

## 고무 물성 보강용 충전제로서의 실리카 개요

인하대학교 공과대학 화학공학과  
심상은

### 1. 충전제 개요

충전제로 보강된 고무는 자동차 타이어를 비롯한 다양한 분야에서 온도와 변형 및 주파수 특성이 보강된 상태로 사용되어지고 있다. 충전제는 일반적으로 상대적으로 저렴한 고체의 파우더 상태이며 고무와 배합시 물리·화학적 작용으로 인하여 원재료의 물성에 큰 영향을 미친다. 기본적으로 충전제는 원재료인 고무와 상호작용을 하여야 하므로 가능한 충전제의 표면과 매트릭스와 최대한 가까운 거리에 근접하여야 한다.

충전제에는 물성 보강을 목적으로 하는 reinforcing filler와 완제품의 가격을 저렴하게 할 목적으로 사용되는 semi-reinforcing filler (extender)로 분류된다. 이중 물성 보강의 목적으로 사용되는 충전제는 전통적으로 카본블랙이 사용되어 왔으며, 최근들어 타이어 분야에서 마찰저항을 감소시킴으로 인하여 궁극적으로 연비상승 효과를 위하여 실리카의 사용이 중요해지고 있다. 하지만 카본블랙과 비교하여 실리카는 표면에 존재하는 실란올에 의하여 친수성인 성질을 지니고 있어 대부분 소수성인 고무 재료들과 배합에 있어 균일한 분산성을 얻기가 쉽지 않다. 따라서 실리카의 고분산을 위하여 실리카를 다양한 방법으로 표면 개질하여 사용하고 있어, 본고에서는 실리카의 표면 개질에 의한 고무복합재료에서의 물성 변화에 대하여 논하고자 한다.

### 2. 실리카 개요

SiO<sub>2</sub>의 화학식을 가지는 실리카는 고대시대부터 사용되어 왔다. 실리카는 자연상태에서 석영으로 존재

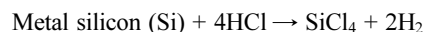
하기도 하며 다양한 생물에서도 발견되어진다. 또한 모래의 주성분이기도 하며 지각을 이루는 원소 중 70%가 실리콘일 정도로 자연계에 풍부한 물질이다. 실리카는 현재 물성보강을 위한 구조용 복합재료부터 전자기기 및 음식 분야에 광범위하게 사용되고 있다.<sup>1-5)</sup>

고무 물성 보강용으로 보편적으로 사용되는 실리카의 종류로는 건식실리카(Fumed silica)와 습식실리카(Precipitated silica)가 보편적이며 경우에 따라서는 소수성으로 개질된 실리카(hydrophobic silica)가 있다.

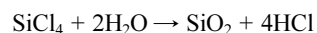
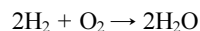
#### 2.1. 건식실리카 (Fumed silica)

건식실리카는 pyrogenic silica 또는 thermal silica라고도 불리우며, 다음과 같은 2단계의 화학반응에 의하여 합성된다.

- Chlorination reaction



- Silica synthesis



이 반응은 아래 Figure 2에 나타낸대로 화염속에서 진행되며 무정형의 실리카 입자들이 사슬처럼 3차원



#### 심 상 은

2002 The University of Akron, USA.  
고분자공학과 공학박사  
1997 인하대학교 화학공학과 공학석사  
1995 인하대학교 화학공학과 공학사  
2004-현재 인하대학교 화학공학과 부교수  
2014-현재 인하대학교 기획부처장  
2005-현재 산업단지공단 경인지역본부  
자문위원

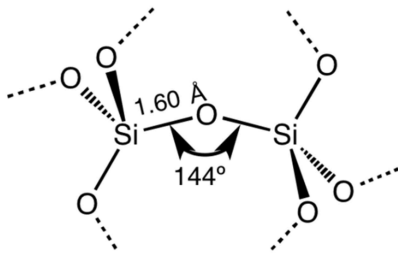


Figure 1. Chemical structure of silica.

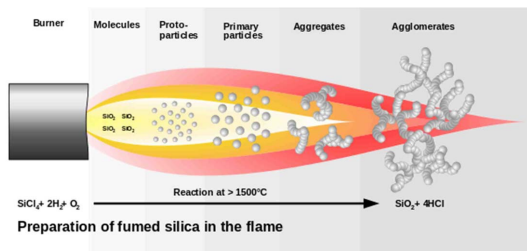


Figure 2. Preparation of fumed silica in the flame.

망상구조로 결합된 형태로 agglomerate를 형성한다.

건식실리카는 매우 낮은 bulk 밀도를 가지며 표면적은 매우 높다. 이러한 3차원적 구조와 높은 비표면적으로 인하여 고무와 배합 시 점도의 급격한 상승을 유발하기도 한다. 일반적인 건식실리카의 물성은 아래에 나타내었다.

- functionality: OH or modification-dependent
- density: 2 - 2.2 g/cm<sup>3</sup>
- loss on ignition: < 1 - 2.5% (hydrophilic), < 0.6 - 7 (hydrophobic)
- thermal conductivity: 1.5 W/mK
- maximum temp. of use: 850°C
- chemical resistance: non-reactive with acids except HF, unstable in alkali
- moisture content: 0.5 - 2.5% (hydrophilic), 0.5% (hydrophobic)
- pH of water suspension: 3.6 - 4.5 (hydrophilic), 3.1 - 11 (hydrophobic)
- refractive index: 1.46
- volume resistivity: 10<sup>13</sup> Ω-cm
- crystal structure: amorphous
- primary particle size: 5 - 40 nm
- aggregate size: 0.2 - 15 mm

- oil absorption: 100 - 330 g/100 g
- density of silanol group: 1.5 - 4.5 /nm<sup>2</sup>
- specific surface area: 50 - 400 m<sup>2</sup>/g

건식실리카의 용도는 페인트, 코팅, 촉매, 실란트, 잉크, 크립, 로션, 제지, 백열등, 복사기용 토너, 치과 인상재, 접착제 등 매우 넓은 산업분야에 사용되고 있다.

## 2.2. 습식실리카 (Precipitated silica)

산업적으로는 일명 white carbon으로 불리기도 하는 습식실리카는 실리케이트염의 침전 반응을 통하여 아래의 합성 화학반응을 따른다.

- Synthesis of sodium silicate (water glass)  
3SiO<sub>2</sub> (sand) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> → 3SiO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>

- Precipitation of sodium silicate  
(SiO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O) + H<sup>+</sup> (from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) →  
SiO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

2단계 침전 반응에서 교반속도, 침전시간, 반응물질 투입 속도, 반응물질 농도, 온도와 pH 등에 의하여 제조되어지는 실리카의 물성이 달라지게 되며, 이 반응에서 생성되지는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 부산물로 실리카의 물성에 큰 영향을 미치게 된다.

습식실리카는 건식실리카에 비하여 입자크기가 상대적으로 커 비표면적이 작지만 용액 내에서 제조되므로 상대적으로 표면에 높은 실란올이 존재하는 특징을 지니고 있다. 따라서 공기 중의 수분을 3 - 7% 흡착하고 있어 사용 전 건조를 시키는 것이 바람직하다. 일반적인 습식실리카의 물성은 아래에 나타내었다.

- functionality: OH or from silane
- density: 1.9 - 2.1 g/cm<sup>3</sup>
- loss on ignition: < 3 - 18%
- Mohs hardness: 1
- moisture content: 3 - 7 %
- pH of water suspension: 3.5 - 9
- refractive index: 1.46
- dielectric constant: 1.9 - 2.8

- volume resistivity:  $5.7 \times 10^{11} - 4.5 \times 10^{14} \Omega\text{-cm}$
- predominant pore size: 30 nm
- primary particle size: 5 - 100 nm
- agglomerate size: 1 - 41  $\mu\text{m}$
- oil absorption: 60 - 320 g/100 g (linseed oil)
- density of silanol group: 5 - 12 /nm<sup>2</sup>
- specific surface area: 12 - 100 m<sup>2</sup>/g

습식실리카는 산업적으로 고무와 플라스틱의 물성 보강용으로 사용되거나, 치약의 광택목적으로 사용되며 점도조절 목적으로 의약품과 음식용 첨가제로 사용되고 있다.

### 2.3. 소수성 실리카

소수성 실리카는 앞서 소개한 건식실리카 또는 습식실리카의 표면에 존재하는 실란올에 의하여 친수성이므로 이를 다양한 방법으로 소수성으로 표면개질한 실리카를 지칭한다. 표면 개질법으로는 아래와 같다.

#### Hydrophobic fumed silica

이는 건식실리카를 약 400°C의 유동층반응기(fluidized bed reactor)에서 chlorosilane과 반응을 시켜 얻어진다.

#### Hydrophobic precipitated silica

이는 습식실리카를 침전용액에서 alkylchlorosilane 또는 trimethylsilanol으로 반응시킨 후 필터링과 세척 과정을 거친 후 300 - 400°C의 건조 과정을 통해 제조된다.

#### Hydrophobic plasma polymer coated silica

이는 플라즈마를 이용하여 비극성 단량체인 1,7-octadiene을 표면에 흡착시켜 제조한다.

하지만 산업적으로 표면개질법을 적용하는 방법으로는 다양한 종류의 상용화된 실란 커플링제(silane coupling agent)를 사용하거나, 고무와 배합 시 실리카를 D4라 불리는 octamethylcyclotetrasiloxane과 같이 투입하여 60 - 80°C에서 반응시키는 방법도 있다.

이러한 소수성 실리카의 사용 용도 역시 앞서와 비슷한 페인트, 잉크, 접착제, 플라스틱, 코팅, 토너, defoamer, 실리콘 고무, 실리콘트, 화장품, 소화기, 그리스 등 다양한 분야에 사용되고 있다.

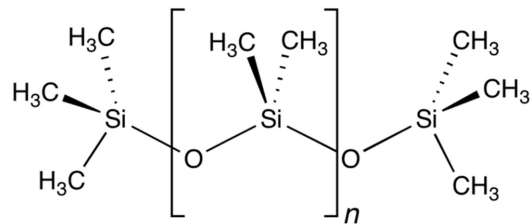


Figure 1. Chemical structure of silica.

### 3. 실리카와 고무의 상호 작용

물성 보강 목적으로 사용되는 가장 대표적인 충전제로는 카본블랙과 실리카를 예로 들 수 있을 것이다. 카본블랙은 범용적으로 대부분의 고무에 매우 효과적으로 물성보강 효과를 줄 수 있으나 실리콘 고무(polydimethylsiloxane, silicone rubber)에서는 화학적 구조의 유사성으로 인하여 실리카가 사용되고 있다. 따라서 본 고에서는 실리콘 고무를 이용하여 논하고자 한다.

실리콘 고무는 유일하게 주사슬에 탄소-탄소 결합이 아닌 실리콘-산소의 결합으로 구성된 무기고분자로서, 타 고무재료들과는 매우 다른 특성을 지닌다. 실리콘 고무는 광학적으로 투명하며, 인체에 대한 독성이 없으며, 저온 및 고온 특성이 매우 우수하다.<sup>5)</sup> 특히 실리콘 고무는 탄성이 매우 우수하여 특히 압축영구 줄음율(compression set)이 고무 재료들 중 가장 낮은 특성으로 인하여 고무 탄성이론이 연구되던 초창기부터 주된 연구재료로 사용되어 상당수의 고무 탄성이론이 실리콘 고무를 기반으로 탄생되었다.

또한 실리카의 표면 화학적 특성과 고무재료와의 상관관계를 연구할 때 실리콘고무와 구성 성분이 매우 유사하므로 실리콘 고무를 이용하여 많은 연구들이 진행되어져 왔다.<sup>6-10)</sup>

Table 1에서 보듯이 실리콘 고무는 다른 고무들과 비교하여 충전제가 없는 상태에서 매우 낮은 인장강도 값을 지녀 그 자체로는 사용될 수 없다. 하지만 1948년 실리카를 충전제로 사용하였을 때 물성이 40 배로 매우 급격하게 증가한다는 획기적인 사실이 발견되어 비로소 고무재료로 그 가치가 인정받게 되었다. 이는 실리카 표면에 존재하는 실란올과 실리콘 고무사이에 매우 강력한 수소결합이 가능하기 때문이다.

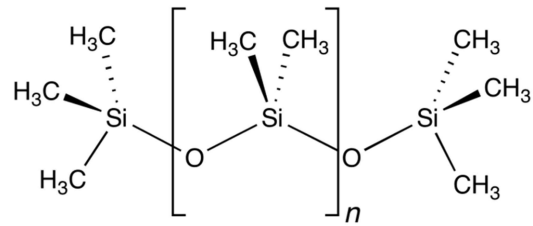
하지만 이러한 수소결합은 물성 강화에 긍정적으로

**Table 1. Improvement of mechanical properties of various rubbers using filler<sup>1)</sup>**

	Tensile strength (psi)		
	gum	reinforced	factor*
Natural rubber	2900	4600	1.6
SBR	290	2900	10
NBR	290	2900	10
Polybutadiene	210	2100	10
Polyisoprene	210	2100	10
Butyl Rubber	3600	5000	1.7
Neoprene	2100	3600	1.7
Silicone rubber	50	2000	40

\*Ratio of reinforced value to gum value

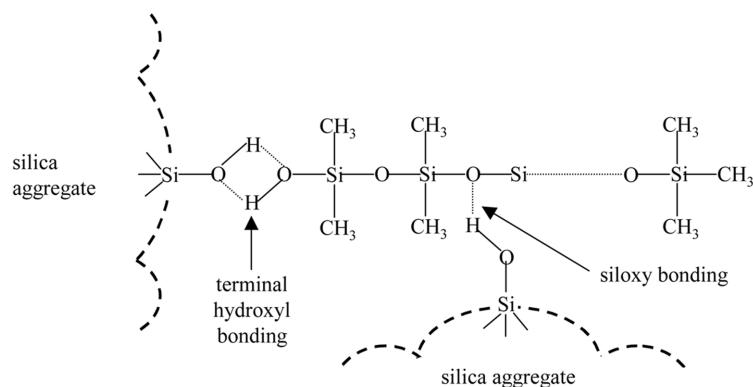
만 작용하는 것이 아니고, 실리카 입자간의 응집을 유발하여 분산의 곤란함과 고무와 배합 시 물성 저하를 유발시키게 된다. 따라서 이를 방지하기 위하여 앞서 소개한 다양한 방법들을 이용하여 실리카의 표면을 소수성화시켜 사용되고 있으며 이에 대한 표면성질, 분산성, 기계적 물성, 유변학 등에 대한 다양한 효과에 대한 많은 결과들이 보고되어 있다. 본 고에서는 실리카에 대한 개략적인 소개와 실리콘 고무에 적용을 간략히 소개하였고, 실리카의 표면 개질에 대한 내용은 다음에 자세히 소개할 예정이다.



**Figure 3. Chemical structure of silicone rubber.**

### 참고문헌

1. G. Wypych, "Handbook of Fillers", ChemTech Publishing, Toronto, Canada, 2010.
2. H. Zweifel, R. D. Maier, and M. Schiller, "Plastics Additives Handbook", Hanser, Munich, Germany, 2009.
3. A. K. Bhowmick, H. L. Stephenes, "Handbook of Elastomers", Marcel-Dekker, New York, USA, 2001.
4. R.K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley-Interscience, New York, 1979.
5. W. Noll, "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, New York, USA, 1968.
6. J. P. Allen, "Precipitated Silica in Silicone Rubber", *Elastomerics*, **115**, 34 (1983).
7. M. P. Wagner, "Reinforcing Silicas and Silicates", *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 709(1976)
8. R.K. Iler, "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates", Cornell Univ. Press, New York, 1955.
9. B. Boonstra, H. Cochrane, E. M. Dannenberg, "Reinforcement of Silicon Rubber by Particulate Silica", *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 558(1975).
10. D. W. Southwart, T. Hunt, "Silicone Rubber-Silicone Dioxide System I", *J. Inst. Rubber Ind.*, **2**, 77(1968).
11. F. M. Lewis, *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 1223(1962).



**Figure 4. Hydrogen bonding between silica and PDMS.**