

Nanoclay로 보강된 NR/BR blend의 기계적 물성

김상균, 김상권, 정경훈, 변지영, 김원호*
 부산대학교 화학공학과
 (whkim@pnu.edu*)

Mechanical properties of the nanoclay reinforced NR/BR blend.

Sang kyun Kim, Sang Kwon Kim, Kyung hoon Chung, Ji young Byun and Wonho Kim*
 Department of Chemical Eng. Pusan National University.
 (whkim@pnu.edu*)

서론

최근 나노소재를 이용한 고무재료의 보강에 대한 관심이 높아지고 있으며 그에 따른 연구 또한 활발히 이루어지고 있다. 나노 보강재료는 분자 입자가 미세하여 그 분산에 어려움이 있으나 결합 표면적의 증대로 인해 작은 함량에도 불구하고 matrix와 입자간 interaction이 현저히 증가하여 종래의 보강제에서 보다 좋은 물성을 나타낸다.[1-5] 이러한 나노 보강제의 장점으로서는 열적안정성의 향상, 내용제성의 향상, 난연성의 향상, 가스 차단성의 향상, 인장강도의 향상 및 인열강도의 향상 등이 있으며 이러한 연구들은 현재 다양한 polymer를 대상으로 이루어지고 있다.

MMT의 층 사이에 유기사슬이 도입된 organo-MMT를 사용할 경우 고분자 matrix와의 상용성을 높일 뿐만 아니라 층간 간격을 증가시키고, 유기고분자 내에 분산시 층간 사이로 고분자 사슬이 끼어들게 되고 분산효과를 향상시킬 수 있다. 이러한 층상 구조를 가지는 MMT의 분산은 크게 세 가지로 구분할 수 있다. 먼저, 고분자 사슬이 MMT집합체의 외부에 접촉(unintercalated)하고 다음으로, 단일 고분자 층이 MMT층 내에 삽입(intercalated)되며 마지막으로, 고분자 연속상 내에서 MMT가 완전박리(exfoliated)된 형태로 구분할 수 있다. 이에, 본 연구에서는 흔히 사용되는 NR/BR blend를 base polymer로 정하고 modified clay를 사용함으로써 고무 컴파운드의 기계적 물성 및 내마모성능의 향상을 도모하고자 하였다.

본론

1. 재 료

Base polymer로 사용될 NR과 BR은 SVR-3L과 KBR-01을 각각 사용하였으며 카본블랙은 ISAF(N220)을, Montmorillonite(MMT)는 Southenclay product사의 유기MMT(Cloisite-15A)를 사용하였다.

2. 시편제조

마스터 배치를 제조할 때, Conventional mixing법을 이용할 경우는 base polymer와 filler를 Banbury mixer에서 5분간(60°C) 천연고무와 카본블랙을 혼합한 후, 10 inch two-roll mill에서 5분간(80°C) 혼련을 실시하였다.

Solution mixing법을 이용할 경우 다음과 같이 단계배합을 실시하였다. 먼저 base polymer와 MMT를 각각 toluene에 swelling시키고 이를 24시간 교반시킨 후, 110°C에서 2시간동안 진공상태에서 solvent를 제거한후 10 inch two-roll mill에서 5분간(80°C) 혼련

을 실시하여 마스터 배치를 제조하였다.

충전제 외에 첨가제는 산화아연, 스테아린산, 산화방지제, 황 그리고 가교촉진제 순으로 첨가하여 마스터 배치와 함께 two-roll mill에서 10분간(60~65°C) 최종 혼합공정을 거치면서 혼합의 효율을 극대화하였다.

실험 formulation을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental Formulations (Amount ; phr)

	Conventional mixing			Solution mixing			
	C1	C2	C3	S10	S20	S30	S40
NR	35	35	35	35	35	35	35
BR	65	65	65	65	65	65	65
filler	Carbon Black	Silica	Nanoclay				
	10	10	10	10	20	30	40
SI-69	0	1	0	0	0	0	0
ZnO	4	4	4	4	4	4	4
S/A	1	1	1	1	1	1	1
BHT	1	1	1	1	1	1	1
Oil	5	5	5	5	5	5	5
S	2	2	2	2	2	2	2
DM	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TS	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

3. 시험방법

XRD 분석은 실온에서 $1^\circ/\text{min}$ 의 속도로 2θ 의 범위를 1.5° 부터 10° 까지 측정하였으며 가교된 시편의 $\tan\delta$ 측정은 11Hz의 frequency와 $-100 \sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 실시하였다. ASTM D412에 따라 dumbbell형 시편을 만들어 UTM(Universal Testing Machine, Instron 4485, USA)에서 1000N의 load cell로 500mm/min의 속도를 적용하여 100%, 300%modulus 및 인장강도를 측정하여 기계적 물성을 평가하였으며 trouser tear test를 실시하여 인열에너지를 측정하였다.

결과 및 토론

1. 분산성 평가

Figure 1에 Cloisite-15A와 conventional mixing(c-mixing)법과 solution mixing(s-mixing)법에 의한 BR/Clay의 XRD 회절패턴 및 clay함량에 따른 BR/Clay의 XRD 회절패턴 결과를 나타내었다. c-mixing법(C3)의 경우 층간 거리가 29.17\AA 에서 32.48\AA 으로 약간의 삽입된 형태를 가지며 s-mixing법(S10)의 경우 광범위하게 박리된 상태를 가짐을 알 수 있다. c-mixing법의 경우 cloisite-15A 자체가 가지는 넓은 d-space와 기계적인 shear stress에 의한 삽입이라 볼 수 있으며, 이는 Fornes등에 의해 보고 된 바 있다.[6] Clay 함량에 따른 삽입 및 박리의 정도는 그 함량이 증가할수록 박리형태에서 삽입형태로 변화함을 볼 수 있는데 이는 제한된 polymer solution 내에서의 clay층의 박리의 한계에 기인한다고 보여진다.

2. 동적 점탄성 평가

Figure 2에 carbon black 및 clay compound의 $\tan \delta(a)$ 및 mixing법의 차이에 따른 $\tan \delta(b)$ 를 나타내었다. c-mixing법에 의한 clay compound(C3)의 경우 carbon black compound(C1)에 비해 저온부에서 낮은 $\tan \delta$ 값을 보이며 고온부에서 높은 $\tan \delta$ 값을 보이는데 이는 clay 판상내부에 삽입되어 움직임에 제한을 받는 polymer chain들에 의한 에너지 발산에 기인한다고 보여 진다. $0^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 온도 영역에서의 $\tan \delta$ 값은 일반적으로 wet grip특성을 나타내며 c-mixing에 의한 clay compound의 경우 높은 $\tan \delta$ 값을 가짐으로써 우수한 wet grip 특성을 가질 수 있음을 알 수 있다. c-mixing법과 s-mixing에 의한 $\tan \delta$ 값의 차이를 비교해 보면 c-mixing의 경우 분산의 정도(박리의 정도)가 미미하며 이에 따른 저온부에서 낮고 고온부에서 높은 $\tan \delta$ 값을 볼 수 있었던 반면 s-mixing의 경우 광범위한 박리에 의해 filler간의 network가 약해지고 clay층 사이의 polymer chain들의 유동성의 저해요소가 약화됨에 의해 고온부에서의 낮은 $\tan \delta$ 값을 가진다고 판단되어 진다.

3. 내마모특성 및 기계적 강도 평가

먼저, C3 (c-mixing clay compound)의 경우 carbon black, silica compound(C1,C2)에 비해 전반적으로 아주 낮은 물성을 가짐을 알 수 있다. 이는 c-mixing법에 의한 clay의 분산은 clay aggregate상태에서 이루어지며 이는 낮은 비표면적을 가지며 이로 인해 낮은 기계적 강도를 지닌다고 할 수 있다. 반면, S10(s-mixing clay compound)의 경우 C1, C2에 비해 높은 인장강도를 가진다. 이는 s-mixing법에 의한 XRD pattern에서도 알 수 있듯이 높은 박리의 정도 및 판상형의 clay filler들이 인장방향으로의 배열이 일어나며 이러한 clay 판상의 비등방성 형태 및 높은 분산도로 인해 높은 인장강도를 지니는 것으로 판단된다. s-mixing에 의해 박리 형태의 clay compound를 얻을 수 있으며 이로 인해 인열강도 및 마모속도에서도 C1, C2에 비해 우수한 값을 가짐을 알 수 있다.

s-mixing법에 의한 clay 함량별 실험(S10, S20, S30, S40)의 경우 20phr까지는 어느 정도의 물성 향상을 보이지만 그 이상 첨가될 경우 오히려 물성을 저하 시키는 것을 알 수 있다. 특히 마모속도의 경우 그 편차가 크며 이는 박리되지 못하고 aggregate 상태로 남아 있는 clay들로 인해 찢김이나 뜯김이 심해지기 때문이라고 판단된다. XRD pattern을 볼 때 함량이 증가할수록 clay compound 내부에 존재하는 clay aggregate의 함량 또한 증가할 것으로 예상할 수 있으며 이러한 filler aggregate는 낮은 stress에서는 물성의 향상을 보이지만(C3는 c-mixing법을 사용하여 낮은 인장강도를 가지고 있음에도 C1, C2 대비 우수한 100%, 300% modulus 값을 가진다.) 인장강도 및 마모특성과 같이 높은 stress하에서의 물성에는 오히려 악영향을 미치는 것으로 판단된다.

결론

XRD를 통해 conventional mixing법을 이용할 경우 clay의 박리 또는 삽입정도가 미약함을 확인하였으며 solution mixing법을 이용할 경우 광범위한 박리형태의 clay compound를 얻을 수 있음을 확인하였다. Clay compound는 carbon black, silica compound에 비해 높은 $\tan \delta$ 값을 가지며 이는 clay의 독특한 판상형태에 기인하는 것으로 판단된다. Solution mixing법을 이용할 경우 conventional mixing법에 의해 제조된 clay compound에 비해 우수한 물성을 가짐을 확인할 수 있었으며 이러한 물성 향상 효과는 clay의 박리정도와 밀접한 관계가 있다고 판단되어 진다.

감사의글

이 논문은 2003년도 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었음.

참고문헌(Reference)

1. R.A. Vaia, H.I. shii, E.P. Giannelis, *Chem Mater*, 5, 1694 (1993)
2. Okada, A.Usuki, *Mater Sci Eng C*, 3, 109, (1995)
3. T.E. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, *Chem Mater*, 7, 2144 (1995)
4. P.C. LeBaron, Z. Wang, and T.J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, 15, 11 (1999)
5. E.P. giannelis, *Adv. Mater.* 8, 29 (1996)
6. Fornes, T.D., Yoon, P.J., Paul, D.R. *polymer*, 42, 9929 (2001)

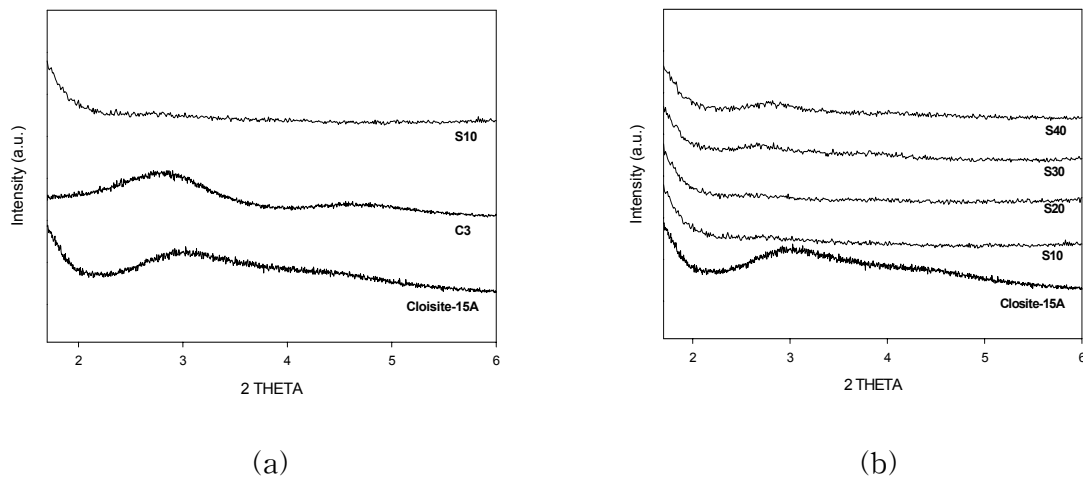


Fig. 1 XRD patterns of Cloisite-15A and clay compounds; (a) cloisite-15A, clay compounds according to the different mixing methods, (b) clay compounds according to the different filler contents

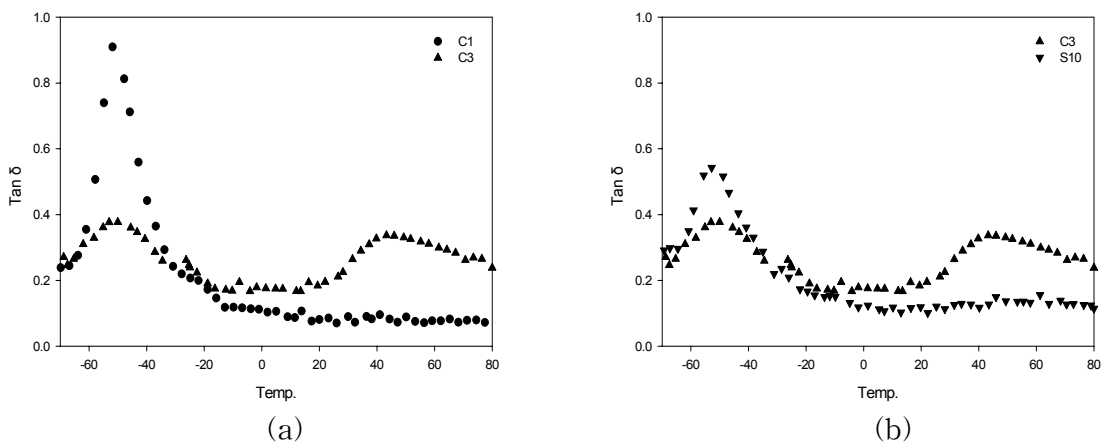


Fig. 2 Tan $\delta(E''/E')$ for experimental compounds; (a) carbon black and clay compounds (c-mixing), (b) clay compounds according to c-mixing and s-mixing compounds