 첨가하여 만들었다. TGA는 Mettler Toledo사의 TGA/DSC1을 이용하여 실행하였다. 질소 조건에서 25 - 900°C까지 분당 20°C씩 올려 분석하였다. FE-SEM은 Hitachi사의 S-4700을 사용하였다. 접촉각 측정은 Surface & Electro-Optics 사의 Phoenix 300을 이용하여 측정하였다. 접촉각 측정은 펠렛을 제조하여 실행하였다.

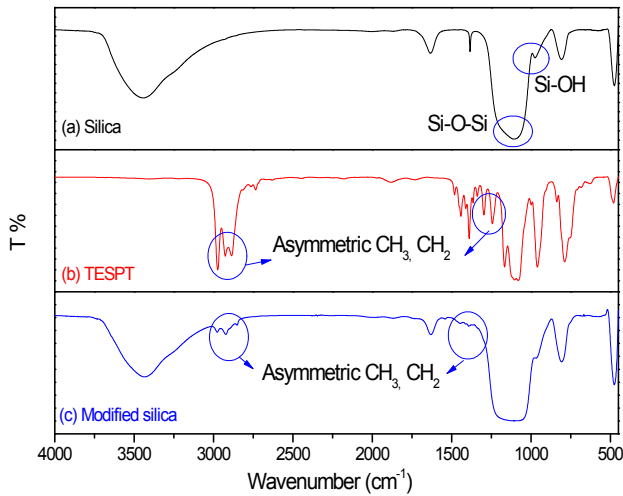


Figure 1. FTIR spectra of silica (a), TESPT (b), and modified silica (c).

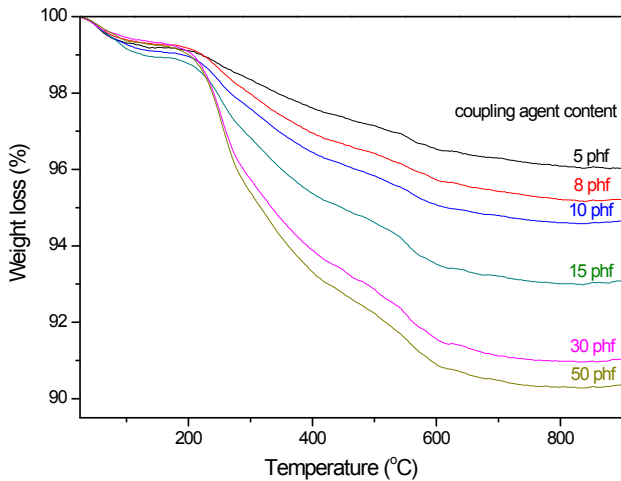


Figure 2. TG curves of the modified silicas.

III. 결과 및 고찰

Figure 1은 개질 전후 실리카의 FTIR 스펙트럼이다. 470 cm^{-1} 와 1107 cm^{-1} 봉우리는 각각 실리카의 Si-O-Si 굽힘진동 (bending vibration)과 비대칭 신축(asymmetric stretching)에 해당된다. 2977 cm^{-1} 와 2931 cm^{-1} 은 각각 CH_3 와 CH_2 의 비대칭 C-H 신축 진동을 나타낸다. 1445 cm^{-1} 와 1394 cm^{-1} 는 각각 비대칭 그리고 대칭 굽힘(bending)에 해당한다.^{13,18} 3400 cm^{-1} 부근의 넓은 봉우리는 실란올기($\sim\text{Si-OH}$)에 해당한다. 개질 전 실리카에서는 Si-O-Si와 Si-OH에 해당하는 봉우리들만 나타나는 반면, 개질 후에는 $-\text{CH}_3$ 와 $-\text{CH}_2$ 봉우리가 나타남을 볼 수 있다. 따라서 실리카와 TESPT의 반응에 의해 실리카 표면에 커플링제가 화학적으로 결합되었음을 확인할 수 있다.

Figure 2는 커플링제 함량을 달리하여 개질한 실리카의 TGA 분석 결과이다. 150°C 이하의 무게 감소는 수분이 증발한

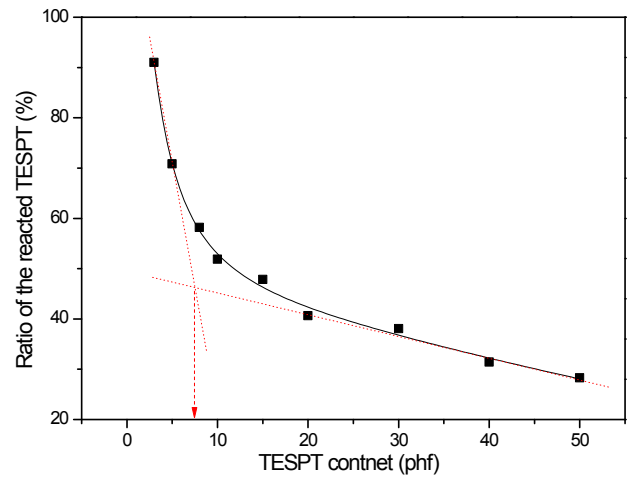


Figure 3. Variation of the reacted TESPT ratio with the initial TESPT content.

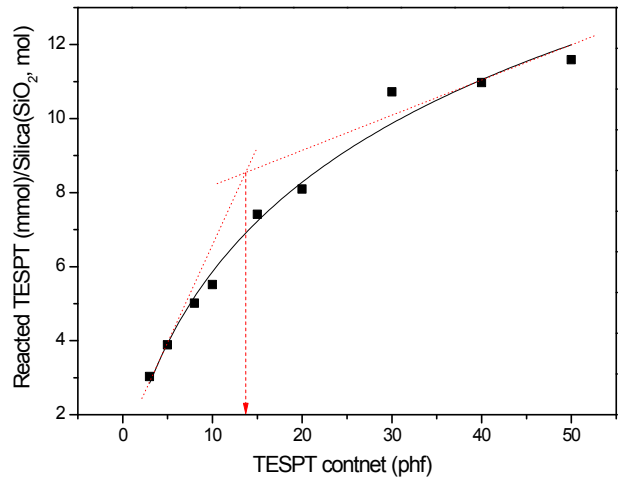


Figure 4. Variation of the reacted TESPT ratio per mol of silica (SiO_2) with the initial TESPT content.

것이고, 150°C 이상의 온도에서는 실리카 표면에 결합한 TESPT의 분해에 의한 무게 감소이다. 회분으로 남은 것은 실리카 함량이다. 커플링제 함량을 증가시킬수록 TESPT의 분해에 의한 무게 감소분이 증가한 것을 볼 수 있다. TGA결과를 바탕으로 초기 투입한 커플링제 대비 반응한 커플링제 함량과 실리카의 기본 단위인 SiO_2 1 mol당 화학 결합한 TESPT의 함량을 구하였으며, 초기 TESPT 함량에 따른 변화를 각각 Figures 3과 4에 나타내었다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 TESPT 함량이 증가할수록 반응에 참여한 TESPT 비율이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 커플링제 함량이 3 phf일 때는 90% 이상이 반응하였으나, 커플링제 함량이 증가할수록 반응한 커플링제 비율은 7 - 8 phf 정도까지 급격히 감소하다 이후 완만히 감소하는 경향을 보인다. 반응 비율이 50%인 지점은 11 - 12 phf 정도이고, 50 phf를 사용한 경우에는 반응한 것이 30% 미만으로 매우 작았다. 반

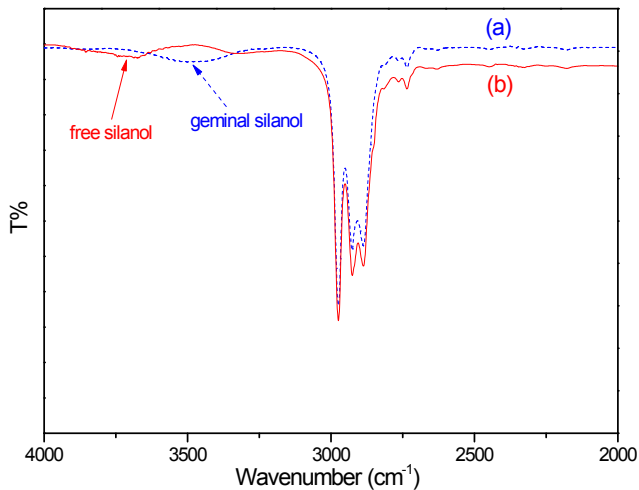


Figure 5. FTIR spectra of the TESPT (a), TESPT reacted at 120°C for 2 h (b).

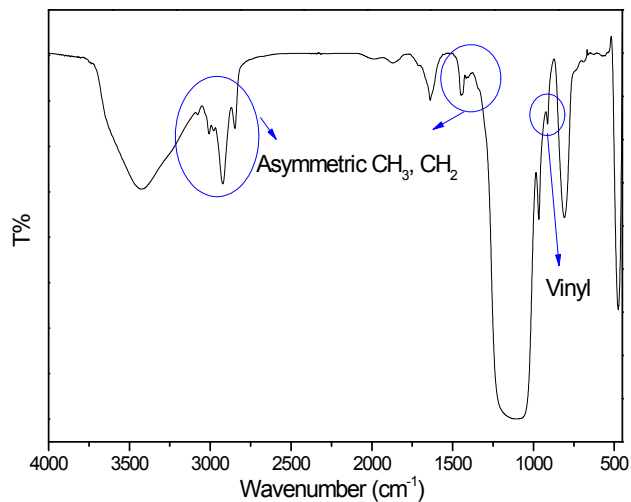


Figure 6. FTIR spectra of silica-TESPT-BR model composite.

응에 참여한 커플링제 비율이 줄어드는 것은 커플링제 함량이 증가할수록 실리카와 직접 접촉하는 비율이 줄어드는 것을 의미한다. 특히, 약 7 phf 이후에는 실리카와 직접 접촉하지 않은 커플링제의 비율이 매우 높은 것으로 해석할 수 있다. Figure 4는 SiO₂ 1 mol당 반응한 TESPT 함량(mmol)의 변화를 나타낸 것으로, 투입 TESPT 함량이 증가할수록 반응에 참여한 TESPT 함량이 증가한 것을 볼 수 있으나 그 비율이 줄어드는 것을 알 수 있다. TESPT 함량이 증가할수록 반응한 TESPT 몰 수는 14 phf까지 크게 증가하다가 완만히 증가하는 경향을 보인다. 이는 14 phf 전까지는 실리카와의 반응이 주된 반응이었고 이후에는 다른 부반응이 일어났음을 의미한다. 실리카와 TESPT를 반응시키면 TESPT의 에톡시기와 실리카의 실란올기의 축합반응에 의해 화학 결합이 형성된다.^{12,13} 실리카 함량이 동일하므로 전체 실리카의 표면적은 일정하여 실리카

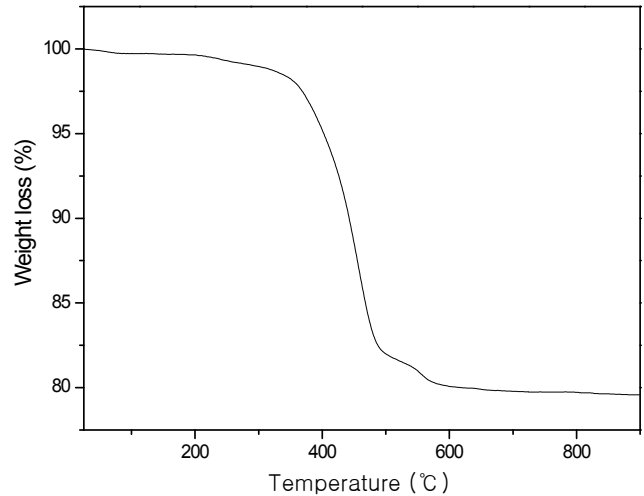


Figure 7. TGA curve of the silica-TESPT-BR model composite.

표면과 화학적으로 반응하는 TESPT의 양도 한정되어 있으므로, TESPT 함량이 높을수록 반응에 참여하는 비율이 감소하는 것은 당연하다. 여기서 한가지 의문점은 '개질 반응 후 용매에 의해 추출되지 않은 커플링제는 모두 실리카와 반응한 것이냐'라는 것이다.

TESPT 간의 반응 여부를 조사하기 위해 TESPT만을 120°C에서 2시간 동안 반응시켰다. Figure 5는 자체 반응시킨 TESPT를 반응 전의 것과 비교한 IR 스펙트럼으로, 실란올기가 나타나는 영역을 확대한 것이다. 미반응 TESPT의 IR 스펙트럼에서 나타난 3460 cm⁻¹ 부근의 피크는 제미널 실란올(geminal silanol)의 -OH에 해당하고, 반응시킨 TESPT의 IR 스펙트럼에서 나타난 3700 cm⁻¹ 부근의 피크는 자유 실란올의 -OH에 해당한다.¹⁹ 미반응 TESPT의 제미널 실란올은 TESPT의 에톡시기가 수분과 반응하여 실란올기가 형성된 것을 의미한다. 반응한 TESPT에서는 제미널 실란올 대신 자유 실란올이 나타난 것은 TESPT에 있는 실란올기가 다른 TESPT의 에톡시기와 반응하여 제미널 실란올은 사라지고 반응에 참여하지 않은 실란올기가 고립되어 나타난 것을 의미한다. 따라서 TESPT 분자끼리 반응하여 올리고머가 형성된다는 것을 의미하며, 과량의 커플링제를 사용하면 올리고머화로 인해 커플링제의 사용량을 증가시킬수록 화학 결합된 것의 양이 증가하는 것으로 나타나게 된다. 커플링제를 과량으로 사용하면 두터운 커플링층으로 인해 오히려 실리카 표면과 고무와의 상호작용을 방해할 가능성이 높다고 할 수 있다.

실리카-실란커플링제-고무 사이의 화학적 결합 여부를 확인하기 위하여 실리카-커플링제-고무 모델 복합체를 제조하였다. 실제 고무 배합물의 경우, 고무의 분자량이 수십만 이상으로 매우 크고 결합 고무(bound rubber)가 어느 정도 존재하므로 미반응 물질을 제거한다고 해도 화학 결합 여부를 판단하는 데에는 어려움이 따른다. 본 연구에서는 분자량 수천 정도

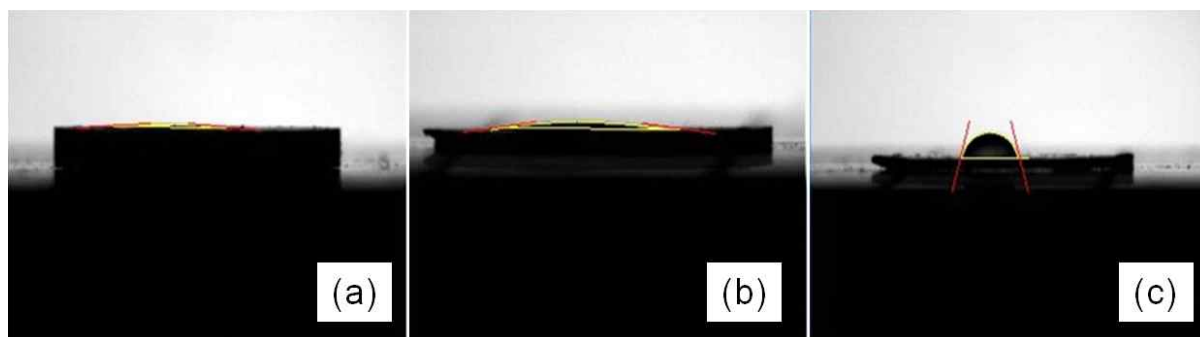


Figure 8. Contact angles of silica (a), modified silica (b), and silica-TESPT-BR model composite (c).

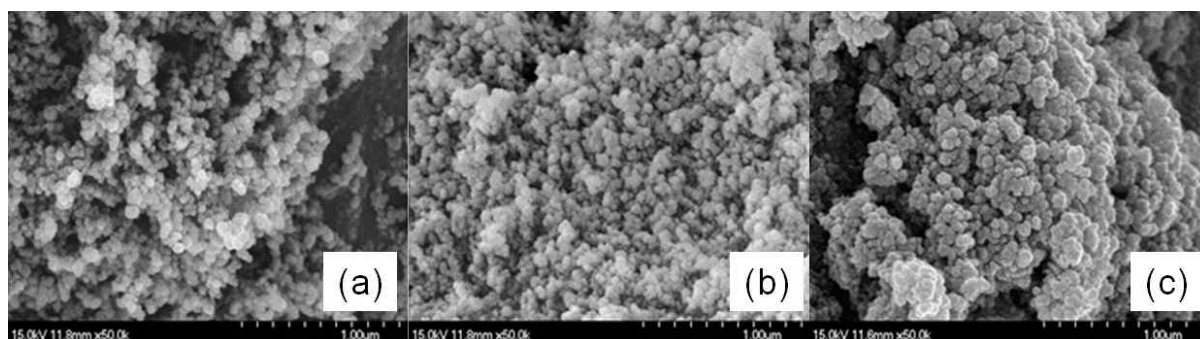


Figure 9. SEM images of silica (a), modified silica (b), and silica-TESPT-BR model composite (c).

의 액상 BR을 사용하여 분석의 편의성을 도모하였다. 개질 실리카와 반응하지 않은 미반응 고무를 제거하여 실리카-실란커플링제-고무 사이의 화학 결합 형성 여부를 분석하였다. Figure 6는 미반응 성분을 제거한 실리카-커플링제-고무 모델 복합체의 IR 스펙트럼으로, BR의 비닐기(912 cm^{-1})를 잘 보여주고 있다. 미반응 BR을 제거하였으므로 IR 스펙트럼에 나타난 BR에 관련된 봉우리들은 커플링제와 화학 결합한 고무 성분을 뜻한다. 따라서, 가교제를 전혀 사용하지 않아도 커플링제의 다황 결합의 분해와 이어진 고무와의 가교 반응에 의해 실리카-커플링제-고무의 화학 결합이 형성된 것이라 할 수 있다.

Figure 7은 실리카-커플링제-고무 모델 복합체의 TGA 열분해도이다. 200°C 이상에서는 고분자를 포함한 유기물의 열분해에 의한 질량 감소가 나타난다. 200°C 이상에서 약 20%의 무게 감소가 일어났고, 이는 실리카와 결합한 TESPT와 가교된 BR에 해당하는 것이다. 이 중 TESPT에 의한 무게감소를 빼면 가교된 BR은 약 16%이고, 이는 초기 반응을 위해 넣어준 BR의 33% 정도에 해당한다. 따라서 약 1/3 정도의 BR이 TESPT와 반응하여 화학 결합을 형성했다고 할 수 있다.

실리카 표면을 개질시키고 고무를 결합하면 실리카 표면의 성질이 바뀌게 되는데, 극성 변화를 접촉각 측정으로 조사하였다(Figure 8). 실리카, 개질 실리카, 실리카-실란커플링제-고무 복합체의 접촉각은 각각 4.1° , 7.3° , 74.9° 로 점차 증가한

다. 실리카 표면은 많은 하이드록시기로 인하여 극성을 띠고 있다. 실리카 표면이 개질되면 실란커플링제가 화학적으로 결합하여 실리카 표면의 수산화기가 줄어들어 극성이 감소한다. 개질 실리카에 비극성 고무를 결합시키면 고무가 실리카 표면을 덮기 때문에 실리카 입자의 표면이 비극성으로 바뀐다.

Figure 9은 실리카, 개질 실리카, 실리카-실란커플링제-고무 복합체의 SEM 영상으로 실리카 입자 형상을 잘 보여준다. 개질 실리카는 물론이고 실리카-실란커플링제-고무 복합체의 경우에도 입자의 형상을 볼 수 있다. 개질 실리카는 개질 전에 비해 작아진 것도 있고 응집체를 형성한 것도 볼 수 있다. 이는 커플링제에 의해 실리카 표면이 개질되어 실리카 응집체가 해체된 효과와 커플링제에 의해 입자들을 연결하여 더 큰 응집체를 형성하는 효과가 동시에 나타난 것으로 해석할 수 있다.²⁰ 실리카-실란커플링제-고무 복합체는 실리카에 비해 입자 크기가 더 크고 응집된 것도 더 많이 볼 수 있다. 이는 고무 사슬에 의해 실리카 입자들이 연결되었기 때문으로 여겨진다.

IV. 결론

실제 배합 과정을 반영하기 위해서 용매를 사용하지 않고 실리카 표면을 실란커플링제(TESPT)로 개질시켰다. 미반응 커플링제를 제거하여 화학 결합 여부와 반응에 참여한 커플링제 비율을 분석하였다. 커플링제의 함량을 증가시킬수록 실리

카와 반응하는 TESPT의 비율이 감소하였다. TESPT를 과량 사용하면 TESPT 간의 반응에 의해 올리고머를 형성할 수 있다.

액상 BR을 사용하여 실리카-실란커플링제-고무 모델 복합체를 제조하였으며, 미반응 성분을 제거하여 화학 결합 형성 여부와 반응에 참여한 고무 비율을 분석하였다. IR 분석에 의해 실란커플링제와 고무 간의 화학 결합 형성을 확인하였고, TGA 분석을 통해 화학 결합한 고무 성분의 비율을 구하였다. 커플링제에 의해 실리카 표면이 개질되어 실리카 응집체가 해체되기도 하고 커플링제에 의해 입자들이 연결되어 더 큰 응집체를 형성하기도 하였다. 실리카-실란커플링제-고무 복합체에서는 고무 사슬에 의해 실리카 입자들이 연결되어 응집체 형성이 잘 되었다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

References

1. K. W. Lim, S. C. Ji, and K. Y. Jung, "Advanced synthetic technology for high performance energy tire tread rubber", *Elast. Compos.*, **44**, 232 (2009).
2. K. W. Stockelhuber, A. S. Svistkov, A. G. Pelevin, and G. Heinrich, "Impact of filler surface modification on large scale mechanics of styrene butadiene/silica rubber composites", *Macromolecules*, **44**, 4366 (2011).
3. N. Suzukia, M. Itoa, and F. Yatsuyanagi, "Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems", *Polymer*, **46**, 193 (2005).
4. J. G. Meier, J. Fritzsche, L. Guy, Y. Bomal, and M. Klüppel, "Relaxation dynamics of hydration water at activated silica interfaces in high-performance elastomer composites", *Macromolecules*, **42**, 2127 (2009).
5. Y. Li, M. J. Wang, T. Zhang, F. Zhang, and X. Fu, "Study of dispersion morphology of silica in rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 693 (1994).
6. S. Wolff and M. J. Wang, "Filler-elastomer interaction. Part IV. The effect of the surface energies of fillers on elastomer reinforcement", *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 329 (1992).
7. S. Wolff, U. Gortl, M. J. Wang, and W. Wolff, "Silane modified silicas", *Eur. Rubber J.*, **16**, 16 (1994).
8. W. Hertl, "Mechanism of gaseous siloxane reaction with silica", *J. Phys. Chem.*, **72**, 1248 (1968).
9. L. L. Tedder, L. Guangquan, and J. E. Crowell, "Mechanistic studies of dielectric thin film growth by low pressure chemical vapor deposition: The reaction of tetraethoxysilane with SiO₂ surfaces", *J. Appl. Phys.*, **69**, 7037 (1991).
10. D. W. Sindorf and G. E. Maciel, "Solid-state NMR studies of the reactions of silica surfaces with polyfunctional chloromethylsilanes and ethoxy methylsilanes", *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3767 (1983).
11. Y. Matsumura, K. Hashimoto, and S. Yoshida, "Quantum chemical interpretation of the mechanism of ethanol dehydrogenation driven by active oxygen bridges in silicate-1 and silica", *J. Mol. Catal.*, **68**, 73 (1991).
12. U. Goerl, A. Hunsche, A. Mueller, and H. G. Koban, "Investigations into the silica/silane reaction system", *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 608 (1997).
13. F. Vilmin, "Reactivity of bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide (TESPT) silane coupling agent over hydrated silica: Operando IR spectroscopy and chemometrics study", *J. Phys. Chem. C*, **118**, 4056 (2014).
14. J. D. Le Grange, J. L. Markham, and C. R. Kurkjian, "Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica", *Langmuir*, **9**, 1749 (1993).
15. P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, and J. J. Benattar, "Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers", *Langmuir*, **7**, 1647 (1991).
16. W. Yoshida, R. P. Castro, J. D. Jou, and Y. Cohen, "Multilayer alkoxysilane silylation of oxide surfaces", *Langmuir*, **17**, 5882 (2001).
17. K. C. Vrancken, P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, E. F. Vansant, and P. Grobet, "Influence of water in the reaction of [gamma]-aminopropyltriethoxysilane with silica gel. A Fourier-transform infrared and cross-polarisation magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3197 (1992).
18. H. S. Ryu, Y. S. Lee, J. C. Lee, and K. R. Ha, "Modification of silica nanoparticles with bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide and their application for SBR nanocomposite", *Polymer(Korea)*, **37**, 308 (2013).
19. A. Carreno, E. Schott, X. Zzrate, R. Arratia-Perez, J. C. Vega De, M. Mardones, J. M. Manriquez, and I. Chavez, "Adsorption essays of palladium in modified silica gel with thiouronium groups: Experimental and theoretical studies", *J. Chil. Chem. Soc.*, **56**, 692 (2011).
20. Y. Li, B. Han, S. Wen, Y. Lu, H. Yang, L. Zhang, and L. Liu, "Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites", *Composites: Part A*, **62**, 52 (2014).