



## Synthesis of Mesoporous Hollow Silica Sphere Using Water Glass: Filler for Weight Reduction of Rubber

Hanjun Mun and Jae Young Bae<sup>†</sup>

Department of chemistry, Keimyung University, 1095 Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu 42601, Republic of Korea

(Received October 5, 2020, Revised October 19, 2020, Accepted October 25, 2020)

**Abstract:** In this study, mesoporous hollow silica spheres were synthesized using a polystyrene core and cetyltrimmonium chloride (CTACl) as a pore template, and a low-cost water glass instead of expensive tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a precursor. In addition, the material was synthesized by varying the concentration of polystyrene. Later, the polystyrene core and CTACl were removed by firing in a high-temperature heat-treatment process. The synthesized product was analyzed by various methods, such as scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometry (XRD), and N<sub>2</sub>-sorption analysis. It was confirmed that the hollow silica sphere had a hexagonal structure with a Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific area of 1623 m<sup>2</sup>/g.

**Keywords:** Mesoporous hollow silica sphere, water glass, BET

### Introduction

국제 환경 규제 강화 및 연비 규제 강화에 따른 에너지 자원의 가격 상승으로 인해 고무 및 플라스틱의 신소재 개발, 자동차의 연비 향상 등 환경 규제에 따른 경쟁력 향상을 위한 새로운 기술 개발이 요구되고 있는 추세이다. 최근 기술 개발 동향은 경량화, 고성능/고기능성화로 집결된다. 고무산업에 있어서 자동차 업계에서는 연비 절감을 위한 경량화 연구가 오래전부터 계속 진행되고 있으며, 현재 경량화 기술은 다른 연비 향상 기술 대비 고효율, 저비용으로 고무 산업 기술의 중점이 된다. 고무제품의 경량화 및 고성능/고기능성화를 이루기 위해선 제품에 투입되는 고무의 양을 감소시키거나 제품을 경량화시킬 수 있는 충전재를 첨가하는 방법이 있다.<sup>1</sup> 중공형 실리카 구체(Hollow silica sphere, HSS)는 제품을 경량화시킬 수 있는 충전재에 해당된다.<sup>2-4</sup>

HSS는 속이 빈 중공구조를 가지는 실리카 구체이며, 이는 고무에 들어가는 백색 무기 충전재의 한 종류이다. 고무 복합체에 첨가 시 중공구조를 통해 공간을 비워 중량을 감소시킨다. 하지만 HSS를 포함한 실리카 충전재들은 전구체로서 고가의 실란계 알콕사이드(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 사용하여 경제성이 떨어진다는 단점이 존재한다.

본 연구에서는 전구체로서 kg당 13만원인 고가의 TEOS 대신 kg당 8천원인 저가의 물유리(Sodium silicate solution, WG)를 사용함으로써 경제성을 확보하고자 하였다. 그리고 비표

면적이 클수록 고무와 닿는 면적이 커져 실리카 충전재의 양을 줄일 수 있다는 연구에 착안하여 중공형 실리카 구체에 메조기공 실리카 셸을 씌워 메조기공 중공형 실리카 구체(Mesoporous hollow silica sphere, MHS)를 합성하였다.<sup>5-10</sup>

### Experimental

본 실험에서는 실리카 전구체로서 고가의 실란계 알콕사이드인 TEOS를 대신하여 저가의 물유리를 이용한 메조다공성 중공형 실리카(Mesoporous Hollow Silica, MHS)를 powder형태로 수득하였다. 물을 용매로 폴리스타이렌과 물유리의 적정비율을 찾아 사용하였다.

물유리를 이용한 MHS를 합성하기 위하여 먼저 중공의 틀이 되어줄 구형의 Polystyrene을 합성하였다. 구형의 Polystyrene을 합성하기 위해 전구체로서 스타이렌(Styrene, Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 스타이렌 내부의 억제제를 제거하기 위해서 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide; NaOH, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 2 M의 NaOH 용액을 제조한 다음 스타이렌과 부피 비율을 1:1로 혼합하면 억제제가 분리된다. 증류수에 억제제가 제거된 스타이렌을 부피비로 1:0.03비율로 첨가한 뒤 열 개시제인 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오나미딘) 디하이드로클로라이드 (2,2'-azobis(2-methylpropionamidine)-dihydrochloride; AIBA, Sigma-Aldrich)를 1g 첨가하여 95°C에서 24시간가량 교반시켜 구형의 폴리스타이렌을 합성하였다.

다음으로 증류수에 합성된 폴리스타이렌 용액을 증류수와 부피비율로 1:0.1로 첨가하고 세틸트리메틸암모늄클로라이

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: [jybae@kmu.ac.kr](mailto:jybae@kmu.ac.kr)

드(Cetyltrimethylammonium chloride; CTACl, Sigma-Aldrich)를 증류수와 부피비율로 1:0.04로 첨가하여 준다. 폴리스타리렌과 CTACl이 잘 분산 되도록 20분간 교반시켜준다. 이후 암모늄하이드록사이드(Ammonium hydroxide;  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Daejung)를 넣어 pH를 8~9 범위로 조절하였다. 마지막으로 물유리(Sodium silicate solution; WG, Samchun)를 증류수와 부피비율로 1:0.1 비율로 첨가하여 상온에서 24시간 반응시켜주었다. 합성된 용액을 필터링한 후 세척 및 건조과정을 거쳐 흰색 파우더형태의 물질을 수득하였다. 그 후 코어물질인 폴리스타이렌과 유기물질을 제거하기 위하여 소성과정을 거쳐 최종물질을 수득하였다. 합성한 물질의 구조분석은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM, JSM-IT500, JEOL), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM, JEM2100F, JEOL), X선 회절 분석기(X-ray diffraction; XRD, X'pert PRO MPD, PANalytical), 비표면적 및 기공 분포 분석기( $\text{N}_2$ -sorption, Qudrasorb SI, QUANTACHROME)를 사용하여 분석하였다.

## Results and Discussion

먼저, 스타이렌과 열 개시제인 AIBA를 사용하여 균일한 크기의 구형 폴리스타이렌을 합성한 SEM 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. SEM 분석결과 크기가 약 200 nm의 균일한 구형 폴리스타이렌이 관측되었다.

다음으로 물유리를 전구체로 합성한 MHS의 SEM 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. MHS의 SEM 분석 결과 크기가 약 200 nm의 구형형태와 내부가 비어있는 깨진 구형이 관측되었다.

Figure 3은 MHS의 TEM 분석 결과를 나타낸 것이다. TEM 분석 결과 구형을 이루는 코어-셸 구조가 관측되었고 균일한

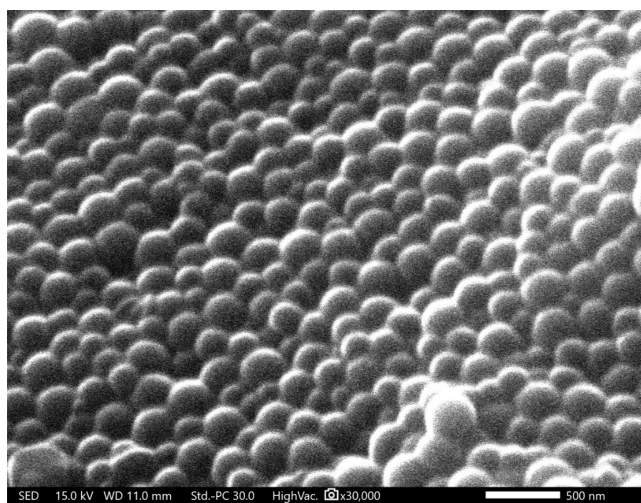


Figure 1. SEM data of Polystyrene.

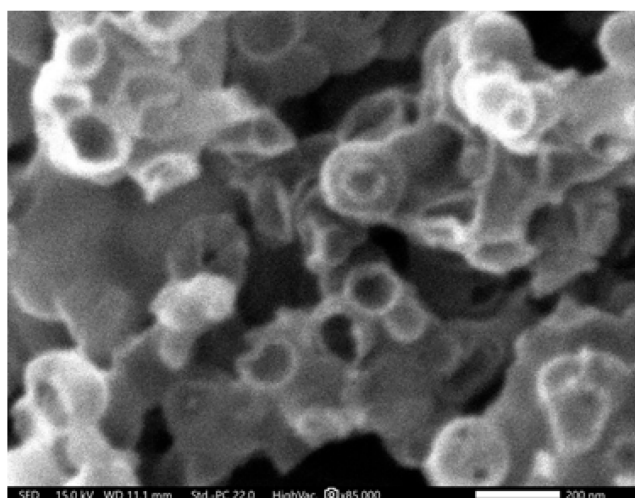
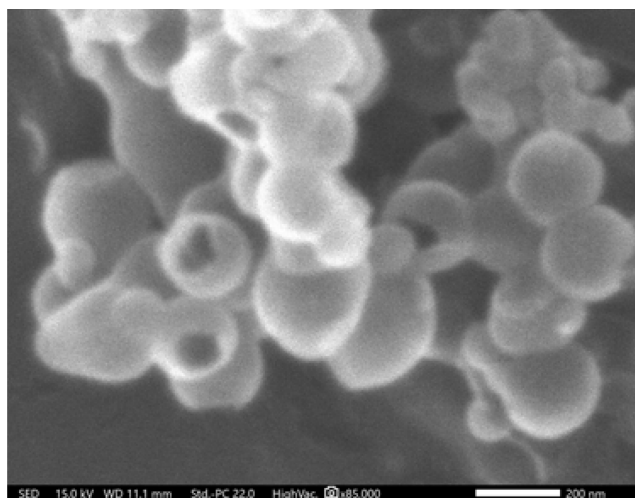


Figure 2. SEM data of Mesoporous hollow silica sphere.

두께로 씌워진 셸 부분이 메조다공성임을 확인하였다. 이를 통하여 중공의 지지체 역할을 하던 구형의 PS가 잘 제거되었음을 알 수 있다. MHS의 SEM 분석과 TEM 분석결과를 종합해 보면 메조다공성 중공형 실리카가 합성되었음을 알 수 있다.

다음으로 MHS의 XRD 분석 결과는 Figure 4에 나타내었다. XRD 분석 결과 메인피크인  $d_{(100)}$ 과  $d_{(110)}$ ,  $d_{(200)}$ 을 확인함으로써 합성된 물질의 셸이 육방구조를 갖고 있는 메조다공성 셸임을 확인하였다.

마지막으로 MHS의  $\text{N}_2$ -sorption 분석 결과는 Figure 5에 나타내었다. 측정된  $\text{N}_2$ -sorption 그래프의 hysteresis roof가 type 4와 유사한 것으로 보아 메조크기의 기공이 존재하는 것을 알 수 있고 기공의 크기는 약 3.8 nm로 측정되었다. 또한 비표면적이  $1623 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 매우 높은 비표면적을 가지고 있는 것을 확인하였다. 이는 합성된 MHS가 고무의 경량화를 위한 충전재로 사용될 때 긍정적인 영향을 미칠 것으로 판단된다.



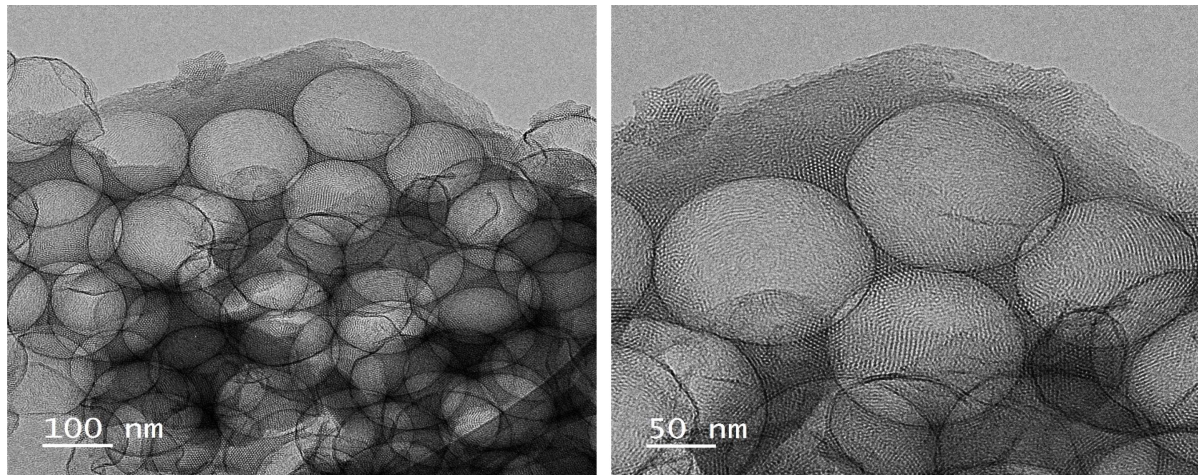


Figure 3. TEM data of Mesoporous hollow silica sphere.

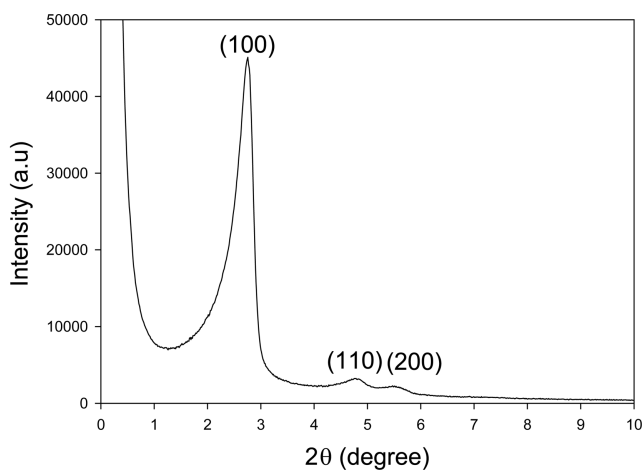


Figure 4. XRD data of Mesoporous hollow silica sphere.

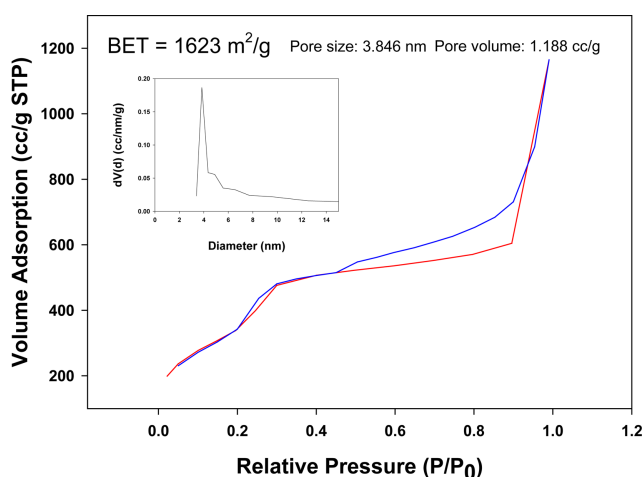


Figure 5. N<sub>2</sub>-sorption data of Mesoporous hollow silica sphere.

## Conclusions

본 연구에서는 실리카 전구체로서 고가의 실란계 알콕사이

드(tetraethyl orthosilicate, TEOS)을 대체하기 위하여 저가의 물유리를 이용하여 Sol-Gel 법을 통하여 메조기공 중공형 실리카 구체(Mesoporous hollow silica sphere, MHS)를 합성하였다. 생성물의 특성분석 결과 폴리스타이렌과 물유리의 농도를 조절하여 코어-셸 구조를 합성 할 수 있었고, 소성과정을 통해 MHS를 합성 할 수 있음을 확인 하였다. N<sub>2</sub>-sorption 분석 결과로 합성된 물질의 비표면적이 1623 m<sup>2</sup>/g로 넓어서 실리카 충전재의 양을 줄일 수 있어 본 기술에 적용하기 적합할 것으로 판단된다.

## References

1. L. D. Keklikian and R. E. Partch, "Microencapsulation of oil droplets by aerosol techniques---I. Metal oxide coatings", *J. Aerosol Sci.*, **19** (1988).
2. Y. S. Nam, J. K. Yu, G. W. Park, H. J. Kim, D. G. Kim, M. G. Kim, and K. Hyun, "Effect of Surface Modification of Hollow Glass Microspheres (HGM) in Rubber Composites", *Polymer(Korea)*, **43**, 567 (2019).
3. K. M. Lee, Y. G. Kim, and M. B. Moon, "New Technology for Light Weight Car Body", *Trans. Mater. Process(Korea)*, **22**, 286 (2013).
4. J. Y. Lee, C. H. Park, and D. S. Kim, "Polymer materials used in shoes", *Polymer Science and Technology(Korea)*, **13**, 447 (2002).
5. C. H. Ji, J. J. Li, C. J. Hou, D. Q. Huo, and L. Zhang, "Mesoporous hollow silica shells modified with functional diamine groups show high-performance absorption capacity and selective colorimetric response to copper ions in aqueous solutions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **240**, 718 (2017).
6. X. M. Guo, X. G. Liu, B. S. Xu, and T. Dou, "Synthesis and characterization of carbon sphere-silica core-shell structure

- and hollow silica spheres”, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **345**, 141 (2009).
7. S. G. Zhang, L. Xu, H. C. Liu, Y. F. Zhao, and Z. M. Liu, “A dual template method for synthesizing hollow silica spheres with mesoporous shells”, *Materials Letters*, **63**, 258 (2009).
  8. M. Yang, G. Wang, and Z. Z. Yang, “Synthesis of hollow spheres with mesoporous silica nanoparticles shell”, *Materials Chemistry and Physics*, **111**, 5 (2008).
  9. C. J. Tsou and C. Y. Mou, “Hollow mesoporous silica nanoparticles with tunable shell thickness and pore size distribution for application as broad-ranging pH nanosensor”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **190**, 181 (2014).
  10. J. W. Kim, J. W. Lee, H. K. Chang, J. W. Choi, and H. D. Jang, “Synthesis of hollow silica particles with tunable size, shell thickness, and morphology”, *Journal of Crystal Growth*, **373**, 128 (2013).