

카본 블랙/유기화 클레이로 보강된 SBR 나노 복합재료: 모폴로지와 기계적 물성

강 병 석 · 김 원 호[†]

부산대학교 화학공학과

(2006년 12월 6일 접수, 2007년 1월 18일 수정 및 채택)

Properties of SBR Nanocomposites Reinforced with Organoclay/Carbon Black Dual Phase Fillers

B. S. Kang and W. Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received December 6, 2006, Revised & Accepted January 18, 2007)

요 약 : 본 연구에서는 카본블랙과 유기화 클레이(C18-MMT) 로 보강된 SBR 나노 복합재료를 라텍스법(latex method)으로 제조하였다. 필러의 함량은 50 phr로 고정하였으며, 카본 블랙/C18-MMT의 함량비를 50/0, 49/1, 48/2, 47/3, 45/5, 44/6, 40/10 phr로 정하고 함량비에 따른 가황 특성 및 기계적 물성을 비교하였다. 각 컴파운드의 가황 특성 및 기계적 물성을 비교 평가한 결과 carbon black(49phr)/C18-MMT(1phr) 컴파운드가 ODR에서 가장 높은 최대 토크 값을 나타내었으며, 높은 인장 강도 및 모듈러스, 인열 에너지를 나타내었다. 이러한 기계적 물성 증가는 클레이의 박리 정도 및 분산도의 향상으로 인한 C18-MMT의 우수한 보강 효과 때문이라고 판단된다.

ABSTRACT : In this study, SBR (Styrene-butadiene rubber: solid content: 25 wt%) nanocomposites reinforced with carbon/organoclay(C18-MMT) were manufactured by a latex method. The SBR nanocomposites was made with the dual phase fillers. The mixing ratios, i.e. carbon black/C18-MMT, were 50/0, 49/1, 48/2, 47/3, 45/5, 44/6, 40/10. Total filler content of compounds was restricted to 50 phr. Cure characteristics and mechanical properties of SBR nanocomposites with carbon black and C18-MMT were evaluated. The SBR nanocomposites containing 49/1 ratio of carbon black/C18-MMT showed good dispersity and excellent values of ODR torque, tensile strength, modulus and tear energy. It was found that the improvement of the mechanical properties was mainly due to the reinforcing effect, i.e., the improvement of dispersion of silicates in the rubber matrix.

Keywords : organoclay, SBR latex, nanocomposites, reinforcing effect

I. 서 론

일반적으로 고무 배합물에 사용되는 보강제로는 카본 블랙과 실리카가 가장 많이 사용되고 있다.

이 외에도 높은 보강을 필요로 하지 않는 고무 배합물의 경우, 실리케이트, 점토, 탄산칼슘 등을 많이 사용해 오고 있다. 고무 배합물의 보강제로 가장 많이 쓰이는 카본 블랙의 입자 크기 및 구조에 따른 연구나 실리카와 고무 기질 사이의 상호 작용을 향상시키기 위한 커플링제의 적용과 같은 기

[†]대표저자(e-mail : whkim@pnu.edu)

술에서 알 수 있듯이 기질과 보강제간의 계면은 보강제의 보강 정도에 지대한 영향을 미침을 알 수 있다. 최근에는 카본 블랙이나 실리카를 사용하지 않고 나노 소재를 이용한 보강에 대한 관심이 높아지고 있으며, 그에 따른 연구가 활발히 이루어지고 있다.

고분자 나노 복합재료는 유기물인 고분자에 무기 충전제가 나노 크기로 분산 혼합된 복합재료를 말한다. 이때 나노 크기로 분산된 무기충전제의 형상은 입자형, 섬유형, 혹은 판상형 등으로 나눌 수 있다. 고분자 나노 복합재료에 관한 연구나 상업화에서 높은 aspect ratio를 갖는 층상 실리 케이트 구조의 점토광물(clay)이 주로 사용되고 있는데, 이러한 클레이는 각각의 층으로 박리되면 한 층의 두께가 1 nm, 길이가 100~1000 nm로써 형상계수 값이 100이상인 판상 구조로 매우 큰 비표면적과 배향(orientation)을 가진다. 이러한 특성으로 인하여 내용제성의 향상, 가스차단성의 향상, 인장 강도 및 인열 에너지의 향상 등을 나타낼 수 있으며 이에 관한 연구들은 현재 다양한 고분자를 대상으로 이루어지고 있다.¹⁶

이상적인 고분자 클레이 나노 복합재료는 고분자 기질 내에 클레이의 실리케이트 층이 완전히 박리되어 단일층으로 분산되어 있는 박리형(exfoliated structure)이다. 하지만, 실리케이트 층 사이에 고분자가 단순히 삽입 침투되어 있는 삽입형(intercalated structure)도 나노 복합재료의 한 형태로 언급된다.

몬모릴로나이트 (Montmorillonite; MMT)는 친수성을 나타내어 소수성을 나타내는 고분자 내에 분산시킬 경우 MMT가 뭉쳐진 복합체를 형성하게 된다.⁷ 고분자 나노 복합체에서는 MMT의 층 사이에 존재하는 양이온을 적절한 유기염으로 이온교환 시켜 MMT의 층 사이에 유기 사슬을 삽입한 organo-MMT를 사용하게 된다. Organo-MMT를 사용할 경우 고분자 기질과의 상용성이 개선될 뿐만 아니라 층간 간격이 증가되고, 실리케이트 층 사이로 고분자 사슬이 끼어들 수 있어 분산 효과를 향상시킬 수 있다. 이러한 층상 구조를 가지는 MMT의 분산은 크게 세 가지 상태로 구분할 수 있다.

먼저, 고분자 사슬이 MMT 집합체의 외부에 접촉하고 있는 상태, 단일 고분자 층이 MMT 층 내에 삽입되어 있는 상태, MMT 집합체의 각 층이 고분자 연속상 내에서 판상으로 박리된 상태이다.

클레이를 이용하여 나노 복합재료를 제조하는 방법으로는 용액법,⁸ 중합법,⁹ 컴파운딩법,¹⁰ 라텍스법¹¹ 등이 주로 이용되어 왔으며, 라텍스법을 제외한 이들 방법들은 저 분자량의 유기화제를 실리케이트 층상 구조에 삽입시킨 유기화 클레이를 사용하고 있다. 컴파운딩 법, 즉 용융 혼합법은 유기화 클레이를 높은 전단력이 가해질 수 있는 혼합기를 이용하여 직접 용융상태의 고분자 수지에 혼합하는 것으로 기존의 고분자 컴파운드 제조법과 동일하고 용매를 사용하지 않아 환경 친화적인 제조방법이라는 면에서 가장 바람직하지만 고점도의 용융 상태인 고분자를 클레이 층 사이에 삽입시키기 가 매우 어렵다는 단점을 지니고 있다. 반면 라텍스법은 Na-MMT/alkyl amine/ HCl 의 혼합에 의한 현탁 용액을 수용액상인 고무 라텍스와 강하게 교반시키고, 묽은 염산 용액을 사용하여 순간적으로 응고시켜 나노 복합체를 제조하는 방법이다. 이 방법은, 라텍스 상태로 공급 되는 고무를 바로 이용할 수 있어 분산도 향상이 가능하며, 수용액을 사용하기 때문에 유기 용매에 의한 환경문제나 원가 상승 등의 문제가 발생하지 않는 장점을 가지고 있다.

카본 블랙으로만 충전된 배합 고무보다, 카본 블랙과 유기화 클레이를 dual filler로 사용하여 고무를 배합한 경우, 가교 밀도와 모듈러스가 높아짐으로 인하여 기계적 물성이 향상된다는 연구 결과가 보고되었다.^{12,13} 이에 본 연구에서는 라텍스법(latex method)¹⁴을 이용하여 카본블랙 50 phr을 기준으로 함량의 일부를 octadecylamine으로 유기화 한 MMT(C18-MMT)로 1, 2, 3, 5, 6, 10 phr로 대체하여 SBR 나노 복합재료를 제조하고, 이에 따른 가황 특성 및 가교 밀도, 기계적 물성에 관하여 연구하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 실험에서는 SBR 라텍스 1502 (금호석유화학 주, 고형분 25 wt%)를 사용하였으며 카본블랙은 HAF(N330), 유기화제는 97% octadecylamine을 사용하였다. 클레이의 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity (CEC) value)이 100 meq/100 g인 경우, 유기화제의 알킬기의 탄소 수 12까지는 층간 거리가 증가하지만, 탄소 수 13~18개에서는 층간 거리 증가 폭이 크게 변하지 않는다.¹⁵ 하지만, 탄소 수가 증가할수록 고무의 물성이 증가하게 되는데,¹⁶ 본 연구에서는 Na-MMT를 유기화시키기 위한, 유기화제로 탄소 수가 18개인 octadecyl amine을 사용하였다.

산화아연(ZnO), 스테아린산, 황 등은 일반 고무 용을 사용하였으며, 가황 촉진제로는 N-t-butylbenzothiazole-2-sulfenamide (TBBS)를 사용하였다.

2. 시편 제조

2.1 C18-MMT 현탁 용액

Na-MMT (Na⁺-montmorillonite) 12 g을 80 °C, 500 ml 증류수에 24시간 팽윤 (swelling)시킨다. 그리고 octadecylamine 2 g과 HCl 1.5 ml을 50 °C, 200 ml의 에탄올에 섞고 90분 동안 교반시켜 octadecylammonium chloride를 얻고, 이를 팽윤된 Na-MMT 현탁액 500 ml에 첨가하여, 12시간 동안 강하게 교반시킨다. 교반이 끝난 후, 용액 속에 남아 있는 염소 이온을 제거하기 위해 증류수로 3~4회 정도 세척하였다.

2.2 라텍스 응고

SBR 고형분 100 g을 얻기 위하여, 라텍스 420 g에 C18-MMT suspension 200 ml을 첨가하여, 60 °C에서 400 rpm으로 3시간 동안 교반시킨 후, 묽은 염산을 넣고 응고시켜 SBR/C18-MMT 컴파운드를 얻는다. 이는 원래 라텍스 콜로이드 입자에 붙어 있는 유화제의 Na⁺과 Cl⁻이 반응하여 NaCl 염을 형성하고 나머지는 RSO₃H로 되는데, 이에 유화제를 잃은 라텍스 콜로이드 입자들이 서로 뭉치게 되어 응고가 일어나게 된다. 이렇게, 응고된 SBR 라텍스/C18-MMT를 pH 값이 약 7이 될 때까지 세척하고, 70 °C 오븐에서 24시간 건조시켰다.

2.3 SBR 나노 복합재료 제조

충전제로 카본 블랙만을 사용할 경우, 분산성을 고려해 banbury mixer에서 10분간 (80 °C) SBR과 카본 블랙을 혼합한 후 마스터 배치를 제조하였다.

카본 블랙/C18-MMT를 혼합 사용할 경우에는 다음과 같은 단계 배합을 실시하였다. 먼저 분산성을 고려해 two-roll mill에 SBR/C18-MMT 컴파운드를 5분간 (80 °C), 혼합하여 마스터 배치를 제조하였다. 제조된 마스터 배치를 banbury mixer에서 카본 블랙과 함께 10분간(80 °C) 혼련시켜 최종 마스터 배치를 제조하였다.

Two-roll mill에서 10분간(80 °C) 충전제 외에 1차 첨가제인 산화아연(ZnO; 3 phr), stearic acid (S/A: 1 phr), 산화방지제 (BHT: 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol; 1phr)의 순서로 마스터 배치에 첨가하였다.

2차 첨가제로는 가교제인 황(S; 1.75 phr)과 benzothiazole계 촉진제 (TBBS; N-t-butyl benzothiazole-2-sulfenamide)를 첨가하여, 마스터 배치와 함께 혼합하였다. 상술한 바에 따른 실험 배합표를 Table 1에 나타내었다.

배합표에서 첫 번째 기호(symbol)인 L은 라텍스 법에 의한 나노 복합 재료를 의미하며, 두 번째와

Table 1. Experimental Formulations for SBR/Carbon Black and C18-MMT Compounds (Amount; phr)

	Latex method						
	0	L491	L482	L473	L455	L446	L4010
SBR latex	1502 (solid content 25%)						
C18-MMT	0	1.25	2.5	3.75	6.25	7.5	12
carbon black (N330)	50	49	48	47	45	44	40
ZnO	3						
Stearic acid	1						
Antioxidant (BHT)	1						
Sulfur	1.75						
Accelerator (TBBS)	1						

세 번째의 두 자리 숫자는 카본 블랙의 함량을 의미하며, 마지막 한 자리 숫자는 C18-MMT의 함량을 의미한다. 실험에 사용된 C18-MMT의 함량은 실제 충전제의 함량에 따라 조정하였으며, roll의 발열에 의해 스코오치(scorch)가 발생하는 것을 방지하기 위해 황 및 가교 촉진제는 첨가 후 3분 내에 혼합을 완료하였다. 제조된 고무 배합물을 160 °C에서 유압 고온 프레스를 이용하여 적정 가황 시간(t_{90}) 동안 가압하여 가황물을 제조하였다.

3. 시험 방법

3.1 분산성 측정 (TEM)

고무 기질 내에서의 카본 블랙/C18-MMT 분산 상태를 살펴보기 위하여 샘플을 70 nm 두께까지 액체 질소 분위기에서 microtoming한 후 TEM (Transmission Electron Microscope: Philips사, CM 200) 분석을 실시하였다. 이 때 120 kV의 가속전압과 액체질소를 사용하여 열화를 방지하면서 카본 블랙/C18-MMT의 분산상태를 관찰하였다.

3.2 가황 특성 평가

Two-roll mill에서 제조된 고무 배합물을 curemeter (MYUNG-JI Tech.ODR 2000)에서 진동 각도 1°, 온도 160 °C에서 미 가황 고무 시편의 토크 값을 30분간 측정하여 적정 가황 시간(t_{90})을 결정하였다.

3.3 가교 밀도 측정

고무의 물리적 성질과 안정성은 가황된 고무의 가교 결합 형태 및 가교 밀도에 크게 의존하게 된다. 배합고무의 인장 강도나 모듈러스와 같은 물리적 성질은 일반적으로 가교 밀도가 높으면 증가하는 것으로 알려져 있다. 가교밀도의 측정은 인장실험 데이터를 이용한 Mooney-Rivlin 식이나 팽윤실험 데이터를 이용한 Flory-Rehner 식에 의해 정량적으로 계산할 수 있다. 카본 블랙이 충전제로 투입된 경우에도 가교 밀도를 측정할 수 있는 Flory-Rehner 식을 사용하였다.¹⁷

$$\nu = - [\ln(1-V_1) + V_1 + X V_1^2] / 2\rho_r V_0 (V_1^{1/3} - V_1/2) \quad (1)$$

ν = Crosslink density (mol/g).

V_1 = the volume fraction of rubber.

V_0 = the molar volume of solvent.

ρ_r = the density of the rubber sample (g/ml).

X = the polymer-solvent interaction parameter.
(toluene: 0.39)

팽윤된 시편에서 가교된 고무의 부피 분율은 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$V_1 = [(W_D - W_f) / \rho_r] / [(W_D - W_f) / \rho_r + (W_s - W_D) / \rho_s] \quad (2)$$

W_D : 팽윤 후 건조된 시편의 질량 (g).

W_f : 시편에서의 필러의 질량 (g).

W_s : 팽윤된 시편의 질량 (g).

ρ_s : 용매의 밀도(g/cm^3). (toluene: 0.87 g/cm^3)

시편을 정사각형으로 1 g을 평량 하여 마개 달린 유리관에 넣고 toluene을 15 ml 가한 후 실온(30 °C)에서 72시간 방치한 뒤 팽윤된 시편의 무게(W_s)를 측정하고 acetone으로 세척한 후 다시 실온에서 건조시킨다. 건조가 끝난 후, 시편의 무게(W_D)를 측정하고, 팽윤 실험 데이터를 Flory-Rehner 식에 대입하여, SBR 나노 복합체의 가교 밀도를 구하였다.

3.4 모듈러스 및 인장 강도 측정

ASTM D412에 따라 dumbell형 시편을 제조한 후, UTM (Universal Testing Machine, Instron 4485, USA)에서 1000 N의 load cell로 500 mm/min의 속도를 적용하여, 파단 시 인장강도(σ_b), 100%와 300% 모듈러스 (E_{100} , E_{300}) 및 파단 신율(ϵ_b)을 측정하여 기계적 물성을 평가하였다.

3.5 인열 강도 측정

ASTM D624의 die C에 의해 제조된 시편을 UTM을 이용하여 500 mm/min의 속도로 max load(F) 값을 측정한 후, 시편의 두께(d)로 나눈 값을 인열 에너지 $G_r = F/d$ 로 구하였다.

III. 결과 및 고찰

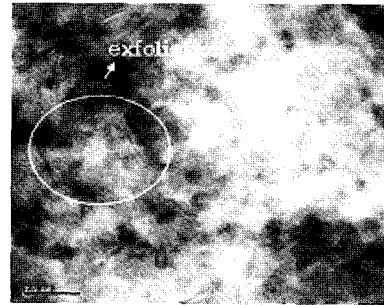
1. C18-MMT 분산성 측정

실험에 적용한 시편은 SBR 라텍스 1502 (금호석유화학㈜, 고형분 25 wt%) 100 phr에 카본 블랙과 C18-MMT를 50 phr, 여기에 1차 첨가제인 산화아연(ZnO; 3 phr), 스테아린산(1 phr), 산화방지제(BHT; 1 phr), 황(S; 1.75 phr), 가교 촉진제 (TBBS; 1 phr)을 투입하여 SBR 나노 복합재료를 제조하였다.

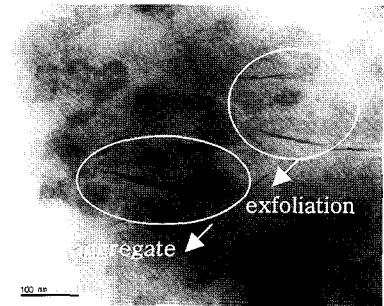
유기화 클레이를 고무의 충전제로 사용할 경우 실리카와 같이 고무 기질 내에서의 분산성이 좋지 않은 단점을 지니고 있다. 이러한, 클레이의 분산을 극대화 시키기 위해 본 연구에서는 라텍스 법을 사용하여 SBR/C18-MMT 마스터 배치를 제조하였으며, 실리카와 카본 블랙을 배합 할 경우 가장 많이 사용되는 단계 배합을 이용하여 시편을 제조하였다.

카본 블랙/유기화 클레이의 단계 배합은 다음과 같은 순서로 실시하였다. 먼저, 응고된 SBR/C18-MMT 컴파운드를 two-roll mill (rotor speed ratio; 1:1.4)에서 5분간(80 °C) 혼련시켜 마스터 배치를 제조한 후에 이를 다시 banbury mixer 에서 마스터 배치와 카본 블랙을 10분간(80 °C) 혼련시켜 최종 마스터 배치를 제조하였다. 시편을 제조 후, 고무 기질 내에서의 C18-MMT/카본 블랙 분산도를 확인하기 위하여, 카본 블랙 50 phr 컴파운드 대비 인장 강도 및 인장 탄성을 (100%, 300%)에서 가장 우수한 물성을 나타냈던 SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드와 SBR/carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드의 TEM micrograph와 카본 블랙 50 phr 컴파운드 대비 기계적 물성이 가장 낮았던 SBR/carbon black(40 phr)/C18-MMT(10 phr) 컴파운드의 TEM micrograph를 Figure 1에 나타내었다.

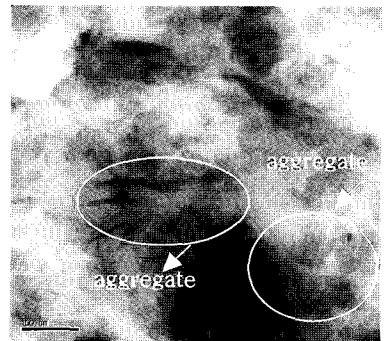
SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드의 고무 기질 내에서의 C18-MMT 분산도를 살펴 보면 삽입된 형태나 뭉침 현상을 나타내는 클레이가 없고, 2~4층의 실리케이트 형태로 고무 기질에 박리된 것을 확인할 수 있었다. SBR/carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드의 경우에



(a)



(b)



(c)

Figure 1. TEM images of SBR/carbon black and C18-MMT nanocomposites: a) carbon black (49phr) & C18-MMT (1phr), b) carbon black (48phr) & C18-MMT (2phr), and c) carbon black (40phr) & C18-MMT (10phr).

는 SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드와 클레이 분산도를 비교해 볼 때 대부분의 클레이는 고무 기질 내에 2~4층의 실리케이트 형태로 박리되어 있었지만 약간의 뭉침 형태를 가지는 C18-MMT도 존재하고 있음을 확인할 수 있

었다.

앞의 두 컴파운드와 달리 SBR/carbon black(40 phr)/C18-MMT(10 phr) 컴파운드의 경우, 고무 기질 내에 C18-MMT가 분산되지 못하고 뭉침 현상을 가지는 클레이들이 많이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 클레이의 함량이 증가할수록 고무 기질 내에 잘 분산되지 못하고 뭉침 현상을 가지는 클레이들이 많이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 친수성을 나타내는 클레이의 함량이 증가할수록 친유성을 띄는 base 고무에서의 분산도가 나쁘다는 것을 확인할 수 있었다.

2. SBR 나노 복합재료의 가황 특성

카본 블랙/C18-MMT의 함량비에 따른 SBR 나노 복합체에 대해 ODR로 측정된 가황 특성을 Table 2에 나타내었다. 또한, 실험 formulation의 가황 곡선을 Figure 2에 나타내었다.

스코치 시간 및 최적 가황 시간은 SBR/carbon black(50 phr) 컴파운드에 비하여 C18-MMT를 투입한 경우의 컴파운드에서 빠르게 나타나고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 클레이의 유기화제에 존재하는 amine groups의 영향으로 인하여 스코치 시간 및 최적 가황 시간이 빠르게 나타나는 것으로 판단된다. 먼저 카본 블랙 50 phr을 첨가한 컴파운드와 SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드의 가황 곡선을 비교해 보면, SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드의 스코치 시간 및 최적 가황 시간이 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 클레이 층에 있는 유기 암모늄 양이온에 의한 가교 촉진 효과 및 두께(0.5~1 nm)에 비해 넓은 면적(200 nm X 300 nm)을 가지는 클레이 판상의 독특한 형태로 인한 높은 열전달 특성에 따른 것으로 판단된다.

토크 값의 차이(최대 토크 값 - 최소 토크 값)는 고무 - 충전재 사이의 화학 결합에 의한 가교 밀도(ΔT)를 나타낸다.¹⁸ SBR/carbon black(50 phr) 컴파운드와 SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드의 토크 값의 차이에 따른 가교 밀도를 비교해 보면 SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드의 최대 토크 값은 5.07(N-m)를 나

Table 2. Cure Properties of SBR Nanocompounds (Filler Loading: 50 phr)

Compounds	Tmax (N-m)	Tmin (N-m)	ΔT (N-m)
SBR/carbon black(50phr)	4.47	1.05	3.42
SBR/carbon black(49phr) & C18-MMT(1.25phr)	5.07	0.91	4.16
SBR/carbon black(48phr) & C18-MMT(2.5phr)	4.91	1.17	3.74
SBR/carbon black(47phr) & C18-MMT(3.75phr)	4.29	1.02	3.27
SBR/carbon black(45phr) & C18-MMT(6.25phr)	4.44	1.45	2.99
SBR/carbon black(44phr) & C18-MMT(7.5phr)	4.38	1.54	2.84
SBR/carbon black(40phr) & C18-MMT(12phr)	4.21	1.67	2.54

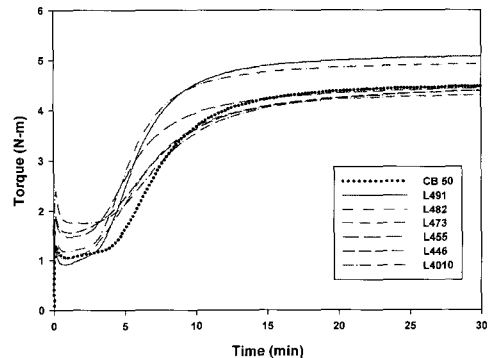


Figure 2. Cure characteristics of various compounds.

타내었고, 최소 토크 값은 0.91(N-m)으로써 ΔT 의 값은 4.16(N-m)를 나타내었다. SBR/carbon black(50 phr)의 최대 토크 값은 4.47(N-m)를 나타내었고, 최소 토크 값은 1.05(N-m)으로써 ΔT 의 값은 3.42(N-m)를 나타내었다. 이는 Flory-Rehner 식을 이용하여 계산한 가교 밀도 측정 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다. SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드 대비 SBR/carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드의 ODR에서의 최대 토크 값을 비교해 보면 SBR/carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드가 최대 토크 값이 다소 낮게 나타남을 확인할 수 있었다. 이는, 고무 기질 내에, 대부분의 클레이가 잘 분산되었지만, TEM image를 통

하여 알 수 있듯이 일부 뭉쳐 있는 형태의 클레이도 존재하고 있음을 알 수 있는데, 이러한 클레이들로 인하여 고무와 황의 가교 시, 가황 반응에 참여하지 못하는 가류제들이 생겨나게 되고, 이로 인하여 최대 토크 값이 낮아진 것으로 판단된다.

클레이의 함량이 3~10 phr로 증가할수록 SBR/carbon black(50 phr) 컴파운드 대비 최대 토크 값이 낮게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 클레이 함량이 증가함에 따라 고무 기질 내에서의 분산이 잘 되지 못하고, 뭉침 현상을 갖는 클레이들이 많이 존재하고 있기 때문이라고 판단된다.

3. 가교 밀도(Crosslink density) 평가

Table 3에 카본 블랙과 C18-MMT의 함량 변화에 따른 각 컴파운드의 가교도를 측정된 결과를 나타내었다. 투입된 충전제의 양은 50 phr로 동일하게 하였고 카본 블랙 50 phr 중 일부를 C18-MMT 1, 2, 3, 5, 6, 10 phr로 대체하여 SBR 나노 복합재료를 제조한 후, 그에 따른 가교도를 측정하였다. C18-MMT에 함유된 octadecylamine의 양은 2 phr이다.

카본 블랙 50 phr을 기준으로 카본 블랙과 C18-MM의 함량 변화에 따른 가교도를 비교해 보면 SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드가 카본 블랙 50 phr로 충전된 컴파운드보다 가교

도가 높게 나타났다.

이는 C18-MMT의 입자 구조(판상 형태) 및 유기 화제에 포함되어 있는 암모늄염으로 인하여 가교도가 높아진 것으로 판단된다. 또한, 고무 기질 내에 C18-MMT가 분산이 잘 이루어졌기 때문이라고 판단된다. 이는 ODR에서의 최대 토크 값 결과와도 잘 일치한다.

SBR/carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드의 경우에도 카본 블랙 50 phr로 충전된 컴파운드보다 가교도가 약간 높게 나타났다. 그러나, SBR/carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드와 가교도를 비교했을 경우에는 SBR/carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드의 가교도가 낮게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 C18-MMT 1 phr을 첨가한 경우에는 나타나지 않던 일부 뭉침 현상을 가지는 C18-MMT로 인하여 가교 시 클레이에 가교 충전제가 흡착됨으로 인하여 가교도가 낮아진 것이라고 판단된다.

카본 블랙 50 phr로 충전된 SBR 컴파운드와 SBR/carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드의 경우, 가교도에서는 거의 유사한 값을 나타내지만, ODR에서의 최대 토크 값 결과를 비교해 보면, SBR/carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드의 최대 토크 값이 높게 나타났다. 이는 C18-MMT의 고무 기질에서의 우수한 분산성과 강화 효과에 기인하는 것으로 판단된다.

카본 블랙의 함량을 47~40 phr로 감소시키고, C18-MMT의 함량을 3~10 phr로 증가시킨 경우 카본 블랙 50 phr로 충전된 컴파운드보다 가교도가 낮게 나타나는데 이는 클레이의 함량이 증가할수록 고무 기질 내에 분산되지 못하고 뭉침 현상을 가지는 클레이들이 존재하게 되고, 이러한 클레이들로 인하여 고무와 황 간의 가교 결합 시, 가황 반응에 참여하지 못하게 되는 가류제들이 생겨나게 되는데 이로 인하여 원활한 가교 결합이 이루어지지 않아 낮은 가교 밀도를 나타내는 것으로 판단된다.

4. 기계적 강도

카본 블랙과 C18-MMT의 함량 변화에 따른 SBR

Table 3. Crosslink Density of Various Compounds.

Compounds	V ₁	v (mol/g)
	Toluene	
SBR/carbon black(50phr)	0.272	16.2×10 ⁻⁵
SBR/carbon black(49phr) & C18-MMT(1.25phr)	0.282	17.9×10 ⁻⁵
SBR/carbon black(48phr) & C18-MMT(2.5phr)	0.271	16.4×10 ⁻⁵
SBR/carbon black(47phr) & C18-MMT(3.75phr)	0.268	15.8×10 ⁻⁵
SBR/carbon black(45phr) & C18-MMT (6.25phr)	0.265	15.3×10 ⁻⁵
SBR/carbon black(44phr) & C18-MMT (7.5phr)	0.264	15.1×10 ⁻⁵
SBR/carbon black(40phr) & C18-MMT (12phr)	0.257	14.2×10 ⁻⁵

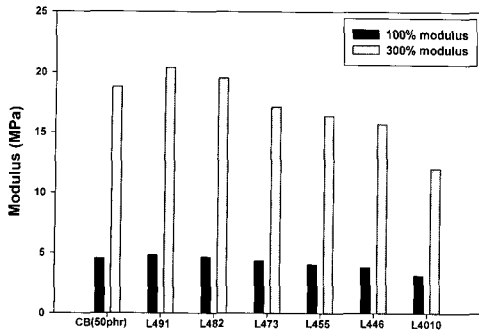


Figure 3. 100 and 300% modulus of various nano-composites.

나노 복합재료를 제조하고 그에 따른 인장 탄성율(100%, 300%), 파단 시 인장 강도 및 파단 신율, 인열 에너지를 측정하였다.

Figure 3에 카본 블랙과 C18-MMT의 함량 변화에 따른 각 컴파운드의 인장 탄성율(100%, 300%)을 나타내었다. 인장 탄성율은 Carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) > Carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) > Carbon black(50 phr) > Carbon black(47 phr)/C18-MMT(3 phr) > Carbon black(45 phr)/C18-MMT(5 phr) > Carbon black(44 phr)/C18-MMT(6 phr) > Carbon black(40 phr)/C18-MMT(10 phr)의 순서로 C18-MMT의 함량이 증가할수록 인장 탄성율(100%, 300%)이 낮아지는 경향을 나타내었다. 클레이의 첨가량이 많아 질수록 클레이 표면의 silanol group (Si-OH)과 가교 촉진제 사이에 화학적 치환 반응 또는 수소 결합에 의해 그 기능을 상실하는 촉진제의 양이 많아 인장 탄성율(100%, 300%)이 낮아지는 것으로 판단된다.

ODR에서 가장 큰 최대 토크 값을 보였던 SBR/Carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr)의 경우 인장 탄성율(100%, 300%)에서도 가장 높은 최대 토크 값을 나타내었다. 이는 고무 기질 내에 클레이가 삽입된 형태나 뭉침 현상을 가지지 않고 분산이 잘 이루어졌기 때문이라 판단된다.

Figure 4에 카본 블랙과 C18-MMT의 함량 변화에 따른 각 컴파운드의 인장 강도 및 파단 신율을 Stress-Strain Curve로 나타내었다.

인장 강도에서는 카본 블랙 50 phr 컴파운드 대

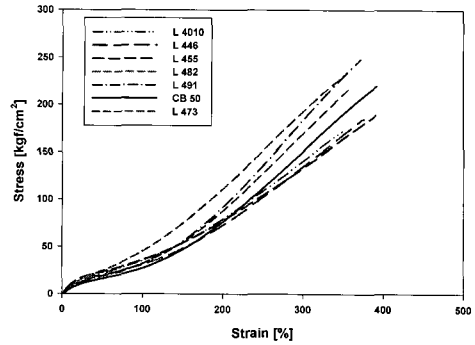


Figure 4. Stress-strain curves of the various compounds.

비 Carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) > Carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) > Carbon black(50 phr) > Carbon black(47 phr)/C18-MMT(3 phr) > Carbon black(45 phr)/C18-MMT(5 phr) > Carbon black(44 phr)/C18-MMT(6 phr) > Carbon black(40 phr)/C18-MMT(10 phr) 순으로 C18-MMT의 함량이 증가할수록 인장 강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 인장 탄성율(100%, 300%)과도 잘 일치함을 알 수 있다.

카본 블랙 50 phr 컴파운드 대비 SBR/Carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드의 인장 강도가 높게 나타나는 것은 고무 기질 내에 C18-MMT가 삽입된 형태나 뭉침 현상을 가지지 않고 분산이 잘 이루어졌기 때문이라 판단된다.

SBR/Carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr)의 경우에도 카본 블랙 50 phr 컴파운드보다 높은 인장 강도를 나타내었다. 이는 C18-MMT(1 phr)을 첨가한 경우와는 달리, 클레이의 함량이 2 phr로 증가한 경우에는 고무 기질 내에 분산이 되지 못한 약간의 뭉침 형태를 가지는 클레이가 존재하고 있기는 하지만, 전체적으로는 클레이의 분산이 잘 이루어졌기 때문이라 판단된다. 카본 블랙 50 phr 컴파운드와 SBR/Carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드의 ODR에서의 최대 토크 값 비교에서도 SBR/Carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드가 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

두 컴파운드의 경우 가교도에서는 거의 유사함을 나타내었지만, SBR/Carbon black(48 phr)/C18-MMT(2 phr) 컴파운드의 인장 강도가 높게 나타나

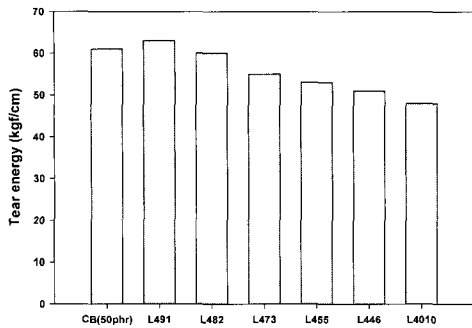


Figure 5. Tear energy of the various compounds.

는 것은 고무 기질 내에서 C18-MMT의 우수한 분산성에 따른 것으로 판단된다. 하지만, 카본 블랙 50 phr 컴파운드 대비 C18-MMT의 함량을 3, 5, 6, 10 phr로 증가 시킬수록 오히려 인장 강도가 하락하는 것을 확인할 수 있었다.

ODR에서의 최대 토크 값 비교에서는 SBR/Carbon black(45 phr)/C18-MMT(5 phr) 컴파운드와 카본 블랙 50 phr을 첨가한 컴파운드가 거의 유사한 값을 나타내었지만, 가교도 에서는 SBR/Carbon black(50 phr) 컴파운드보다 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 클레이 함량이 증가함에 따라 뭉침 현상을 가지는 클레이들의 존재량이 많아짐으로 인하여 가교 시, 원활한 가교 결합이 되지 않아 가교점을 형성하지 못하게 되어 가교도가 낮게 나타나고 이로 인하여 인장 강도가 낮아진 것으로 판단된다. 또한, 클레이 함량이 증가함에 따라 분산되지 못하고 응집체 상태로 남아 있는 클레이들이 고무 기질 내에 많이 존재하게 되는데, 이러한 클레이들로 인하여 인장 강도와 같이 높은 변형을 가하였을 경우에는 내부 크랙을 제공하게 되고, 이로 인해 인장 강도가 하락하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 클레이의 함량에 따른 분산도를 살펴보기 위하여 측정된 TEM image에서도 확인할 수 있었다.

SBR/Carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드와 SBR/Carbon black(40 phr)/C18-MMT(10 phr) 컴파운드의 연신율을 비교해 보면, SBR/Carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드가 높음을 알 수 있는데, 이는 고무 기질 내에서의 C18-MMT의 우

수한 분산성에 따른 것으로 판단된다.

Figure 5에 카본 블랙과 C18-MMT의 함량에 따른 각 컴파운드의 인열 에너지를 측정한 결과를 나타내었다. 카본 블랙 50 phr 컴파운드 대비 SBR/Carbon black(49 phr)/C18-MMT(1 phr) 컴파운드의 인열 에너지가 가장 높게 나타났다.

이는 클레이가 가지고 있는 판상 형태의 독특한 구조와 우수한 분산성으로 인하여 인열 에너지가 높아진 것으로 판단된다. 또한, 친수성을 띄는 클레이와 친유성을 띄는 고무 분자 사슬과의 결합력이 약하여 크랙 끝에서의 응력 집중이 완화되며, 판상 충전제의 분산도가 높아지게 되는데, 이로 인한 크랙 성장 저항성이 향상 되어 높은 인열 에너지를 나타내는 것으로 판단된다.

그러나 클레이의 함량이 3~10 phr로 증가되고 카본 블랙의 함량이 47~40 phr로 감소될수록 카본 블랙 50 phr 컴파운드보다 인열 에너지가 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 클레이의 함량이 증가할수록 고무 기질 내에 분산되지 못하고 뭉침 현상을 가지는 클레이들로 인하여 크랙 성장 저항성이 낮아지게 되는데, 이로 인하여 인열 에너지가 하락하는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

Na-MMT를 octadecylamine으로 유기화시켜 제조한 C18-MMT suspension solution을 1, 2, 3, 5, 6, 10 phr의 실리케이트 함량비로 SBR 라텍스에 첨가하여 SBR/C18-MMT(라텍스법) 마스터 배치를 제조하고, 마스터 배치에 카본 블랙(50, 49, 48, 47, 45, 44, 40 phr)을 투입하여 혼련한 다음, 첨가제를 넣고 최종적인 SBR 나노 복합재료를 제조한 후, 카본 블랙과 C18-MMT의 함량 변화에 따른 분산성 및 가황 특성, 가교 밀도와 기계적 물성을 비교 평가하였다.

카본 블랙/C18-MMT의 함량 변화에 따른 고무 기질 내에서의 분산성을 TEM micrograph를 통하여 확인한 결과, C18-MMT를 1 phr 첨가한 컴파운드가 C18-MMT를 2 phr 및 10 phr 첨가한 컴파운드보다 분산성이 우수함을 확인할 수 있었고, 각 컴

파운드의 가황 곡선에서도 카본 블랙 50 phr 컴파운드 대비 C18-MMT를 1 phr 첨가한 컴파운드의 최대 토크값이 가장 높게 나타남을 확인 할 수 있었다. 이는 클레이가 가지는 판상 형태의 독특한 구조와 고무 기질 내에 C18-MMT가 뭉치는 현상이 없이 분산이 잘 이루어졌기 때문이라 판단된다. 각 컴파운드의 가교도 비교에서도 카본 블랙 50 phr 첨가 컴파운드 대비, SBR/carbon black (49 phr) & C18-MMT(1 phr) 컴파운드가 가장 높은 가교도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 C18-MMT의 입자 구조와 유기화제에 포함되어 있는 암모늄염 및 고무 기질 내에서의 우수한 분산성으로 인하여 가교도가 높아진 것으로 판단된다. 또한, 카본 블랙 50 phr 컴파운드보다 높은 인장 강도 및 모듈러스, 인열 에너지를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고무 기질 내에 C18-MMT가 뭉치는 현상이 없이 분산이 잘 이루어졌기 때문이라 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2단계 BK 21 사업비에 의하여 연구되었음. 2006년도 신양장학금(수혜자: 강 병석)을 지원해주신 고무학회에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, "Synthesis and Properties of Two-dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates", *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
2. A. Okamoto and A. Usuki, "The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids", *Mater. Sci. Eng.*, **3**, 109 (1995).
3. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, "Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 2144 (1995).
4. L. Zhang, Y. Wang, Y. Sui, and D. Yu, "Morphology and Mechanical Properties of Clay/Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1873 (2000).
5. M. Pramanik, S. K. Srivastva, B. K. Samantaray, and A. K. Bhowmick, "Rubber-Clay Nanocomposite by Solution Blending", *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2216 (2003).
6. Y. Wang, L. Zang, C. Tang, and D. Yu, "Preparation and Characterization of Rubber-Clay Nanocomposite", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1879 (2000).
7. R. E. Grim, "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, New York, 1968.
8. S. Joly, G. Garnaud, R. Ollitrault, L. Bokobza and J. E. Mark, "Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber", *Chem. Mater.*, **14**, 4202 (2002).
9. T. Ryo, N. Kensuke, C. Yoshiki, "Synthesis of poly (N,N-dimethylacrylamide)/silica gel polymer hybrids by in situ polymerization method", *Polymer*, **30**, 60 (1998).
10. S. Varghese, J. Karger-Kocsis, "Melt-Compounded Natural Rubber Nanocomposites with Pristine and Organophilic Layered Silicates of Natural and Synthetic Origin", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 813 (2004).
11. Y-P Wu, Q-X Jia, D-S Yu, L-Q Zhang, "Structure and Properties of Nitrile Rubber (NBR)-Clay Nanocomposites by Co-coagulating NBR Latex and Clay Aqueous Suspension", *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3855 (2003).
12. Madhuchhanda Maiti, Susmita Sadhu, Anil K. Bhowmick, "Effect of Carbon Black on Properties of Rubber Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 443 (2005).
13. Sung-Seen Choi, Byung-Ho Park, Wan Soo Kim, Wan Doo Kim, "Influence of Silane Coupling Agent on Retraction Behaviors of NR Vulcanizates Reinforced with Carbon Black and Clay", *Elastomer*, **40**, 112 (2005).
14. J. H. Kang, B. S. kang, W. Kim, and U. R. Cho, "Natural Rubber-Clay Nanocomposites by a latex method: Morphology and Mechanical Properties", *Elastomer*, **41**, 27 (2006).
15. Susmita Sadhu and A. K. Bhowmick, "Effect of Chain Length of Amine and Nature and Loading of Clay on Styrene-Butadiene Rubber-Clay Nanocom-

- posites”, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 860 (2003).
16. Jin-Tae Kim, Taeg-Su Oh, and Dong-Ho Lee, “Preparation and characteristics of nitrile rubber(NBR) nanocomposites based on organophilic layered clay”, *Polymer*, **52**, 1058 (2003).
 17. R. Fan, Y. Zang, C. Huang, “Effect of Crosslink Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 710 (2001).
 18. S. Bandyopadhyay, D. K. Tripathy, P. P. De and S. K. De, “Effect of (3-aminopropyl) triethoxysilane on chemorheological behavior of carboxylated nitrile rubber in presence of surface oxidized ISAF carbon black”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1833 (1997).