

친환경 타이어 충전제 적용을 위한 SiO₂-ZnO 복합체 합성 및 특성평가

전순정 · 송시내 · 강신재* · 김희택†

한양대학교 융합화학공학과
426-791 경기도 안산시 상록구 한양대로 55
*한국가스공사
701-300 대구광역시 동구 첨단로 120
(2014년 8월 4일 접수, 2014년 11월 18일 수정본 접수, 2014년 11월 23일 채택)

Synthesis and Characterization of SiO₂-ZnO Composites for Eco-Green Tire filler

Sun Jeong Jeon, Si Nae Song, Shin Jae Kang* and Hee Taik Kim†

Department of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University,
55 Hanyangdaehak-ro, Sangrok-gu, Ansan-si, Gyeonggi 426-791, Korea
*KOGAS Head Office, 120 Chumdun-ro, Dong-gu, Daegu 701-300, Korea
(Received 4 August 2014; Received in revised form 18 November 2014; accepted 23 November 2014)

요 약

타이어 라벨링제 도입으로 인한 친환경 타이어 개발의 요구로 타이어산업에서 사용되고 있는 기존 산화아연의 문제점 개선을 위하여 나노산화아연과 나노기공 실리카와의 복합체 합성에 대한 연구를 진행하였다. 본 연구에서는 타이어의 트레드(tread) 부분에 적용될 기존의 고무 보강제인 카본블랙을 대체하기 위한 실리카와 나노산화아연의 복합체를 합성하기 위하여, 일정량의 나노기공 실리카를 함유하고 재질 상으로는 나노기공 실리카와 산화아연을 물리적 결합을 통하여 hysteresis 손상을 줄이면서 트레드의 탄성을 증대시키기 위해 내마모성능의 향상을 목표로 실험을 진행하였다. 이를 위하여 복합체와 고무 조성물과의 컴파운드 시 낮은 활성도와 분산안정성 저하의 문제점 개선하고자 숙성시간(Aging time)과 몰 비 그리고 반응물의 반응 순서에 따라 미치는 영향에 대해 조사하였다. 0.03몰 비의 산화아연과 숙성기간 10일의 조건의 실리카에서 가장 작은 평균입도(약 50.5 nm)와 안정적인 분산성을 보였고, 약 649 m²/g의 높은 비표면적을 나타내었다.

Abstract – The development of the environment-friendly tire that meets the standard requirements according to tire labeling system can be improved through using highly homogeneous silica immobilized zinc oxide nanoparticles. In this study, a considerable amount of nanoporous silica was essentially added into nano zinc oxide to improve the physicochemical properties of the formed composite. The introduction of nanoporous silica materials in the composite facilitates the improvement of the wear-resistance and increases the elasticity of the tread. Therefore, the introduction of nanoporous silica can replace carbon black as filler in the formation of composites with desirable properties for conventional green tire. Herein, mesoporous silica immobilized zinc oxide nanoparticle with desirable properties for rubber compounds was investigated. Composites with homogeneous dispersion were obtained in the absence of dispersants. The dispersion stability was controlled through varying the molar ratio, ageing time and mixing order of the reactants. A superior dispersion was achieved in the sample obtained using 0.03 mol of zinc precursor as it had the smallest grain size (50.5 nm) and then immobilized in silica aged for 10 days. Moreover, the specific surface area of this sample was the highest (649 m²/g).

Key words: Eco-Green Tire, Rubber Filler, SiO₂-ZnO Composites, Zinc Acetate, Oxalic Acid

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khtaik@hanyang.ac.kr

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

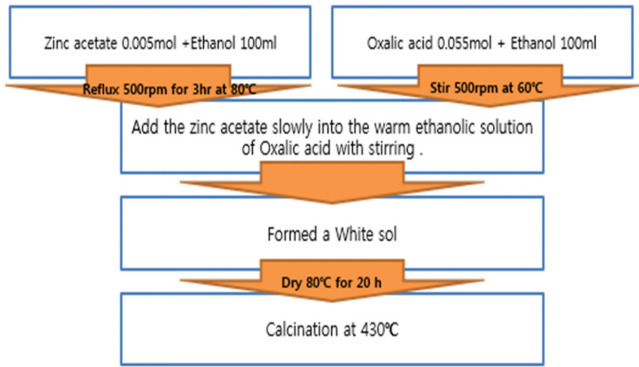


Fig. 2. Schematic diagram of Zinc Oxide fabrication.

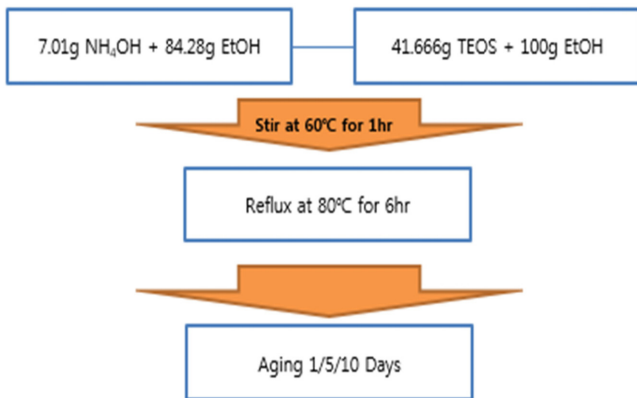


Fig. 3. Schematic diagram of Porous Silica fabrication.

함께 80 °C에서 1시간 동안 마그네틱 바를 이용하여 교반 시켜주었다[5]. 이 후, 미세정량펌프를 이용하여 0.055 mol의 Oxalic acid를 천천히 주입하면 우유 빛을 띤 불투명한 졸(Sol)이 형성된다. 합성된 졸 용액을 80 °C에 20시간 동안 완전히 건조시키고, 2 °C/min의 승온 속도로 430 °C 조건에서 소성시키면 산화아연을 얻게 된다. 산화아연을 얻는 구체적인 메커니즘과 실험절차에 대해서는 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

2-2-2. 다공성 실리카(Porous Silica)의 제조방법

전구체로 0.2몰의 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)를 100 g의 에탄올에 용해시킨 뒤, 0.2몰의 Ammonium hydroxide와 함께 60 °C에서 1시간 동안 마그네틱 바를 이용하여 교반시켜 주었다. 만들어진 실리카 졸(sol)을 환류(Reflux)장치를 이용하여 80 °C에서 6시간 동안 반응시킨 뒤, 상온에서 각각 1/5/10일 동안 숙성(Aging)의 단계를 거

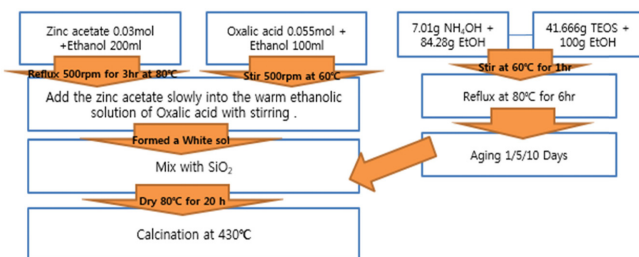


Fig. 4. Schematic diagram of Zinc oxide-porous silica composite process.

치면 다공성을 가진 실리카를 얻게 되는데[6] 이 후, 그 특성분석을 하였다(Fig. 3).

2-2-3. 다공성 실리카-산화아연의 합성방법

산화아연과 실리카와의 합성을 위하여 제조된 산화아연을 0.03몰로 고정하고, 1/5/10일의 숙성 단계를 거친 실리카와 1:1의 부피비로 혼합하였다. 혼합된 용액은 다시 80 °C에서 20시간 동안 완전히 건조 시켜준 뒤 430 °C에서 소성시켜 산화아연-다공성 실리카를 얻고, 그 특성에 대한 분석을 시행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

2-3. 특성평가

Zinc acetate dehydrate로부터 제조된 산화아연과 다공성 실리카의 결정상을 확인하기 위하여 40 kV, 100 mA의 10°~80° 범위에서 X-Ray Diffractometer(XRD-6000, Shimadzu, Korea)를 이용하여 확인하였다. FE-SEM(Hitachi S-4800, Japan)을 이용하여 입자의 사이즈 및 형상 관찰을 하였고, EDAX를 이용한 Mapping을 통하여 원소의 분포를 확인하였다. 입도분포확인을 위하여 동적 광산란(Dynamic light scattering, ELS-Z, Otsuka electronics, Japan)기기를 이용하였다. FT-IR(Varian800, U.S.A.)를 이용하여 산화아연과 다공성 실리카와의 물리적 결합을 확인하였고, TGA(Bruker AXS-2000SA, Germany)를 통해 산화아연이 산화되는 시점을 확인하고 소성온도를 결정하였다. 제조된 다공성 실리카의 N₂ 흡착량을 BET(ASAP2020, Micromeritics, U.S.A)법으로 비표면적을 측정하였고, BJH법으로 기공분포를 측정하였다.

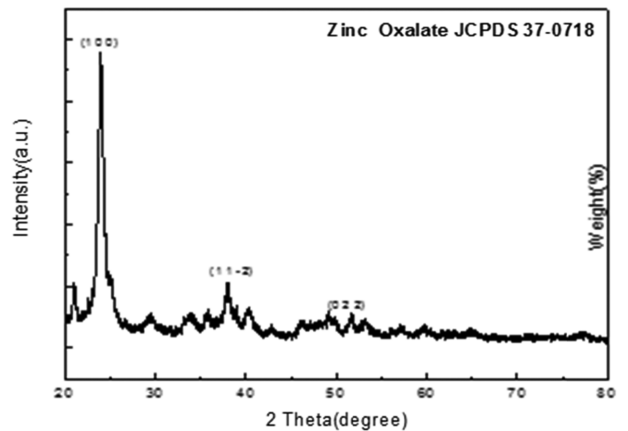


Fig. 5. X-ray Diffraction of Zinc Oxalate.

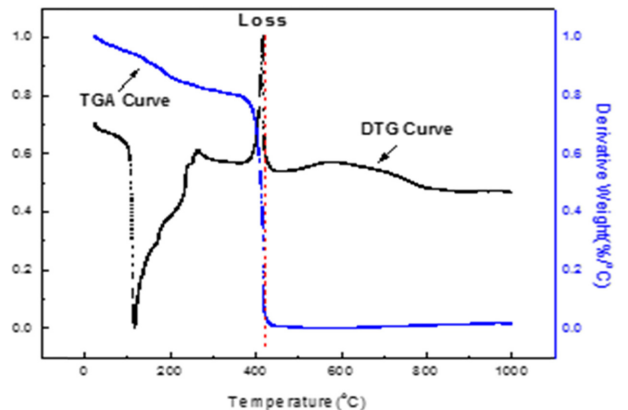


Fig. 6. TG-DTA analysis of Zinc Oxalate.

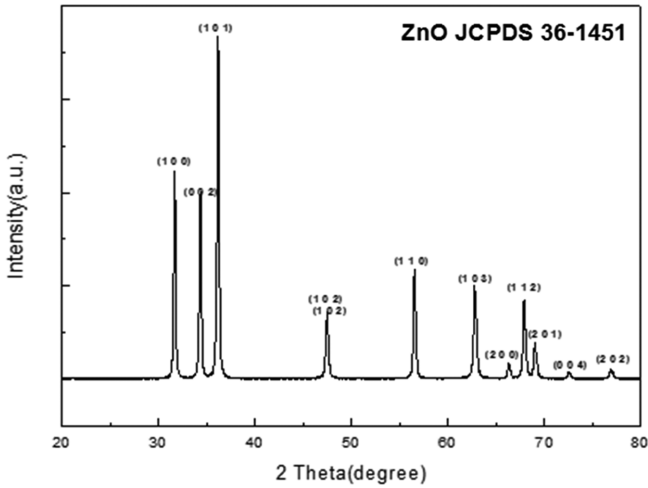


Fig. 7. X-ray Diffraction graph of Zinc Oxide.

3. 결과 및 고찰

3-1. 물 비에 따른 나노산화이연의 특성

기존 산화이연을 대체하기 위하여 액상법을 이용한 나노산화이연의 미립자의 크기를 제어하기 위하여 비유기 용매를 통한 150 nm 이하의 나노 산화이연을 제조하고자 하였다. 또한 약 100 °C 미만의 저온공정에서 합성을 진행하여 나노산화이연의 입자 응집 제어 및 대

량생산 적용기술에 용이하도록 하였다.

전구체로 사용된 Zinc acetate dehydrate를 0.005/0.01/0.03/0.05몰의 각각의 조건으로 제조하고, 이를 소성 전 후의 XRD 회절 분석을 통한 물질의 정성분석을 하였다. Zinc acetate dehydrate와 Oxalic acid와의 합성 후 관찰된 열은 우유 빛 색상의 졸에서는 Fig. 5와 같이 (100), (112), (022)에서 나타나는 Zinc oxalate의 고유한 영역대를 확인할 수 있었다(JCPDS #37-0178)[7]. Zinc oxalate에서 산화이연으로 산화되는 온도를 확인하기 위하여 TGA를 통한 분석을 시행하였고, Fig. 6에서 나타내는 것처럼 415 °C 부근에서 산화됨을 확인하였고, 그보다 약간 높은 430 °C를 소성온도로 결정하였다.

Zinc acetate dehydrate에 존재하는 산소원자가 Oxalic acid 내의 수소원자와 수소결합을 하면서 부산물인 Acetic acid가 생성되고, 이때 중간체인 Zinc oxalate가 생성된다. 생성된 중간체는 온도가 상승함에 따라 산소원자와 결합하여 산화되고 산화이연이 형성된다(Fig. 1)[8]. 이를 확인하기 위하여 Zinc oxalate의 소성 후 XRD 회절을 관찰하였는데, Fig. 7과 같이 (100), (002), (101), (102), (110), (112)에서 산화이연의 고유 영역대를 확인할 수 있었다(JCPDS #36-1451)[9].

SEM을 이용하여 제조된 나노산화이연의 형상(morphology) 관찰을 하였으며, 물 비가 증가함에 따라 산화이연의 평균입자크기는 점차 작아짐을 확인할 수 있었다(Fig. 8). 0.005몰에서는 입자의 크기가 불규칙한 평균 515 nm의 분포를 확인하였고, 0.01몰에는 이전보다는 다소 적은 양의 불규칙한 입자가 관찰되었고, 93.22 nm의 이전보다는 감소된 입자크기를 확인할 수 있었다. Fig. 8에서와 같이 0.03몰에

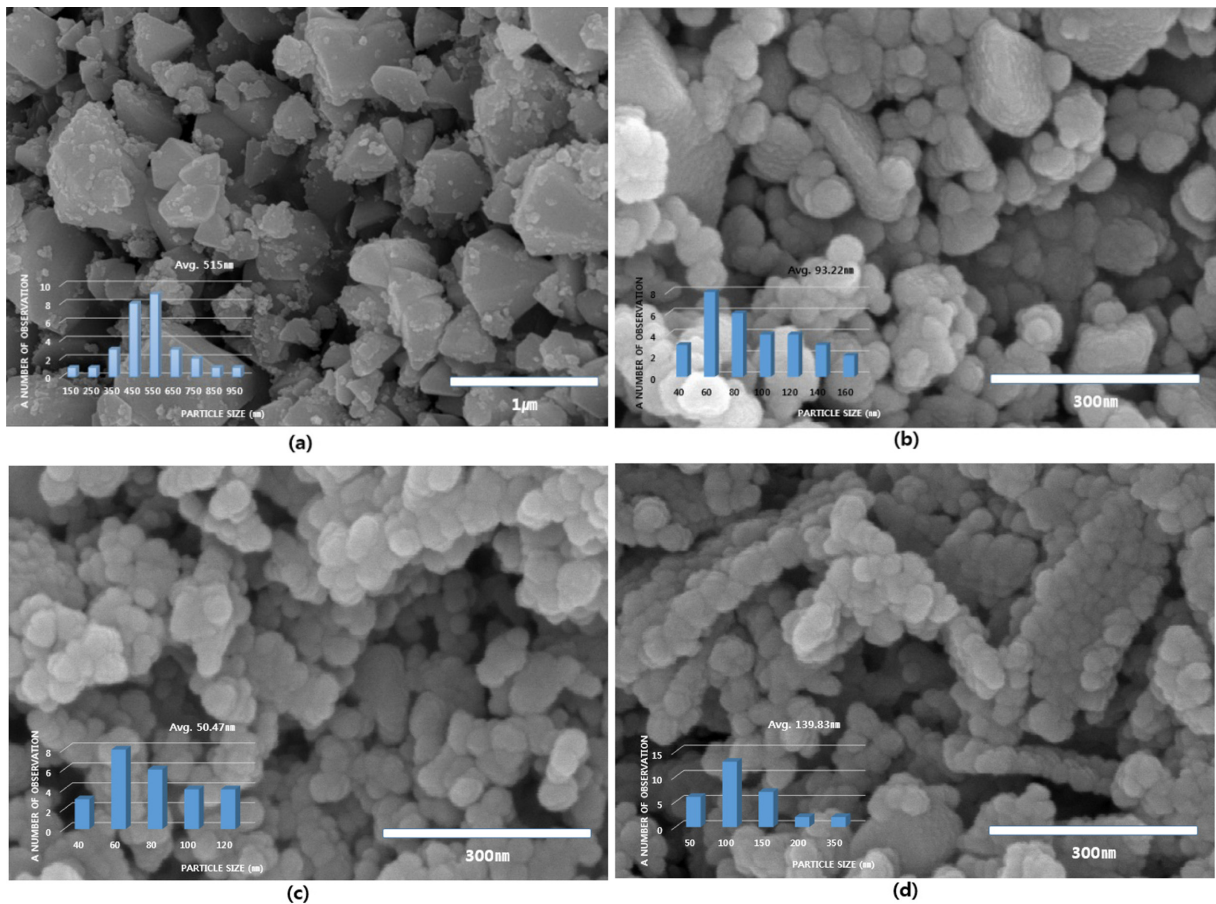


Fig. 8. (a)Primary particle size of ZnO made by 0.005 mol Zinc acetate dehydrate, (b)0.01 mol Zinc acetate dehydrate, (c)0.03 mol Zinc acetate dehydrate, (d)0.06 mol Zinc acetate dehydrate.

Table 1. Zinc oxide average size

Zinc acetate dehydrate	0.005 mol	0.01 mol	0.03 mol	0.06 mol
Average size	515 nm	93.22 nm	50.47 nm	139.83 nm

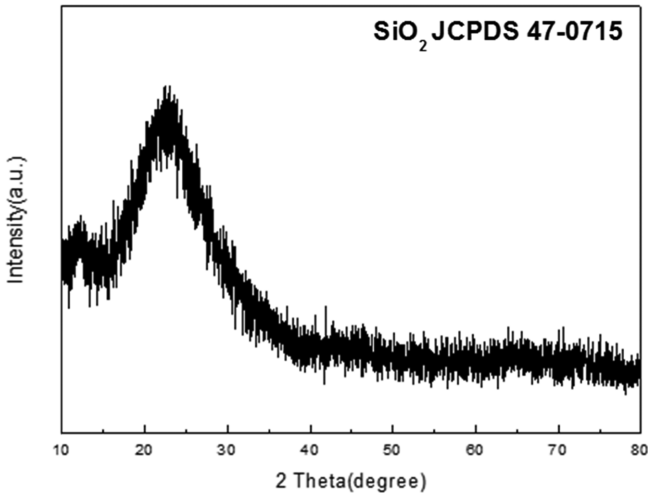


Fig. 9. X-ray Diffraction Graph of Silica.

Table 2. Physicochemical properties of the SiO₂

Sample	BET Surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore diameter BJH (nm)
SiO ₂ 1 day	555	0.58	4.2
SiO ₂ 5 day	647	0.61	3.8
SiO ₂ 10 day	649	0.61	3.7

서의 분포가 가장 높은 입자형상과 50.47 nm의 가장 작은 평균입자 크기를 나타내었다(Table 1) 반면에 0.06몰에서는 입자의 크기가 증가하고 막대형태로의 형상 변화를 나타내었다. 이는 합성된 나노산화이연의 입자내부에서 미세한 입자가 규칙적으로 응집되어 계층구조(hierarchical structure)를 갖게 되는데, 이때 용매와의 체적비에 따라 산화이연 입자의 모양에 큰 영향을 미치게 되고, c축 방향의 성장이 줄어들게 되어 막대형의 입자가 형성되었기 때문이라고 사료된다[10].

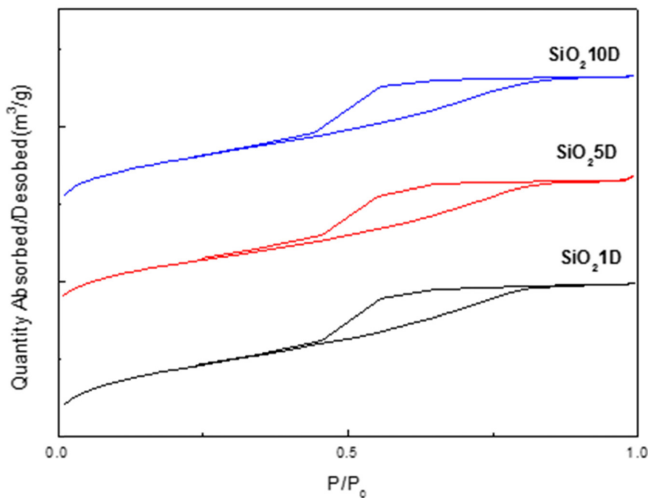


Fig. 10. N₂ adsorption/desorption isotherms Graph of Silica on different Aging days.

Table 3. Reagent and their respective quantities used in the experiment

Sample	Zinc acetate dehydrate	Oxalic acid	SiO ₂ Aging
ZnSi-1Day			1Day
ZnSi-5Day	0.03 mol	0.05 mol	5Day
ZnSi-10Day			10Day

3-2. 숙성기간에 따른 실리카의 특성

Fig. 3의 공정으로 제조된 실리카의 XRD 분석을 통하여 무결정상의 고유한 SiO₂ Peak를 확인하였다(JCPDS #47-0715)(Fig. 9)[11]. 1/5/10일의 숙성기간에 따른 실리카 입자의 비표면적의 변화에 따른 관찰을 위하여, N₂ 흡착량을 통한 BET법을 이용한 분석을 실시하였고, 기공크기는 흡착등온선으로부터 BJH(Barrett-Joyner Halanda)법에 의해 측정되었다[12]. 숙성기간이 1/5/10일로 점차 증가함에 따라 각각 55.27 m²/g, 646.87 m²/g, 648.83 m²/g으로 비표면적이 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다(Table 2). Fig. 10에서 나타낸 N₂의 흡-탈착 그래프에서 볼 수 있듯이 모든 시료에서 상대압력 증가와 더불어 N₂의 흡착량 증가로 이어지다가 상대압력 감소와 더불어 함께 탈착이 관찰되는 IV타입의 히스테리시스 곡선(Hysteresis graph)을 나타냈고 (Fig. 10)[13], 이를 통하여 기공을 가진 실리카 입자임을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 숙성시간의 증가와 함께 비표면적이 증가하는 것을 알 수 있다.

3-3. 실리카-산화이연 복합화

합성고무 조성물 내에 산화이연의 사용량 감소와 실리카와의 컴파운딩 저하, 불균일한 분산으로 인한 내마모성 저하 등과 같은 문제점을 개선하기 위하여 실리카-나노산화이연 복합체를 제조하였다. 최종적으로 SiO₂-ZnO 복합체 합성을 위하여 가장 작은 나노산화이연이 제조된 0.03몰의 Zinc acetate dehydrate와 0.05 mol의 Oxalic acid를 이용하여 산화이연을 합성하고, 이를 숙성 일의 변화에 따른 실리카와 복합체와 1:1의 부피비로 합성하고 이에 따른 산화이연의 분산도를 확인하였다(Table 3). 산화이연과 실리카와의 합성된 결정

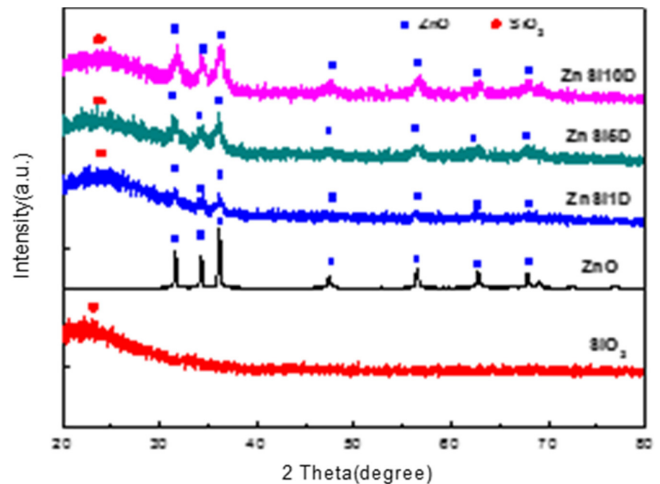


Fig. 11. X-ray Diffraction Graph of ZnO-SiO₂ Composites.

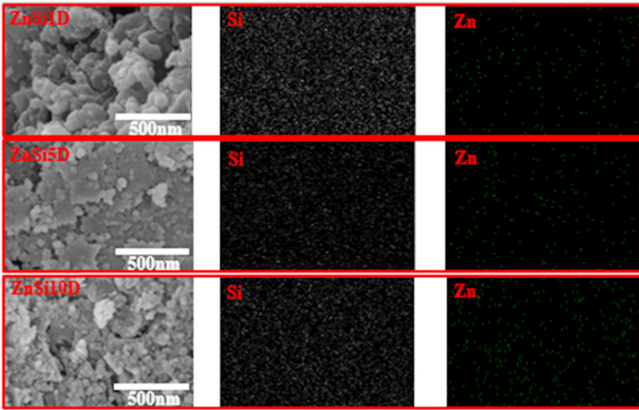


Fig. 12. Scanning Electron Images and Element Mapping of ZnO-SiO₂ Composites.

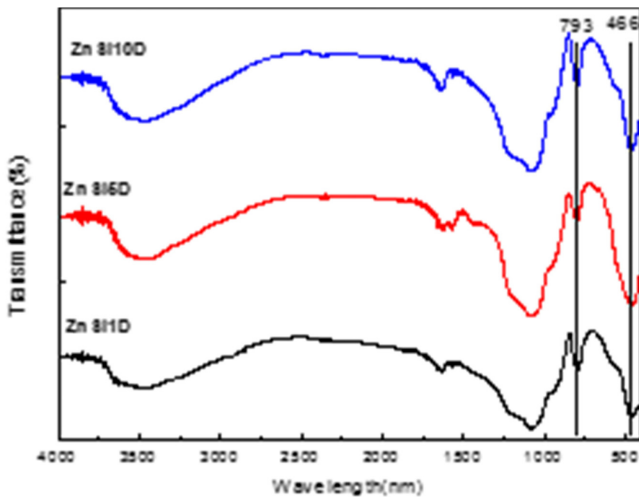


Fig. 13. FT-IR Graph of ZnO-SiO₂ Composites.

상을 확인하고자 XRD 회절 분석을 통하여 SiO₂-ZnO 복합체의 Peak 모두 존재함을 확인하였다(Fig. 11). 실리카의 숙성에 따른 산화아연의 분포정도를 확인하기 위하여 SEM의 EDAX 기능을 이용하여 이미지 mapping을 실시하였다. Fig. 12에서 확인되듯이 실리카의 숙성 시간이 길어질수록, 실리카에 분포되어 있는 산화아연의 양도 증가 되는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 실리카의 숙성에 따른 비표면적의 증가로 인한 것이라 생각된다. 가황촉진제로 사용되는 산화아연의 가황속도의 증가를 통한 높은 활성도를 나타내기 위해서는 산화아연과 실리카의 두 물질이 화학결합이 아닌 물리적 결합이 이루어져야 하는데, 이를 확인하기 위해 FT-IR을 통하여 SiO₂-ZnO 간의 물리적 결합여부를 확인하였다. Fig. 13에서 나타나듯이 793 nm에서 Si-O-Si 결합을 하고 있음을 확인하였고, 466 nm에서 Zn-O의 결합을 확인하였다[14,15]. 이를 통하여 SiO₂-ZnO 복합체는 음(-)전하를 띠는 SiO₂의 표면에 양(+)전하를 띠는 ZnO가 전기적 인력에 의해 고정화가 일어났음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 타이어 라벨링제 도입으로 인한 친환경의 저 중량 타이어 제조를 위해 촉진제로 응용이 가능한 SiO₂-ZnO 복합체 합성

을 하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다. 합성된 산화아연은 0.03몰의 조건에서 50.47 nm의 가장 작고 다소 규칙적으로 일정한 형상이 형성됨을 확인 할 수 있었고, 실리카는 10일 동안의 숙성시간의 조건에서 648.83 m²/g의 높은 비표면적과 3.744 nm의 기공크기를 갖는 메조포러스(meso-porous)한 구조의 실리카를 합성할 수 있었다. 이와 같은 조건에서 SiO₂-ZnO 복합체 형성 시, Zn-O와 Si-O-Si의 결합으로 보아 물리적 결합을 통한 합성이 이루어짐을 확인하였다.

본 연구를 통해 나노 구조로 형성된 SiO₂-ZnO 복합체의 합성으로 기존 산화아연의 사용량을 보다 감소시키며, 나노화를 통한 안정적인 산화아연의 분산으로 인하여 고무 조성물 내에서의 가황속도의 증가로 고무의 스크치발생 등의 문제점을 해결함으로써 친환경적이며, 기계적 물성도 향상된 저 중량의 그린타이어에 적용 가능한 촉진제로써의 응용으로 적합하리라 사료된다.

References

- Council, T. B., Duckenfield, K. U., Landa, E. R. and Callender, E., "Tire-wear Particles as a Source of Zinc to the Environment," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(15), 4206-4214(2004).
- Adachi, K. and Tainosho, Y., "Characterization of Heavy Metal Particles Embedded in Tire Dust," *Environ. Int.*, **30**(8), 1009-1017(2004).
- Yang, G. M., "Quality Situation and Countermeasure Research of Rubber Parts for Automobiles," *Rubber Technology*, **9**(2), 96-102(2008).
- Ko, Y. H. and Ko, J. Y., "Research of Eco-friendly Fire," *Rubber Technology*, **10**(2), 108-114(2009).
- Hariharan, C., "Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water by ZnO Nanoparticles: Revisited," *Appl. Catal. A-Gen.*, **304**, 55-61(2006).
- Beganskienė, A., Sirutkaitis, V., Kurtinaitienė, M., Juškėnas, R. and Kareiva, A., "FTIR, TEM and NMR Investigations of Stöber Silica Nanoparticles," *Mater. Sci.*, **10**, 287-290(2004).
- Ranjan, B., Kailasnath, M., Kumar, N., Radhakrishnan, P., Achari, S. and Nampoore, V. P. N., "Influence of Solvent on Size and Properties of ZnO Nanoparticles," *AIP Conf. Proc.*, **1147**(1), 287-296(2009).
- Guo, L., Ji, Y., Xu, H., Wu, Z. and Simon, P., "Synthesis and Evolution of Rod-like Nano-scaled ZnC₂O₄·2H₂O Whiskers to ZnO Nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, **13**(4), 754-757(2003).
- Ketabi, S. A., Kazemi, A. S. and Bagheri-Mohagheghi, M. M., "The Effect of Complexing Agent on the Crystallization of ZnO Nanoparticles," *Am. J. Phys.*, **77**(4), 679-688(2011).
- Saito, N. and Haneda, H., "Hierarchical Structures of ZnO Spherical Particles Synthesized Solvothermally," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**(6), 064707(2011).
- Yu, M., Wang, H., Lin, C.K., Li, G.Z. and Lin, J., "Sol-gel Synthesis and Photoluminescence Properties of Spherical SiO₂@LaPO₄:Ce³⁺/Tb³⁺ Particles with a Core-shell Structure," *Nanotechnology*, **17**(3), 3245(2006).
- Hilonga, A., Kim, J. K., Sarawade, P. B., Quang, D. V., Shao, G. N., Elineema, G. and Kim, H. T., "Two-step Rapid Synthesis of Mesoporous Silica for Green Tire," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(11), 1643-1646(2012).
- Cao, H. L., Qian, X. F., Gong, Q., Du, W. M., Ma, X. D. and Zhu, Z. K., "Shape-and Size-controlled Synthesis of Nanometre

- ZnO from a Simple Solution Route at Room Temperature," *Nanotechnology*, **17**(15), 3632(2006).
14. Serra, J., González, P., Liste, S., Serra, C., Chiussi, S., León, B., Pérez-Amor, M., Ylänen, H. O. and Hupa, M. J., "FTIR and XPS Studies of Bioactive Silica Based Glasses," *Non-Cryst. Solids*, **332**(1), 20-27(2003).
15. Hong, R. Y., Li, J. H., Chen, L. L., Liu, D. Q., Li, H. Z., Zheng, Y. and Ding, J., "Synthesis, Surface Modification and Photocatalytic Property of ZnO Nanoparticles," *Powder Technol.*, **189**(3), 426-432(2009).