

## NBR-Clay 하이브리드 막의 제조 및 물성

김 영 진 · 남 상 용<sup>†</sup>

경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원  
(2004년 5월 21일 접수, 2004년 6월 16일 채택)

### Preparation and Properties of NBR-Clay Hybrid Membranes

Young Jin Kim and Sang Yong Nam<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Gyeongsang National University, Jinju 660-701 Korea  
(Received May 21, 2004, Accepted June 16, 2004)

**요 약:** 본 연구에서는 NBR과 여러 가지의 유기화물로 처리된 MMT type의 clay를 이용하여 NBR-Clay 하이브리드 막을 용융삽입법으로 제조하였다. Internal mixer를 사용하여 clay를 NBR에 분산시켰으며, 제조된 NBR-Clay 하이브리드에서 clay의 특성피크가 다소 감소하거나 이동하는 XRD 결과로부터 clay의 층간거리가 넓어지는 고분자의 clay 층간삽입을 확인하였다. Clay의 종류에 따라서 제조된 NBR-Clay 하이브리드 막의 가스투과도, 기계적 물성 및 열적 성질을 측정하였다. NBR-Clay 하이브리드 막은 clay 자체의 도입과 층간거리의 확대로 기체분자의 tortuosity를 증가시켜서 가스투과도를 저하시키는 것을 확인하였다.

**Abstract:** NBR-Clay hybrid membranes were prepared by melt intercalation method with internal mixer and two roll mills. MMT was intercalated or exfoliated by the NBR and it was confirmed by X-ray diffraction method. D-spacing of the characteristic peak from MMT plate in WAXD was moved and diminished. Gas permeability, mechanical properties and thermal properties of the NBR-Clay hybrid membranes were investigated. Gas permeability through the NBR-Clay hybrid membranes decreased due to increased tortuosity made by intercalation of clay in NBR.

**Keywords:** NBR-Clay hybrid, gas permeability, intercalation, exfoliation, MMT

### 1. 서 론

고분자-clay 하이브리드에 관한 연구는 일본 Toyota 연구진들에 의해 In-situ 방법으로 나일론 단량체를 실리케이트 층 사이에 삽입시킨 후 층간 중합을 유도하면 층간 거리가 증가하는 박리현상이 가능함을 보고된 이후 이 분야에 대해 매우 활발하게 연구가 진행되고 있다[1-3,7-9]. Clay를 고분자 사이에 나노미터 단위로 미세하게 분산시키는 기술을 이용한 고분자-clay 하이브리드의 개발은 제품의 경량화를 위한 노력과 더불어 이루어져 왔으며, 특히 최근에 급격히 발전하고 있는 나노기술에 힘입어서 나노 하이브리드의 개발 위주로 이루어지고 있다[17].

일반적으로 엔지니어링 플라스틱은 고성능을 지니고 있어서 특수한 용도에 이용이 되고 있으나, 가격적인 측면과 가공적인 측면에서 단점을 가지고 있어서 범용 플라스틱의 고성능화를 위한 연구들이 1980년대 이후로 GE, BASF 등을 위주로 이루어져 왔다. 그 결과 범용플라스틱의 블렌드 기술과 충전제를 이용한 강화플라스틱의 개발이 주로 이루어졌으나, 원하는 물성을 얻기 위해서는 충전제의 사용량이 증가하여 오히려 제품의 경량화를 저해하는 요소가 되기도 하였다. 그러나 최근에 발전하는 나노기술을 고분자 복합체에 적용하는 경우에는 기존의 glass fiber나 bead를 플라스틱에 30% 정도 사용하는 것에 비해서 1/5~1/6 정도만 사용함으로써 원하는 물성을 얻을 수 있어서 제품의 경량화가 매우 용이하며, 강도의 증가가 기이해서 나타나는 신장률의 감소 등의 문제를 극복할 수 있는 장점이 있

<sup>†</sup>주저자(e-mail : walden@gsnu.ac.kr)

**Table 1.** Properties of Various MMT Type Clays

	Organic modifier	Modifier concentration	% moisture	% Weight loss on Ignition	Specific gravity(g/cc)
Closite <sup>®</sup> Na <sup>+</sup>	None	92.6 meq/100 g clay*	< 2%	7%	2.86
Closite <sup>®</sup> 15A	dimethy, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium	125 meq/100 g clay	< 2%	43%	1.66
Closite <sup>®</sup> 20A	methy, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium	95 meq/100 g clay	< 2%	38%	1.77
Closite <sup>®</sup> 30B	dimethy, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium	90 meq/100 g clay	< 2%	30%	1.98

\* cation exchange capacity

어서 고물성을 요구하는 자동차부품을 위주로 개발이 주로 이루어지고 있다. 나노 입자를 함유한 고분자 나노복합체를 제조하는 경우에는 제품의 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 barrier특성[21], 충격강도의 저하 없이 강도나 모듈러스, 강성 등의 기계적 물성의 증가 [4,17-18], 열안정성[19-22], 내용제성, 배리어성, 내연성, 난연성 등이 크게 증가하는 것으로 알려져 있으며 [6,10-16], 특히 필름으로 제조하는 경우에는 투명도가 크게 개선되는 효과를 볼 수 있는 것으로 알려져 있다. 이 특성들을 이용해 기존 고분자가 보이는 여러 취약한 물성을 극복하고, 21세기 산업의 중요한 역할을 담당할 소재로서 기대되고 있다.

고분자-clay를 이용하여 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 배리어 특성을 향상시키는 연구는 미국 코넬 대학의 Giannelis 교수팀에서 중합법에 의하여 clay-poly ( $\epsilon$ -caproactone) 박리형 나노복합재료를 개발하여 수증기의 투과능을 측정하여서 보고하였다. 약 5 vol%의 clay 첨가에 의하여 400% 정도의 수증기 투과억제능 향상 효과를 얻었다. 이는 clay 미네랄의 구조가 aspect ratio 30~1000 정도인 동전 모양의 시트상 구조로 인하여 수증기의 투과경로를 길게 함으로써 분자의 투과도가 낮아지게 되는 것이다[15,21]. 이 특징을 이용하여 고분자 수지에 기체 투과성 및 수분 투과성을 억제하는 기능을 부여할 수 있으므로 식품포장산업의 포장재, 산소 투과 억제용 음료용기, 연료가스의 투과 억제용 음료용기, 연료가스의 투과 억제용 자동차 연료저장 탱크 등에 적합한 PP, PET와 같은 나노 복합재료의 개발에도 많은 관심이 집중되고 있다.

NBR은 acrylonitrile과 butadiene을 저온 유화 중합하여 만든 공중합체로서 내유성과 내약품성이 우수하고, 특히 NBR제품은 물권취성, 배합 분산성 및 압출성 등

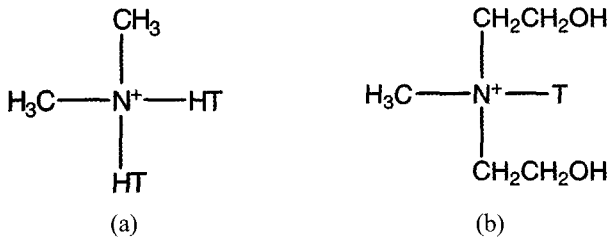
작업성이 양호하고 가황 특성이 적절하여 가공이 용이하기 때문에 NBR은 호스, 가스켓, 씰, 신발, 밑창, 벨트 커버, 케이블 재킷, 오일이 사용되는 제품, 스폰지, 시트 제품 등의 원료로 사용된다. 이러한 탄성체에 clay 나노 입자를 도입할 경우 탄성체의 강도, 강성, 내열성, 및 방염성 등의 물성 향상이 기대되고, 소량첨가에 의해서도 탄성체의 수분 흡수율을 감소시킬 수가 있어 재료의 설계면에서도 매우 유리하다. NBR에 clay를 적용시 기체 투과성 및 수분 투과성을 억제하게 되어 호스, 씰 등의 투과 억제용 제품 등에 응용이 기대된다.

본 연구에서는 NBR의 열적 물성 및 기계적 물성의 변화를 파악하고, 이를 향상시키기 위하여 clay를 첨가하여 NBR-clay 하이브리드 막을 제조하였다. 제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 층간삽입의 정도를 XRD로 확인하였다. 또한 제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 특성을 파악하기 위하여 열적 물성변화, 기계적 물성변화를 측정하였고, 가스투과도를 측정하였다. 이를 기존의 NBR과 비교하여 고찰하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1. 재료

NBR은 KNB0230L (AN35%함량, 금호석유화학)을 사용하였으며, clay는 Southern Clay Product사의 Closite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>, Closite<sup>®</sup> 15A, Closite<sup>®</sup> 20A, Closite<sup>®</sup> 30B를 사용하였으며 물성과 구조를 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 일차 배합제로 산화아연(ZnO), 스테아린 산(Stearic acid), 이차배합제로 황(Sulfur), 가황촉진제(naugex MBT (M) 2-mercaptobenzothiazole)를 사용하였다. 실험에 적용된 충전제 배합량은 일차배합제는 5 phr로, 황 0.5 phr, 가황촉진제 1.5 phr로 사용하였다.



**Fig. 1.** Structure of MMT type clays. (a) Cloisite<sup>®</sup>15A, Cloisite<sup>®</sup>20A, (b) Cloisite<sup>®</sup>30B, where HT is Hydrogenated Tallow (~65%C18; ~30%C16; ~5%C14).

## 2.2. NBR-clay 하이브리드 제조

첫번째 방법으로 NBR과 clay를 internal mixer를 사용하여 5분간(80°C) 혼련시킨 후 일차 배합제인 산화아연과 스테아린 산을 첨가 후 10분간(80°C) 추가 혼련시킨다. 최종 혼합과정으로 이차배합제인 황, 가황촉진제를 첨가하여 10분간 혼련시킨다. 배합되어 나온 혼합물을 150°C에서 15분간 press하여 yield rubber sheets를 제조한다.

두 번째 방법으로 NBR과 clay를 internal mixer를 사용하여 5분간(80°C) 혼련시킨 후 일차 배합제인 산화아연과 스테아린산을 첨가 후 10분간(80°C) 추가 혼련시킨다. 여기서 나온 혼합물을 two-roll mill에서 이차배합제인 황, 가황촉진제를 첨가하여 20분간(70°C) 혼련시키면서 가교를 진행시키고, 전단력을 가해서 하이브리드형성을 촉진시킨다. 배합되어 나온 혼합물을 첫 번째 방법과 동일하게 press하여 yield rubber sheet를 제조한다.

## 2.3. Characterization

NBR에 Clay입자의 분산 상태를 알아보기 위해 XRD (Rigaku Miniflex) 측정을 수행하였다. XRD분석은 실온에서 측정하였으며, scanning rate는 1 °C/min로, scattering angle은  $2\theta=1\sim15^\circ$ 의 영역으로 실험하였다.

제조된 NBR-Clay 하이브리드 막의 열적특성을 알아보기 위해 시차주사 열 분석기(differential scanning calorimetry, DSC TA Instruments Ltd)를 이용하여 측정하였다. N<sub>2</sub> 분위기 하에서 승온 온도 10 °C/min으로 -100°C부터 150까지 온도를 상승시키면서 흡열피크를 측정하였다. 제조한 NBR-clay 하이브리드 막의 내열성을 보기 위하여 열 중량 분석기 TGA(thermogravimetric analyzer)를 사용하여 혼합 공기 분위기 하에서 10 °C/min의 속도로 승온하면서 상온부터 700°C까지의 온도에

따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

가교된 시편의 인장강도 및 모듈러스는 dumbbell형 시편을 만들어 Llodys사의 UTM (Universal Testing Machine)을 사용하여 100 N의 load cell로 500 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다. 경도는 규정 하중 하에서 표면이 규정된 크기의 압침침입(indentor penetration)에 저항하는 정도를 나타내는데 제조된 하이브리드의 경도를 알아보기 위해 경도 시험기를 통해 확인하였다. 밀도는 물질의 단위 부피당 무게로써 보통 단위 세제곱 센티미터당 그램으로 ( $g/cm^3$ )으로 나타낸다. 거의 같은 값을 갖기는 하지만 밀도는 비중을 대신하여 우선적으로 사용되는 표현으로 제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 밀도를 알아보기 위해 밀도구배관을 이용하여 측정하였다. 비중이 알려진 염수용액을 이용하여 부양법을 적용하는 것으로써 이 실험에선 물과 염화브롬을 이용하였다. 시료의 표면에 생기는 기포를 제거하는 것이 매우 중요하다.

## 2.4. 기체투과도 측정

제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 투과특성을 알아보기 위해 가압 기체투과장치를 이용하여 기체투과도를 측정하였다. 투과실험은 실온에서 행하였으며, 질소(N<sub>2</sub>)가스를 이용하여 압력을 3  $kg/cm^2$ 로 유지하며 기체투과도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 토의

고분자-clay 하이브리드 막은 판상 실리케이트를 고분자수지에 박리, 분산시킴으로써 제조할 수 있으며 그 방법을 Fig. 2에 나타내었다. 고분자-clay 하이브리드의 제조방법은 용액법, 중합법, 컴파운딩법 등이 있는데, 본 연구에서는 컴파운딩법으로 용융상태의 고분자쇄를 clay 실리케이트 층 사이에 삽입시키고 이를 기계적 혼합에 의하여 판상 실리케이트를 분산시켰다. 이렇게 분산된 고분자-clay 하이브리드는 크게 삽입형과 박리형으로 나눌수 있고, Fig. 3과 같이 분산된 정도에 따라서 고분자-clay 하이브리드의 종류를 구분할 수 있다. Fig. 3에서 (a)는 판상 실리케이트가 고분자 상에 그대로 삽입된 형태이고, (b)는 판상 실리케이트가 층상 구조를 유지하면서 층간 거리만 증가한 것이다. (c)의 경우는 완전히 분산된 이후 다시 재배열한 것을 나타낸다. (d)는 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분

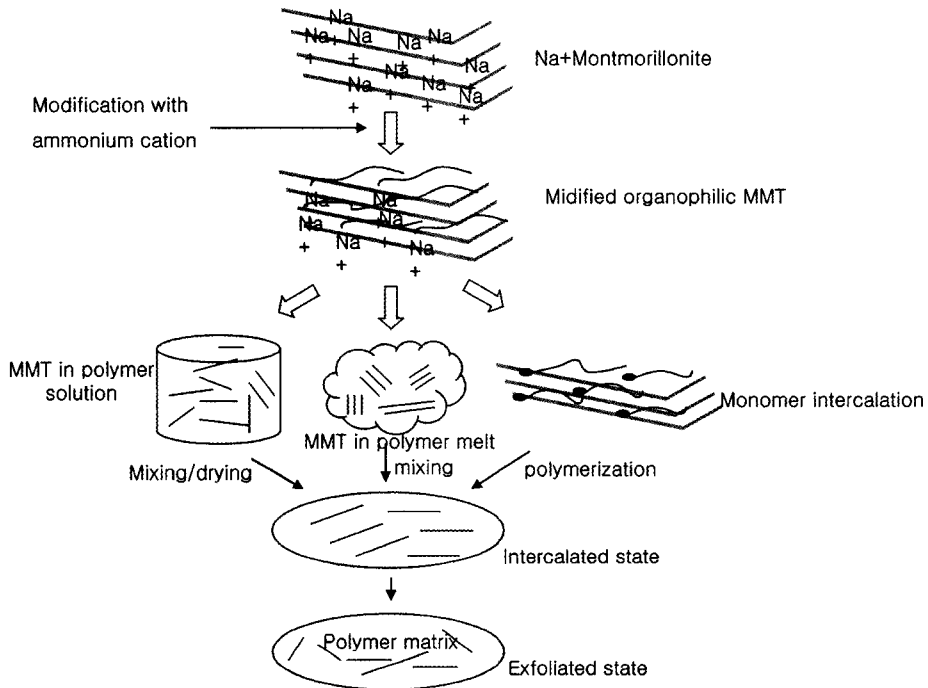


Fig. 2. Intercalation methods of MMT with polymers.

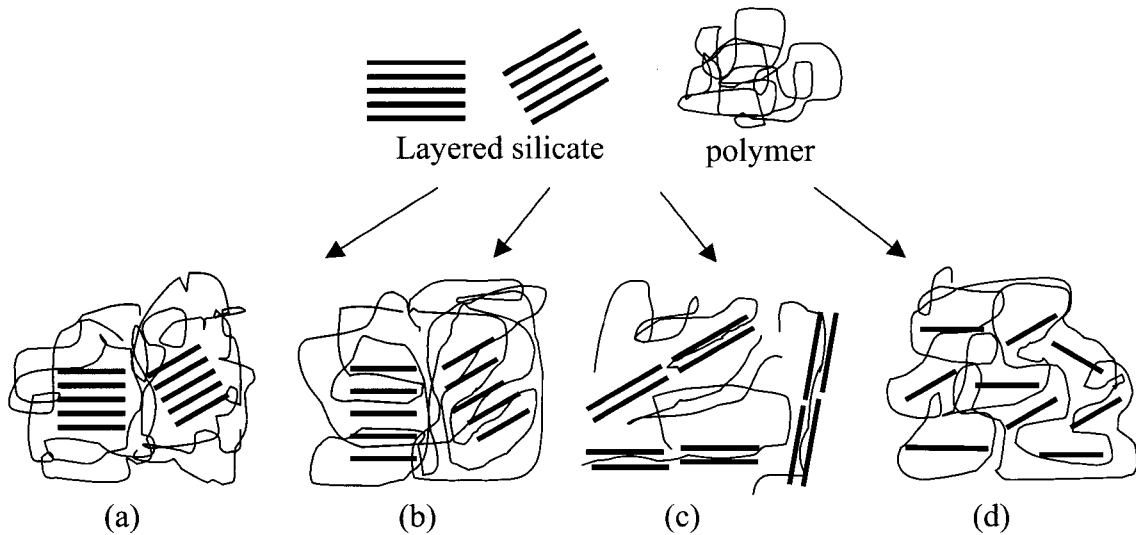


Fig. 3. Schematic illustration of various types of thermodynamically achievable polymer/clay hybrids. (a) phase separated, (b) intercalated, (c) intercalated and flocculated, (d) exfoliated.

자 상에 균일하게 분포되어 XRD 상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 관찰된다.

3.1. XRD pattern

제조된 NBR-clay 하이브리드 막이 박리 또는 분산되

는 정도를 XRD 측정을 통해서 살펴보았다. 고분자가 실리케이트 층간에 삽입되어 층상 구조를 유지하면서 층간 거리를 넓히면 XRD 상에서 원래의 실리케이트 피크가 낮은 각에서 나타난다. 박리형 구조는 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 층간의 층상구조가 파

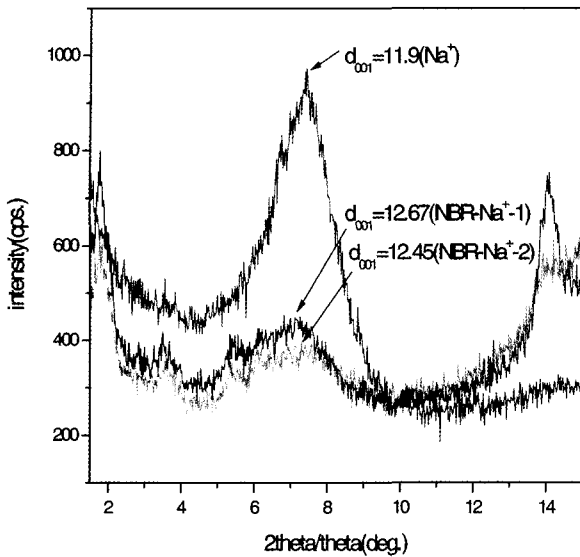


Fig. 4. XRD patterns of NBR-clay (Closite  $\text{Na}^+$ ) hybrid membranes.

피되어 고분자 매트릭스 상에 균일하게 분포하게 되며 XRD 상에는 실리케이트의 피크가 사라지게 되는 것으로 구별할 수 있다. 이 외에 고분자와 실리케이트 간에 혼화성이 좋지 않으면 실리케이트 피크의 이동이 없고 하이브리드 막도 얻을 수 없다. 판상구조의 clay는 기계적 혼합에 의해 초기에는 판상거리가 넓어지는 박리상태가 있게 되는데, 더 많은 기계적 힘을 가하면 각각의 판이 완전히 분리되는 분산 상태에 도달하게 되는데, 이때 실리케이트 고유의 피크는 완전히 사라지게 된다.

Fig. 4에 유기화 처리가 되지 않은 Closite<sup>®</sup>  $\text{Na}^+$  자체와 첫 번째 방법으로 제조한 NBR-clay 하이브리드 막을 NBR- $\text{Na}^+$ -1, 두 번째 방법으로 제조한 것을 NBR- $\text{Na}^+$ -2로 나타내었다(Fig. 4~Fig. 7은 동일한 방법으로 실험하였다). 실리케이트 층간의 간격변화는 Miller 지수 (001) 피크로부터 Bragg식( $d = n\lambda/2\sin\theta$ )을 사용하여 계산하였다. Closite<sup>®</sup>  $\text{Na}^+$ 의 경우 층간 거리가 11.9 Å로 측정되었으며, NBR- $\text{Na}^+$ -1는 12.67 Å, NBR- $\text{Na}^+$ -2은 12.45 Å로 층간거리의 변화가 미세하게 나타났는데, 이는 물리적 힘에 의한 층간 분산 때문인 것으로 보여진다.

Fig. 5는 Fig. 4와 동일한 방법으로 제조한 Closite<sup>®</sup> 15A와 NBR-15A-1, NBR-15A-2에 대한 XRD분석 결과이다. Closite<sup>®</sup> 15A의 층간 거리는 28.6 Å로 측정되었으며, NBR-15A-1는 36.2 Å, NBR-15A-2은 35.3 Å를 나타내었다. 상대적으로 d-spacing이 넓어짐으로써 층간 삽입이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이 결과

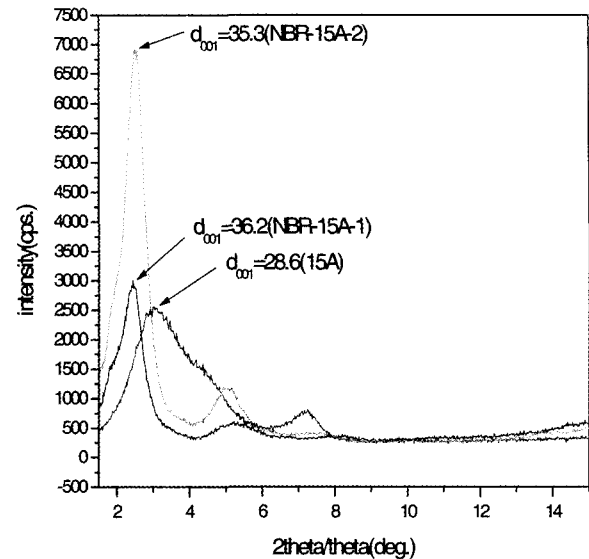


Fig. 5. XRD patterns of NBR-clay (Closite 15A) hybrid membranes.

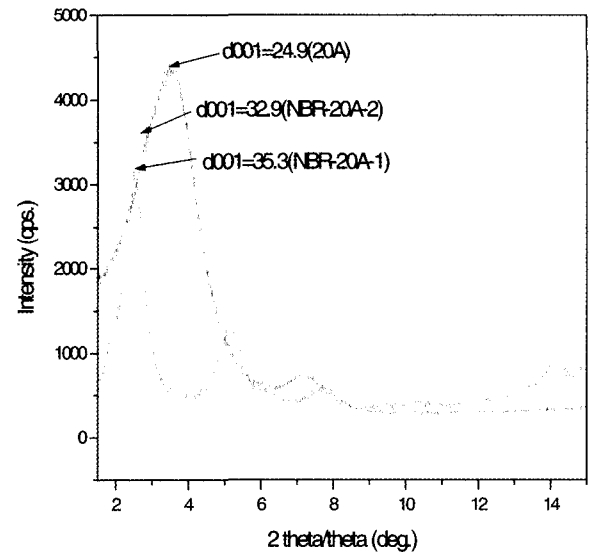


Fig. 6. XRD patterns of NBR-clay (Closite 20A) hybrid membranes.

에서 보듯이 층상 실리케이트 내로 NBR이 삽입되어 층간 거리만 약간 증가하는 박리 상태에 있음을 관찰할 수 있다. Fig. 6에 Closite<sup>®</sup> 15A와 비교해서 유기화물의 농도가 95 meq/100g clay인 Closite<sup>®</sup> 20A와 NBR-20A-1, NBR-20A-2에 대한 XRD분석을 나타내었다. Closite<sup>®</sup> 20A의 층간 거리는 24.9 Å로 측정되었으며, NBR-20A-1는 35.3 Å, NBR-20A-2는 32.9 Å를 나타내었다. 이 경우도 층간 거리만 약간 증가하는 박리 상태에 있음을

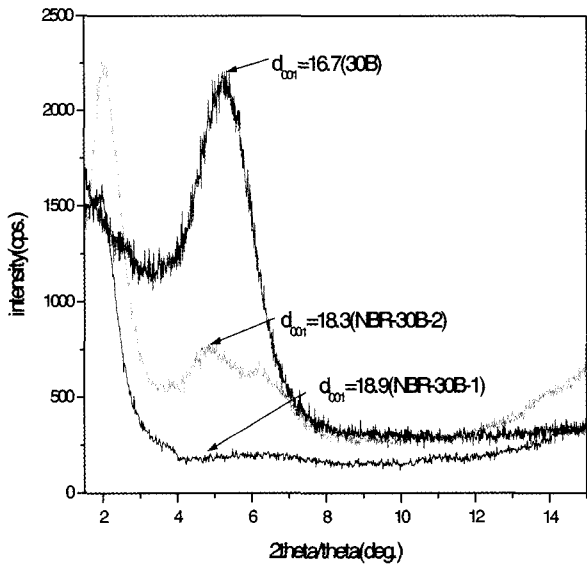


Fig. 7. XRD pattern of NBR-clay (Cloisite 30B) hybrid membranes.

관찰할 수 있다.

Fig. 7의 경우에는 유기화제에 hydroxy기가 포함된 Cloisite<sup>®</sup> 30B를 사용한 NBR-Clay 하이브리드 막에 대한 XRD분석을 볼 수 있다. Cloisite<sup>®</sup> 30B의 경우는 16.7 Å의 층간거리를 나타낸다. NBR-30B-1은 18.9 Å, NBR-30B-2는 18.3 Å를 나타내었다. 이 경우도 앞의 실험결과와 마찬가지로 층간 거리만 약간 증가하는 박리 상태에 있음을 관찰할 수 있다. Fig. 4~Fig. 7에서 결과를 Table 2에서 정리하여 나타내었다. 결과를 보면 첫 번째 방법으로 컴파운딩한 것이 두 번째 방법으로 한 것보다 층간거리가 약간 더 넓은 것으로 나타나 상대적으로 조금 더 효과적이었음을 알 수 있었다. XRD 분석 결과 본 실험에서의 방법으로는 NBR-clay 하이브리드 막에서 MMT(montmorillonite)의 층상구조의 간격을 넓히는 것은 가능한 것으로 보여지나, 층상구조를 좀 더 박리시키기 위해서는 two roll mill에서의 전단력을 증가시키는 것이 필요할 것으로 생각된다. 또한 MMT

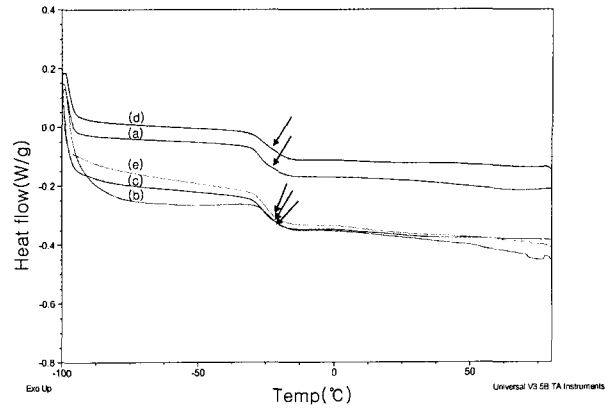


Fig. 8. DSC thermograms of NBR and NBR-clay hybrid membranes. (a) NBR, (b) NBR-Cloisite Na<sup>+</sup>, (c) NBR-Cloisite15A, (d) NBR-Cloisite20A, (e) NBR-Cloisite30B..

의 층상구조를 완전히 박리시키기 위해서는 용액법이나 중합법 등의 방법을 사용하는 것이 바람직하다는 보고도 있다[23].

### 3.2. 열적 특성

Fig. 8과 Table 3에 NBR-clay 하이브리드 막의 DSC thermogram을 나타내었다. DSC thermogram을 보면 NBR-Clay 하이브리드 막은 -26°C 부근에서 명확하게 Tg를 나타내었고, NBR과 비교해 볼 때 거의 유사한 Tg를 나타냄으로써 clay를 첨가하여도 유리전이온도의 변화는 없음을 관찰하였다.

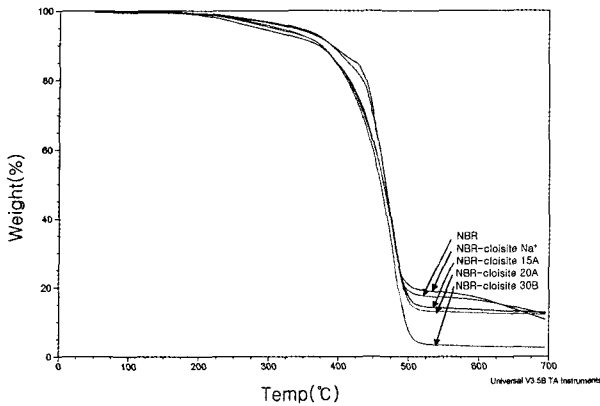
제조된 NBR-Clay 하이브리드 막의 TGA thermogram을 Fig. 9에 나타내었다. 5% 중량감소와 10% 중량감소가 일어나는 온도를 Table 3에 나타내어 내열성을 관찰하였다. 일반적으로 고분자-clay 하이브리드의 경우에 중합법 등으로 완벽한 분산이 이루어지는 경우에는 내열성의 증가가 보고되고 있으나[20], 용융법 등을 이용한 경우에는 내열성이 증가하거나 다소 감소한다고 보고되고 있다[23]. 본 연구에서 제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 경우에 5%, 10% 중량감소 온도가 다소 감소

Table 2. d-spacings of Clays and NBR-clay Hybrid Membranes

	Clay	Hybrid membrane (Method 1)	Hybrid membrane (Method 2)
	Cloisite <sup>®</sup> Na+	11.9(Å)	12.45(Å)
	Cloisite <sup>®</sup> 15A	28.6(Å)	35.3(Å)
	Cloisite <sup>®</sup> 20A	24.9(Å)	32.9(Å)
	Cloisite <sup>®</sup> 30B	16.7(Å)	18.3(Å)

**Table 3.** Thermal Properties of NBR-clay Hybrid Membranes

	NBR	NBR + Cloisite Na <sup>+</sup>	NBR + Cloisite 15A	NBR + Cloisite 20A	NBR + Cloisite30B
Tg(°C)	-27	-26	-27	-27	-26
5% weight loss	347°C	341°C	295°C	319°C	316°C
10% weight loss	392°C	395°C	373°C	377°C	377°C

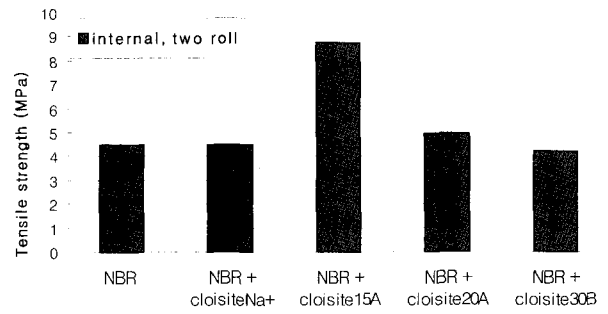


**Fig. 9.** TGA thermograms of NBR and NBR-clay hybrid membranes.

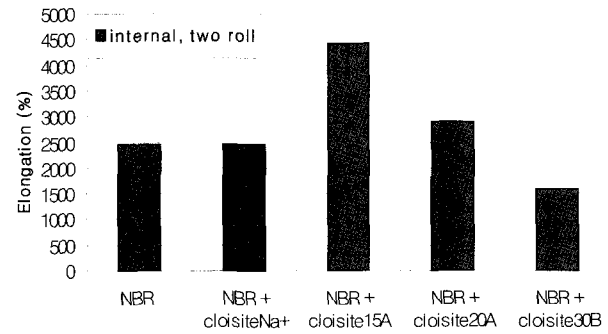
하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 clay의 도입으로 인하여 가교제에 의한 고분자 사슬의 가교가 다소 영향을 받은 것으로 보여진다. Clay의 도입으로 인하여 분산이 완벽하게 이루어지는 경우에는 내열성이 증가한다고 보고되고 있고, 분산성이 떨어지는 경우에는 내열성의 증가가 다소 둔화되거나 오히려 감소하므로[20,23], 용융법을 이용하여 clay를 고분자에 분산시키는 경우에는 internal mixer만을 사용하는 것이 아닌 two roll mixer를 이용하여 강한 전단력을 주어서 완벽하게 층간분산을 이룰 경우에는 내열성의 증가를 기대할 수 있을 것으로 보인다.

3.3. 기계적 물성

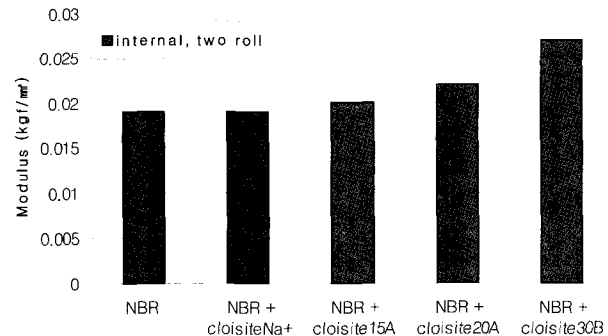
Fig. 10은 제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 인장강도와 모듈러스, 신장율을 나타낸 것이다. 신장율의 경우 NBR에 비해 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 모듈러스와 인장강도의 경우는 어느 정도 증가한 것과 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 제조된 NBR-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 NBR이 삽입되어 층간 거리만 약간 증가하는 박리 상태에 있으므로 모듈러스나 인장강도의 향상이 크지 않고, 오히려 인장강도가 감소하는 경우도 있는 것으로 볼 수 있다. 완전히



(a) Tensile strength



(b) Elongation



(c) Modulus

**Fig. 10.** Mechanical properties of NBR-clay hybrid membranes.

분산되었을 경우 높은 모듈러스와 인장강도의 향상을 가져올 수 있다.

Fig. 11은 제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 경도를 측정하는 것으로서 경도 측정은 인장응력과 같은 강성을

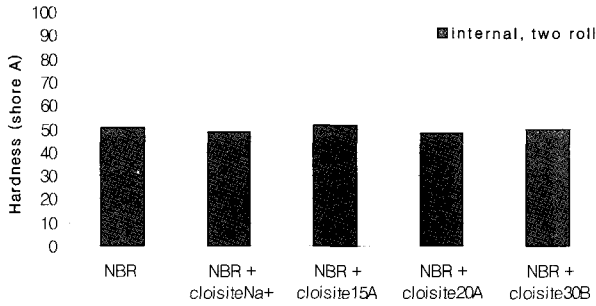


Fig. 11. Hardness for NBR and NBR-clay hybrid membranes.

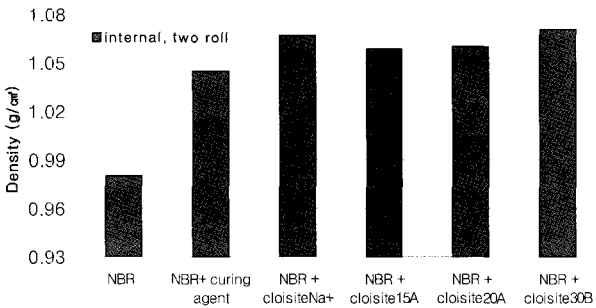


Fig. 12. Density for NBR and NBR-clay hybrid membranes.

측정하는 시험에서 전체 물질의 큰 변형에서 얻어지는 것과 달리 표면의 작은 변형으로부터 얻어진다. 탄성체의 경도와 인장강도 사이에는 급속과 다르게 어떠한 상관관계도 없다. 어떤 탄성체의 인장강도는 경도가 증가할 때 최대치로 증가한 다음 감소할 수도 있으며 컴파운드의 처방에 따라서는 처음부터 감소할 수도 있다. 본 실험의 결과로 NBR-clay 하이브리드 막의 경도는 NBR과 비교하였을 때 shore A가 약 48~50 정도로 거의 비슷하게 나왔다.

제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 밀도측정은 밀도 구배관을 통해 알아보았다. Fig. 12는 제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 밀도를 나타내었고, clay의 밀도는 Table 1에서 확인할 수 있다. NBR에 가교제를 첨가할 경우 NBR의 경우보다 가교에 의해서 밀도가 증가하였음을 보여준다. NBR에 clay를 첨가할 경우 밀도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 제조된 NBR-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 NBR이 삽입되어 free volume의 공간이 줄어들어 NBR과 Clay의 단순한 밀도의 산술평균치보다 감소한 것으로 보인다. Clay의 밀도는 Table 1에서 보는 것과 같이 Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>가 밀도가 가장 높다. 그러나 NBR과 하이브리드할 경우 밀

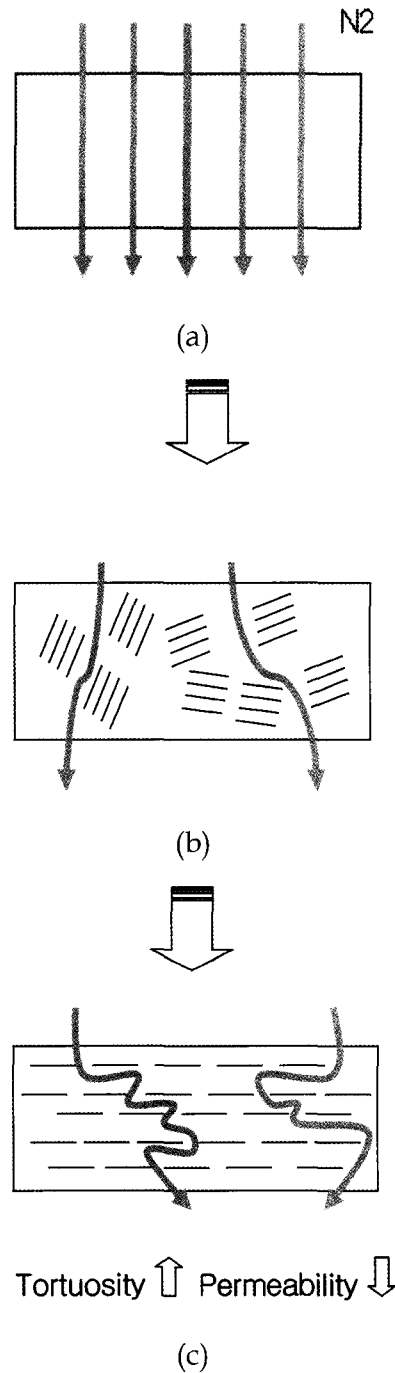


Fig. 13. Formation of tortuous path in NBR-clay hybrid membranes. (a) conventional composites, (b) phase separated polymer-clay hybrid (c) tortuous path in layered silicate in polymer.

도가 다른 유기화 처리를 한 clay만큼 밀도가 증가하지 않는 것이 보여진다. 이는 NBR-clay 하이브리드를 할 경우 유기화 처리를 하지 않아 계면 접착력이 떨어



**Table 4.** Effect of Cloisite Species on Gas Permeability Through NBR-clay Hybrid Membranes ( $N_2$ ,  $3 \text{ kg/cm}^2$ )

	NBR	NBR + Cloisite Na <sup>+</sup>	NBR + Cloisite 15A	NBR + Cloisite 20A	NBR + Cloisite30B
Permeability <sup>a</sup>	106	76	78	65	66

a. Barrer =  $10^{-10} \times \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2\text{cmHg})$ .

저 밀도가 더 이상 높아지지 않는다고 보아진다.

NBR-clay 하이브리드 막의 기계적 물성을 분석한 결과 본 연구에서 제조한 NBR-clay 하이브리드 막은 완전분산 상태라기 보다는 층간 삽입 상태로 존재한다고 보여지며, 완벽한 분산을 위해서는 용해법이나 전단력을 강하게 가하는 방법이 필요할 것으로 사료된다.

### 3.4. 기체투과 특성

Polymer-clay 하이브리드 막의 경우 기체투과 특성의 개념도를 Fig. 13에 나타내었다. (a)는 일반적인 고무상 고분자 필름을 기체가 단순한 확산거동에 의해서 투과하는 것을 보여준다. Polymer-clay 하이브리드 막에서는 (b)의 경우처럼 layered silicated로 인하여 투과경로가 길어지고, 완전 박리가 일어난 (c)의 경우에는 투과경로가 더욱 더 길어짐으로써 투과도가 현저히 낮아지게 된다.

제조된 NBR-clay 하이브리드 막의 기체투과특성을 Table 4에 나타내었다. NBR-clay 하이브리드 막의 질소 투과특성은 NBR과 비교하였을 때 상대적으로 감소하는 것으로 나타났다. 이는 제조된 NBR-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 NBR이 삽입되어 질소의 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 투과도를 감소시키는 것으로 보인다. 이러한 결과로 가스나 유기물의 hose나 개스킷 용도의 NBR에 clay를 분산시키게 되면 우수한 효과를 볼 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 니트릴고무인 NBR과 여러 종류의 clay를 사용하여 NBR-clay 하이브리드 막을 제조하고, clay의 종류와 제조방법에 따른 NBR-clay 하이브리드 막의 형태구조와 열적 물성 및 기계적 특성을 조사하였다. XRD 측정 결과 층상 실리케이트 내로 NBR이 삽입되어 층간 거리가 약간 증가하는 박리 상태에 있음을 관찰할 수 있었다. 또한 기체투과 측정 결과에 의하면 NBR과 비교하였을 때 상대적으로 기체투과도가 감소

하는 것을 보이는데 이는 제조된 NBR-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 NBR이 삽입되어 질소의 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 투과도를 감소시키는 것으로 보인다. 열적특성이나 기계적 물성은 clay의 첨가에 따른 물성의 증가에 큰 변화가 없었다. 이는 층상 실리케이트 내로 NBR이 삽입되어 층간 거리만 약간 증가하는 박리 상태로 물성의 증가에 영향을 주지 못했다고 보아지며 이것이 물성의 증가에 불리하게 작용한 것으로 보이며 컴파운드의 처방에 따라 충분히 향상 시킬 수 있다고 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

1. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
2. M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalatio compounds", *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
3. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
4. H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, "Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites", *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
5. J. W. Gilman and T. Kashiwagi, "Flammability studies of polymer-layered silicate nanocomposites",

- SAMPE Journal*, **33(4)**, 40 (1997).
6. A. Oakda and A. Usuki, "The chemistry of polymer-clay hybrids", *Mater. Sci. Eng.*, **C3**, 109 (1995).
  7. X. Kornmann, H. Linderg, and L. A. Berglurd, "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure", *Polymer*, **42**, 1303 (2001).
  8. Z. Wang and T. J. Pinnavia, "Hybrid organice-inorganic nanocomposites: Exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer", *Chem. Mater.*, **10**, 1820 (1998).
  9. M. W. Cho and Y. W. Chang, "Synthesis and physical properties of polyurethane/clay nanocomposite", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 517 (2000).
  10. T. Lan, P. D. Kavirata, and T. J. Pinnavia, "Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 2114 (1995).
  11. R. Krishanmoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, "Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites", *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
  12. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawies, L. G. Seanlon, and E. P. Giannelis, "New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates", *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995).
  13. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, "Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).
  14. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, "The preparation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/montmorillonite nanocomposite by mechanical mixing", *Polymer(Korea)*, **23**, 724 (1999).
  15. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, "Synthesis and barrier properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1994).
  16. M. Holmes, "Nanocomposites: the latest developments", *Plastics Additives & Compounding*, July/August, 36 (2000).
  17. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Oakda, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of nylon6-clay hybrid.", *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
  18. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, and P. Dubois, "Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers", *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 643 (2001).
  19. J. G. Doh and I. Cho, "Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid", *Polym. Bull.*, **41**, 511 (1998).
  20. J. Zhu and C. A. Wilkie, "Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites", *Polym. Int.*, **49**, 1158 (2000).
  21. K. Yano, A. Usuki, A. Oakda, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
  22. J. Wang, J. Du, J. Zhu, and C. A. Wilkie, "An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 249 (2002).
  23. Y. H. Lee, S. K. Hong, K. S. Yoon, I. S. Choi, S. G. Lee, J. H. Lee, and K. Y. Choi, "Intercalation of polycarbonate/montmorillonite nanocomposites", *Polymer(Korea)*, **25**, 818 (2001).