

Styrene-Butadiene 고무에 의한 실리카겔의 광그라프트화 반응

채 규 호 · 조 덕 원* · 최 민 호 · 김 재 문

전남대학교 고분자공학과 · *금호타이어 연구소

(1990년 8월 14일 접수)

Photografting of Styrene-Butadiene Rubber onto Silica Gel

Kyu Ho Chae, Duk Won Cho*, Min Ho Choi, and Jai Moon Kim

Department of Polymer Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea

*Kum Ho Tire Research and Development Center, Kwangju P. O. Box 180, 506-040, Korea

(Received August 14, 1990)

요 약 : Styrene-butadiene 고무(SBR)를 시클로헥산에 녹여 실리카겔과 함께 254nm의 자외선을 쬔 결과 8~15% 정도가 광그라프트된 실리카겔을 얻었다. 얻어진 실리카겔은 입도가 증가하고 서로 응집된 형상을 보였다. 자외선을 조사하는 동안 SBR은 광분해 및 광산화되었고, 이중결합의 광이성질화반응도 일어났다. 실리카겔에 SBR이 광그라프트되는 반응메카니즘을 제안하였다.

Abstract : Silica gel photografted with styrene-butadiene-rubber(SBR) with yield of 8~15% was obtained by irradiation of 254nm UV light in cyclohexane. The silica gel thus obtained had coagulated structure and an increased particle size. During the irradiation of UV light, SBR underwent photooxidation, photodegradation, and photoisomerization. A reaction mechanism was proposed for the formation of SBR photografted silica gel.

서 론

실리카겔은 여러 고분자산업 분야에서 보강성을 향상시키기 위해 사용되는데 찢김과 굴신저항, 발열저항 등과 같은 고분자의 물성에 좋은 영향을 미치기 때문에 오래 전부터 이용되고 있다. 특히 타이어와 같은 고무제품의 경우, 심한 굴신과 발열을 받게되면 가교결합의 파괴와 연쇄분해반응으로 급격한 초기 물성의 하락을 초래하기 때문에 이러한 현상을 방지하기 위해서 실리카겔을 사용하고 있다.^{1,2}

상품화된 실리카겔은 제조공정에 따라 fume 실리

카겔과 수화된 실리카겔로 구분된다.¹ Fume 실리카겔은 SiCl_4 를 불꽃 가수분해하여 제조되며 1.5% 이하의 결합된 물과 1.5% 이하의 흡착된 물을 함유한다. 수화된 실리카겔은 수용액상의 실리카이트에서 침전제조되어 약 5%의 흡착된 물을 함유한다. 실리카겔의 기능을 결정하는 주요인자는 silanol기의 양, 흡착된 물과의 표면적으로 알려지고 있다. 합성방법과 열처리 공정에 따라 silanol의 양과 conformation이 영향을 받는데 이상적인 실리카겔의 경우 1nm^2 당 4.6개의 OH기를 갖는다.³ 기능면에서 fume 실리카겔이 우수하지만, 가격차이 때문에 타이어 등의 고

무제품에서는 수화된 실리카겔이 사용된다. 흡착된 물은 또다른 흡착점으로 작용하여 지속적인 물의 흡수를 일으켜 물성을 저하시킨다.⁴

E. Papirer 등⁵은 실리카겔에 대한 폴리스티렌의 광조사 그래프팅을 보고하였으며 Solonitsyn⁶과 Terenine⁷은 Scheme 1의 (I)과 같은 silanol의 라디칼 반응기구를 제안하였다. 360nm의 자외선 조사에 의해 silanol은 $-\text{Si} \cdot$ 와 $\cdot\text{OH}$ 로 분리되고, 공기중의 산소는 $-\text{Si} \cdot$ 과 결합한 다음 수소를 추출하여 $-\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 를 형성하고, 이것은 자외선조사에 의해 siloxy 라디칼과 수산기 라디칼을 형성한다. 이 siloxy 라디칼이 폴리스티렌 라디칼과 반응하여 폴리스티렌이 그래프트된 실리카겔이 얻어진다.

따라서 보강제로 사용되는 실리카겔의 표면을 styrene-butadiene rubber (SBR)로 광그래프팅 시키면 물의 흡수력이 최소화되고, 특히 고무와의 분산성이 향상되는 등, 보통의 실리카겔에서는 볼 수 없는 여러가지 다른 성질을 가질 것으로 예측된다. 이러한 합성방법은 열중합을 이용해서는 불가능한데, 그 이유는 열반응의 경우 실리카겔의 반응활성화를 위해 750°C의 고온이 요구되고, 이 때 SBR은 저분자화되어 고분자의 표면처리가 어렵게 되기 때문이다. 본 연구에서는 광화학반응을 이용하여 실리카겔 표면을 SBR로 광그래프팅함으로써 새로운 성질을 가지는 실리카겔을 합성하였으며 이 반응의 특성을 조사하였다.

실 험

시약 및 용매

합성에 이용된 SBR은 S1502 (JSR, 일본)이며, 산화안정제의 제거를 위해 THF에 녹인 다음 메탄올에 침전시킨 것을 12시간 105°C의 오븐에서 건조시켜 사용하였다. 실리카겔은 한불화학회사제의 수화된 실리카겔인 Hisil을 사용하였는데 흡착된 수분의 제거를 위해서 24시간동안 105°C에서 건조후 사용하였다. 용매로는 용해도와 자외선 조사에 의한 휘발을 고려하여 비교적 끓는점이 높은 일반 시약용 시클로

헥산을 사용하였다.

기기 및 자외선 조사장치

TGA는 Perkin-Elmer 회사제 모델 7, (미국), DSC는 Perkin-Elmer 회사제 모델 7, (미국), SEM은 Jeol 회사제 모델 JXA-840, (일본), FT-IR은 Bruker 회사제 모델 IFS85, (서독), GPC는 Waters 회사제 모델 150-C, (미국) 등을 사용하였다. 자외선 광원으로는 Sango 회사제 살균용 자외선램프(일본) 4개를 사용하였는데 이 살균용 램프는 주로 254nm인 자외선이 방출된다. 한편 자외선은 뚜껑이 없는 둥근 stainless steel 반응용기의 위에서 조사하였으며 조사하는 동안 실리카겔의 침전방지를 위해 교반하였다.

SBR로 광그래프트된 실리카겔의 합성

정제된 S1502 고무 10g을 시클로헥산 500ml에 넣고 기름 중탕에서 가열하면서 용해시키고 냉각한 후, 서서히 교반시키면서 건조된 Hisil 20g을 혼합하였다. 교반하면서 혼합액 표면에 기포가 발생하는 포화 상태까지 산소를 bubbling하고, 일정 시간별로 실온에서 조사하였다. 조사하는 동안 온도의 상승으로 인하여 용매의 증발현상이 발생해 3시간 간격으로 보충해 주었으며 조사 후 2시간 정도 방치시켜 실리카겔 층을 500ml의 용매로 희석하여 점성도를 떨어뜨린 후 감압 여과장치로 여과하였다. 미반응 SBR 제거를 위해 soxhlet 추출장치에서 시클로헥산으로 10시간 동안 추출한 다음 105°C의 오븐에서 12시간 건조하였다.

광그래프트 수율의 측정

추출 건조된 합성물은 TGA의 열분해차로 수율을 결정하였으며, 질소 분위기와 다음과 같은 온도조건 하에서 분석하였다.

50°C~120°C, 가열속도 ; 20°C/min,

120°C, 지속시간 ; 1.5min,

120°C~520°C, 가열속도 ; 40°C/min,

520°C, 지속시간 ; 3min.

광그래프트 수율의 측정은 Fig. 1의 TGA thermogram으로부터 결정하였다. A는 흡착된 물, B는 광그래프트된 SBR의 무게를 나타낸다. 처리되지 않은

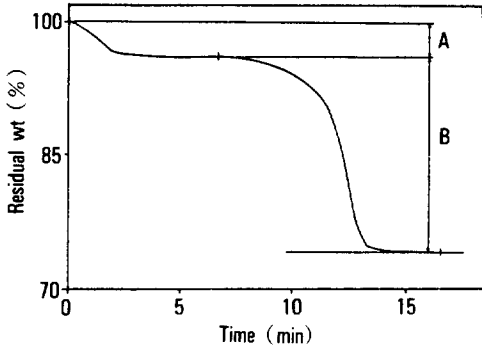


Fig. 1. TGA thermogram of SBR photografted silica gel : (A) H₂O, (B) SBR weight %.

실리카겔의 thermogram에서 B영역의 무게감소가 2.4%로 나타났으므로 최종 수율의 결정은 (B-2.4) 무게%로 하였다. B영역에서의 실리카겔의 무게감소는 흡착된 물의 일부로 생각되는데, 이는 대기압 상태에서 실리카겔에 물이 500°C까지 존재한다는 보고⁸와 1000°C 부근에서 결합된 물이 증발한다는 보고에 근거한다.⁹

광그래프트 수율에 따른 실리카겔의 입도와 형상

실리카겔 표면에 SBR이 광그래프트되면서 변화하는 입도와 형상을 관찰하기 위해서 광그래프팅 전후의 실리카겔의 변화를 15kV, 배율 150의 SEM사진으로 판별하였다.

SBR의 광분해 반응

광그래프팅 반응과정에서 발생하는 SBR의 광분해 현상을 관찰하기 위해서 정제된 SBR 10g을 500ml의 시클로헥산에 용해시켜 실온 공기중에서 254nm 자외선 램프 4개를 이용하여 일정 시간별로 조사하였다. 화학구조변화 및 조성변화를 관찰하기 위해 KBr pellet를 이용한 FT-IR 분석을 하였으며, 또한 분자량 분포변화를 관찰하기 위해서 톨루엔을 용매로 사용하여 ultra styragel 컬럼으로 GPC 분석을 하였다.

결과 및 고찰

광그래프트 수율

조사 시간과 광그래프트 수율의 관계는 Fig. 2와

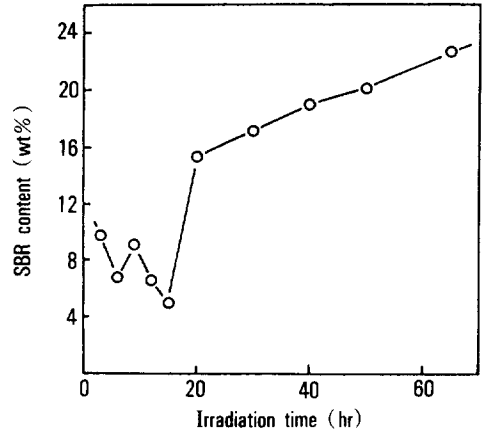


Fig. 2. SBR content (grafted SBR + adsorbed SBR) on silica gel vs. irradiation time.

Table 1. Photografting Yields of SBR onto Silica Gel at Various Weight Ratio of SBR/SiO₂ after 20 hrs Irradiation

	Reactant Ratio SBR/SiO ₂ (g/g)	Photografting Yields (%)
Not Irradiated	10/10	0.0 (5.7*)
Irradiated	10/20	7.3
Irradiated	10/10	9.3
Irradiated	20/10	8.4

*Physically adsorbed SBR onto silica gel.

같다. 자외선을 조사하기 시작하여 18시간까지는 광그래프트된 양이 적어 물리적으로 흡착된 양(약 8% 정도)과 별 차이를 보이지 않았으나 광그래프트수율은 자외선을 쬌기 시작한 후 20시간부터 점차 수율이 증가하여 65시간까지 약 15% 정도의 수율이 얻어졌다.

반응물의 농도비율의 변화에 대한 수율의 관계는 Table 1과 같다. SBR/SiO₂(g/g)의 비율을 10/10으로 용매와 혼합한 후 10시간 교반한 결과 물리적으로 5.7%가 흡착되었으며, 10/20, 10/10, 20/10 비율로 용매와 혼합 후 20시간 조사한 경우에 7~8%의 그라프트 수율을 얻었다. 이와같은 결과로부터 20시간 동안 자외선을 조사한 경우, 반응물의 농도 비율의 변화는 광그래프팅 수율에 큰 영향을 주지 않는 것

으로 나타났다. 이것은 빛을 흡수하는 반응기를 가진 SBR이 과량으로 들어있어 쏘여준 자외선이 모두 흡수되어 반응에 참여하므로 조사된 빛의 양에 따라 수율이 정해지고 반응물의 비는 영향을 주지 않기 때문이다.

광그라프트 수율에 따른 실리카겔의 형상

앞에서 광그라프트 수율별로 얻은 실리카겔의 전자현미경 사진에 의한 현상은 Fig. 3과 같다. SBR로 광그라프트되지 않은 실리카겔인 A와 비교하면 광그라프트된 실리카겔인 C, D, E에서는 광그라프트 수율이 증가함에 따라 입도가 커지고 서로 응집된 모양을 가지고 있었다. 이것은 광그라프트되지 않은 실리카겔의 경우에는 실리카겔과 실리카겔 사이에서 응집력이 없으나, 광그라프트된 실리카겔은 용매인 시클로헥산이 증발되면서 실리카겔 표면에 광그라프트된 SBR끼리 서로 응집하여 입도가 증가한 모양을 보이고 있으며 이러한 결과로 볼 때 실리카겔 표면에 SBR이 효과적으로 광그라프트 되었음을 보여주고 있다.

SBR의 광분해반응

자외선 조사에 따른 SBR의 분자량분포 변화는 Fig. 4와 같다. 분자량분포는 자외선을 조사하기 전에 비하여 조사한 후에 저분자량으로 분자량분포가 이동하며, 그 분포중 고분자의 비율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 또 Table 2의 조사시간에 따른 분

자량 분포 변화를 보면 무게평균 분자량은 점차 감소하여 40시간 조사 후 23,000까지 감소하고 수평균 분자량도 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과로부터 자외선을 조사함에 따라 SBR의 주사슬에서 광분해가 일어나고 있음을 알 수 있다.

자외선을 조사함에 따라 SBR에 어떠한 화학적 변화가 일어나는가를 알기 위하여 자외선 조사에 따른 SBR의 적외선흡수 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. Fig. 5에서 1770cm^{-1} 의 케톤기 및 735cm^{-1} 의 cis 이중결합에 의한 흡수피크는 증가하였으나, 1639cm^{-1} 의 방향족 이중결합과 968cm^{-1} 의 trans 이중결합 및 910cm^{-1} 의 vinyl기, 그리고 700cm^{-1} 의 스티렌 이중결합에 의한 흡수피크는 감소하였다. Table 3에 보인 조사시간에 따른 화학구조 조성의 변화는 구조가 같고 조성이 알려진 S754 고무(JSR Co., SBR)를 표준물질로하여 각 피크의 높이의 비로 계산하였다. 이중결합은 자외선을 조사함에 따라 점차 감소하였

Table 2. Changes in Molecular Weight of SBR by Irradiation of 254nm UV Light in Cyclohexane

Irradiation Time (hr)	Mw	Mn	Mw/Mn
0	540,000	220,000	2.54
9	360,000	160,000	2.25
20	210,000	81,000	2.59
40	23,000	20,000	1.15

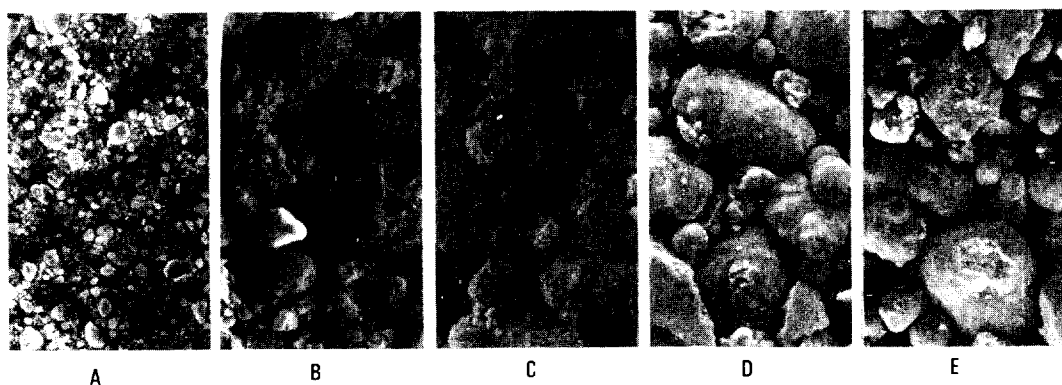


Fig. 3. SEM photographs of silica gel with different photografting yields : (15kV, $\times 150$; (A) not treated, (B) 6.5 % SBR adsorbed, (C) 12.4 %, (D) 14.4 %, (E) 20.3 % SBR photografted silica gel)

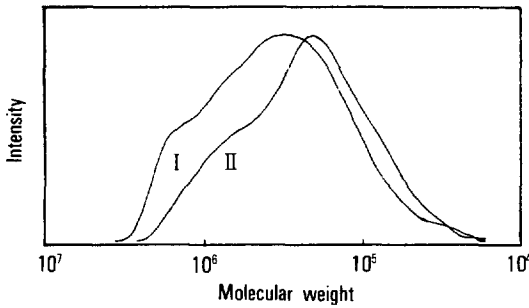


Fig. 4. GPC of SBR by irradiation of 254nm UV light in cyclohexane : (I) not irradiated, (II) 9hrs irradiated SBR.

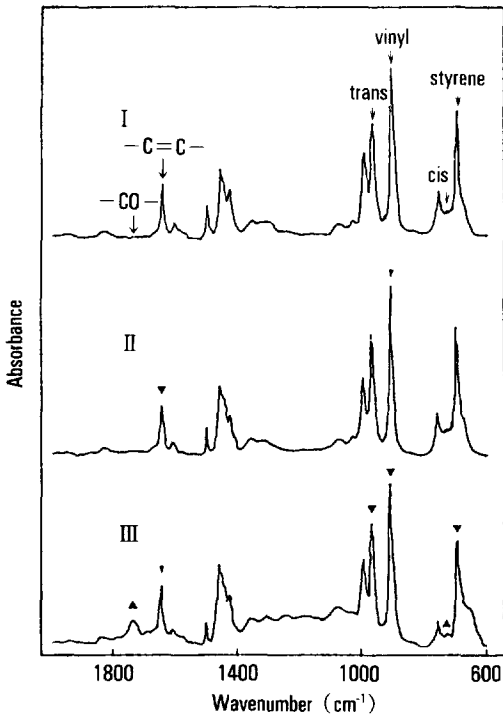
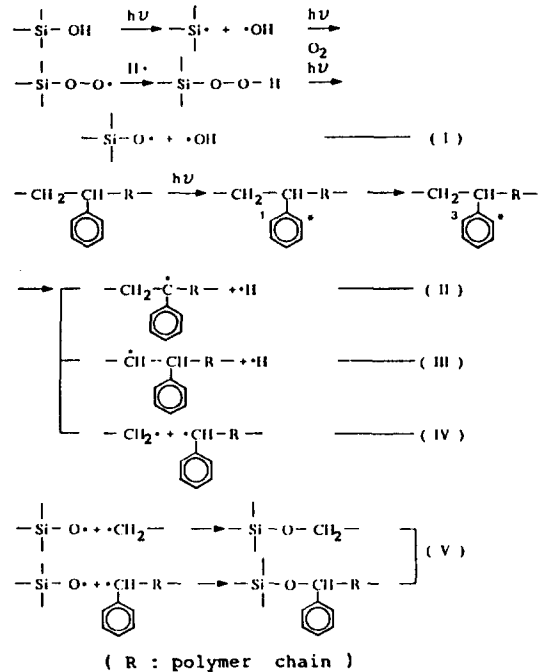


Fig. 5. FT-IR spectra of SBR by irradiation of 254nm UV light : (I) not irradiated, (II) 3hrs, (III) 20hrs irradiated SBR.

는데 이것은 SBR 사슬에 있는 이중결합의 광산화반응의 결과로 보이며, Table 2의 수평균분자량 변화와 경향이 일치하므로 자외선을 쬌음에 따라 주사슬의 분해가 극심함을 알 수 있다. 스티렌기는 조사시간에 따라 비례적으로 감소하는 경향을 보였는데,

Table 3. Chemical Composition Changes of SBR by Irradiation of 254nm UV Light in Cyclohexane

Irradiation (hr)	Double Bond Index	Styrene (%)	Butadiene (%)		
			trans	vinyl	cis
0	19.7	18.8	31	52	18
3	19.3	18.7	33	50	18
9	19.1	17.9	32	48	20
20	19.0	14.4	28	48	29
40	16.5	11.6	27	47	26



Scheme 1. Reaction mechanism for the formation of SBR photografted silica gel.

이것은 스티렌기의 광산화반응¹¹ 때문으로 생각되며, 자외선을 조사함에 따라 혼합물의 색이 조사 초기에 노란색에서 조사시간의 증가와 함께 갈색화되는 현상을 관찰할 수 있었다. butadiene의 중합에 의해 생성된 이중결합은 안정한 trans형에서 빛을 조사함에 따라 cis형으로 변화하는데, 이는 일반적인 광화학 반응의 특징인 trans-cis 광이성질화반응의 결과이며, 비닐기의 감소는 광산화반응의 결과때문으로 생각된다.

광그라프트 반응기구

실리카겔에 SBR이 광그라프트되는 반응기구는 Scheme 1과 같이 예상된다. 254nm 자외선의 에너지를 고려할 때 ROOH(R은 일반적인 알킬기)의 라디칼은 RO-OH(결합에너지 42kcal/mol), R-OOH(결합에너지 70kcal/mol), ROO-H(결합에너지 90kcal/mol) 중에서¹⁰ 최소 에너지가 요구되는 (I)의 형태가 가장 많을 것이다. SBR의 라디칼은 스티렌 중 벤젠고리의 빛에너지 흡수와 들뜬 상태를 통해 (II), (III), (IV)의 형태로 생성되며¹¹ 고분자사슬 상의 라디칼(II), (III)보다 분해된 고분자의 라디칼(IV)이 실리카겔 라디칼과 충돌 할 수 있는 확률이 커 (V)와 같은 광그라프트된 실리카겔이 얻어지는 반응 메카니즘이 예상된다.

결 론

실리카겔에 SBR을 광그라프트시키는 반응은 조사시간이 증가할수록 광그라프트수율이 증가하였다. 20시간에서 65시간동안 자외선을 쬔 결과 8~15%의 광그라프트 수율을 얻었으며, 그라프트된 실리카겔은 전자현미경 사진으로 관찰한 결과 입도가 증가하고 서로 응집된 형상을 보였다. SBR은 자외선을 조사하는 동안 광분해의 결과로 인해 분자량이 감소하고 광산화반응도 함께 일어난다. 자외선을 조사함에 따른 SBR의 화학구조상의 변화는 안정한 trans형의 이중결합이 cis형의 이중결합으로 광이성질화되었고 비닐기 및 스티렌기의 광분해반응도 일어났다. 실리카겔에 SBR이 광그라프트되는 반응기구를

제안하였다.

참 고 문 헌

1. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1984).
2. W. J. Van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605 (1984).
3. J. W. Sellers and F. E. Tooner, "Reinforcing Fine Particle Silicas and Silicates Reinforcing of Elastomers", G. Kraus, Ed., p. 408, Interscience, New York, 1965.
4. D. R. Bassett, E. A. Boucher, and A. C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 649 (1968).
5. E. Papirer, V. T. Nguyen, J. C. Morakoski, and J. B. Donnet, *Eur. Polym. J.*, **11**, 597 (1975).
6. Y. P. Solonitsyn, *Zh. Fiz. Khim.*, **32**, 1241 (1958).
7. A. N. Terenine, *Problemes Cinetiques et de Catalyse*, **8**, 17 (1955).
8. J. J. Fripiat and J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **66**, 800 (1962).
9. J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner, and R. F. Wolf, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 1286 (1952).
10. E. M. Bevilacqua, "Autooxidation and Antioxidants", Vol. 2, p. 857, Interscience, New York, 1962.
11. B. Ranby and J. F. Rabek, "Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of polymers", p. 169, John Wiley Sons, New York, 1975.