



Clay의 종류 및 표면처리가 silicone rubber/clay 복합체의 물성에 미치는 영향

김 응 수 · 김 은 정 · 이 태 화 · 윤 진 산[†]

인하대학교 고분자공학과

(2009년 2월 24일 접수, 2009년 4월 14일 수정 및 채택)

Physical Properties of Silicone Rubber/Clay Composites According to the Clay Type and Modification

Eung Soo Kim, Eun Jeong Kim, Tae Hwa Lee, and Jin-San Yoon[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University,

Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(Received February 24, 2009, Revised & Accepted April 14, 2009)

요약 : Clay의 표면을 bis[(3-triethoxysilylpropyl)tetra sulfide (TSS)으로 처리하면 clay 표면의 소수성이 증가 될 뿐만 아니라 high temperature vulcanization 형 silicone rubber (HTV)와 화학적 반응이 가능하기 때문에 clay와 silicone rubber 사이의 상용성이 향상될 수 있을 것으로 예상되어 TSS를 이용하여 Na-MMT와 Fe-MMT의 silicate 층 표면에 tetra sulfide 그룹을 도입시킨 Na-MMTS₄와 Fe-MMTS₄를 각각 제작하였다. 이들 clay를 HTV silicone rubber와 compounding하여 silicone rubber/clay composites를 제작하였으며, clay의 종류 및 표면개질에 따른 silicone rubber 복합체의 열적안정성 및 기계적 물성을 평가하였다.

ABSTRACT : Modification of clay surface was attempted by treating the clay with bis[(3-triethoxysilylpropyl)tetra sulfide (TSS) to raise the hydrophobicity and to induce a chemical reaction between the clay and the high temperature vulcanization-type silicone rubber matrix with purpose of improving the compatibility between the components, and thereby Na-MMTS₄ and Fe-MMTS₄ were synthesized by treating Na-MMT and Fe-MMT with TSS, respectively. Silicone rubber/clay composites were prepared by compounding the clays with silicone rubber. Thermal stability and mechanical properties were evaluated as a function of the clay types and the surface modification.

Keywords : silicone rubber, clay, silicone rubber/clay composites

I. 서 론

최근 나노소재를 이용한 소재의 보강에 관심이 높아지고 있으며 그 중에서 clay를 이용한 다양한 연구들이 보고되고 있다.¹⁻⁵ Clay는 입자가 미세하여 그 분산에 어려움이 있으나 결합 표면적의 증대로 인해 작은 함량에도 불구하고 매트릭스와 입자간 상호작용이 현저히 증가하여 종래의 충전제 보다 우수한 물성을 나타낸다. Clay를 이용하여 복합재료를 만들었을 때, 열적 안정성, 내용제성,⁶ 난연성, 가스차단성,⁷ 인장강도⁸⁻¹⁰ 및 인열강도의 향상 등과 같은 결과들이 많이 보고되어 있으며 이러한 연구들은 다양한 고분자 재료에서 보고되어 있다.¹¹⁻¹⁴

Clay에 의한 보강 효과를 높이기 위해서는 clay와 polymer의 상용성을 향상시키는 것이 중요하다. Clay와 polymer의 상용

성 정도에 따라 clay의 층간 간격이 넓어지는 층간 삽입이 일어나거나 clay의 적층 구조가 완전히 와해되어 silicate 층이 박리되는 현상이 일어난다. Clay에 의한 보강효과는 polymer 매트릭스 내에서 silicate 층이 완전하게 박리되어 분산되었을 때 가장 높게 나타난다.

Silicone rubber는 다른 유기고무 탄성체들과 비교하여 높은 열 안정성, 낮은 표면장력과 우수한 전기 절연성 등의 특징을 가지고 있다.¹⁵ 충전 되지 않은 상태에서 silicone rubber는 매우 약한 기계적 물성을 나타내므로 충전제를 첨가하여 이를 보완하는 것이 필요하다. 충전제의 효과는 이들의 크기가 입자 모양에 영향을 받으며, silicone rubber와 충전제 간의 상호작용에 의존한다.¹⁵⁻¹⁶

최근 유기물로 개질된 clay와 rubber의 compounding으로 물성을 향상시키는 연구가 보고되고 있다.¹⁷⁻²¹ Clay의 표면을 유기물로 기능화함으로써 silicone rubber간의 화학 반응을 유도할 경우 clay와 matrix 사이의 상호작용을 극대화할 수 있다.

[†] 대표저자 E-mail: jsyoon@inha.ac.kr

본 연구에서는 sodium montmorillonite (Na-MMT)와 nontronite (Fe-MMT)를 사용하였으며 이를 bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TSS)로 처리하여 clay의 표면에 tetra sulfide group이 도입된 Na-MMTS₄와 Fe-MMTS₄를 각각 제조하였다. Silicone rubber에 이들 clay를 compounding하였을 때 복합체의 열적 안정성 및 기계적 물성의 변화를 조사하였다.

II. 실험

1. 재 료

Na-MMT는 cation exchange capacity가 92.6 meq/100 g으로 Southeastern Clay 사 제품이다. Fe-MMT (Fe(III) [Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.67}O₁₀(OH)₂)는 Ward's Natural Science Establishment 사 제품 (49E 5108)을 사용 하였으며, clay의 표면 개질에 사용된 TSS는 Shin-Etsu Chemical 사 제품을 사용하였다.

Silicone rubber로는 구성 물질이 dimethyl, methylvinylsiloxane (>60%), dimethylsiloxane (30~60%), silica (10~30%)인 양말 단기로 비닐기를 가지고 있는 PDMS (polydimethylsiloxane)를 사용하였다. 이는 제품명이 GP-30인 DOW CORNING사에서 공급받았으며 기타 다른 정제없이 그대로 사용하였다. Silicone rubber의 경화제로는 제품명이 LS-5인 DOW CORNING사의 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane (DMBPH)를 사용하였다.

2. Clay의 표면개질

Na-MMTS₄의 제조를 위하여 메탄올 (65 wt%)/증류수 (35 wt%)의 혼합액에 HCl을 적당량 넣어 교반한 뒤 TSS를 첨가하고 2시간 동안 교반하여 수산화물 시킨 후 20 g의 Na-MMT를 넣은 혼합물을 70 °C로 14시간 이상 교반하였다. 반응물을 걸러내고 에탄올로 여러 번 씻은 뒤 진공오븐에 48시간 이상 완전히 건조 하고 grinding하였다. Fe-MMTS₄도 상기에 서술한 바와 같은 방법으로 제작하였다

3. Silicone rubber/clay composites의 제작

Silicone rubber 100 g과 경화제 (DMBPH) 1 g을 toluene 400 g에 넣고 상온에서 교반하여 Silicone rubber를 완전히 녹인 후 clay 5 wt%를 넣었다. Clay의 분산을 좀 더 용이하게 하기 위해 sonicator를 사용하여 초음파에서 3시간 노출시키면서 교반하였다. 혼합물의 용매를 제거하기 위해 60 °C 진공오븐에서 48시간 이상 건조 하였다. 건조된 혼합물은 press에서 10분간 170 °C온도와 ~14 MPa의 압력을 가하여 2 mm두께의 시편을 제작하였다. Silicone rubber 복합체 시편은 200 °C의 convection oven에서 4시간 동안 2차 경화를 하였다.

4. 분석방법

4.1 X-ray 회절 분석

Wide Angle X-ray Scattering (Rigaku DMAX2500, XRD)은 CuK α radiation ($\lambda = 0.154$ nm)을 적용하여 회절각 2θ 를 2°~10° 범위에서 측정하였다.

Clay의 silicate 층간 거리는 Bragg's equation (1)을 사용하였다.

$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta \quad (1)$$

n = 정수

λ = XRD 광선의 파장

d_{001} = 결정 평면사이 공간의 거리

θ = 결정면과 입사된 빛 사이의 회절각

4.2 TEM

Transmission electron microscope (Philips CM200)으로 120 kV 상태에서 TEM image을 관찰하였다. Silicone rubber는 저온에서 고무상 탄성을 유지하는 특성이 있으므로 ULTRAMIC-ROTOME (RMC-Boeckeler, MT-X ULTRAMICROTO-ME)로 cryosectioning을 극저온에서 실시하였다.

4.3 TGA

TGA (TA instruments, Q50)는 시료의 무게를 10~15 mg으로 하고 질소 기류 (90 ml/min) 하에서 20 °C/min의 승온 속도로 25 °C~750 °C의 온도범위로 실시하였다.

4.4 기계적 물성

인장물성은 Universal Testing Machine (UTM, LLOYD Instruments, Model No. LR10K)을 이용하여 측정하였으며 KS M 6782에 의해 테스트 속도는 500 mm/min으로 조정하였고 load cell은 500 kg_r을 사용하였다. 시편은 아령형 3호 (KSM 6518) 형태로 제작하여 각각의 측정값은 최소한 5번 이상 측정하여 평균값을 내었다.

인열강도 측정 역시 UTM을 이용하였으며, 시편은 트라우저 형태로 제작하여 KS M 6783에 의해 100 mm/min의 테스트 속도로 조정하였고, load cell은 500 kg_r을 사용하였다. 그리고 각각의 측정값은 최소한 5번 이상 측정하여 평균값을 내었다.

4.5 가교 밀도

가교밀도는 팽윤 실험을 이용하여 측정하였다. 각 시편을 약 2 g씩 동일한 크기로 잘라내고 이를 toluene에 무게가 변하지 않을 때까지 담근 후 최종 무게변화를 측정하여 다음의 Flory-Huggins 식에 의해 결정하였다.

단위체적당 가교분자의 몰수는

$$v_e = \frac{-[\ln(1 - V_R) + V_R + \chi_1 V_R^2]}{V_1(V_R^3 - V_R/2)} \times N_A$$

용매 1mole의 부피:

$$V_1 = \frac{M_{W\ solvent}}{\rho_{solvent}}$$

팽윤시편의 고분자부피분율:

$$V_R = \frac{\frac{wt.\ polymer\ dry}{\rho_{solvent}}}{\frac{wt.\ polymer\ dry}{\rho_{solvent}} + \frac{wt.\ solvent}{\rho_{solvent}}}$$

$\chi_1 = 0.45$: 고분자-용매 상호작용계수²²

N_A : 아보가드로수

$M_{W\ solvent} = 92.14\ (g/mole)$: 용매(toluene)의 분자량

$\rho_{solvent} = 0.866\ (g/cm^3)$: 용매(toluene)의 밀도

$wt.\ solvent$: 용매(toluene)의 질량

$wt.\ polymer\ dry$: 용매(toluene)에서 팽윤 후 완전히 건조된 고분자의 질량

III. 결과 및 고찰

Scheme 1은 clay의 표면 개질 과정과 TSS로 개질된 clay 표면에 존재하는 silane이 silicone rubber와 반응하는 과정을 나타낸 것이다. TSS와 clay의 표면에 있는 silanol group과의 축합 반응을 통하여 clay의 표면에 tetra sulfide group이 도입되며, 이에 따라 clay 표면의 소수성이 증가될 뿐만 아니라 TSS의 tetra sulfide 기가 HTV 형 silicone rubber와 화학적으로 반응할 수 있기 때문에 clay와 silicone rubber 사이의 상용성이 향상될 수 있다.

Figure 1은 질소기류 하에서 측정된 Na-MMT, Na-MMTS₄, Fe-MMT, Fe-MMTS₄의 TGA 그래프이다. Figure 1(a)에 의하면 Na-MMT의 경우 750 °C까지 승온하였을 때 초기 질량의 7.3 wt%가 감소한 반면, Na-MMTS₄의 경우에는 9.24 wt% 이상의 질량 감소가 나타났다. Figure 1(b)는 Fe-MMT와 Fe-MMTS₄의 경우 각각 13.2 wt%와 14.1 wt%의 질량 감소가 나타남을 보여 주고 있다. 이와 같이 TSS로 개질된 clay가 개질하기 전의 clay보다 더 많은 질량 감소를 나타내는 것은 clay 층 표면에 도입된 TSS의 분해에 따른 추가 질량 손실에 기인한다.²³ 특히, Na-MMT와 Na-MMTS₄ 사이의 질량감소의 차이가 Fe-MMT와 Fe-MMTS₄사이의 질량감소 차이 보다 더 크게 나타났다. 이것

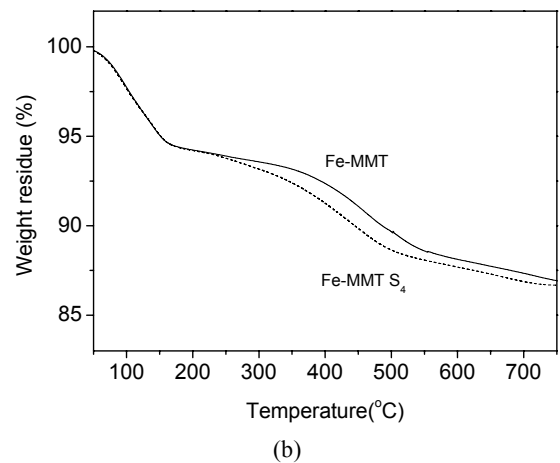
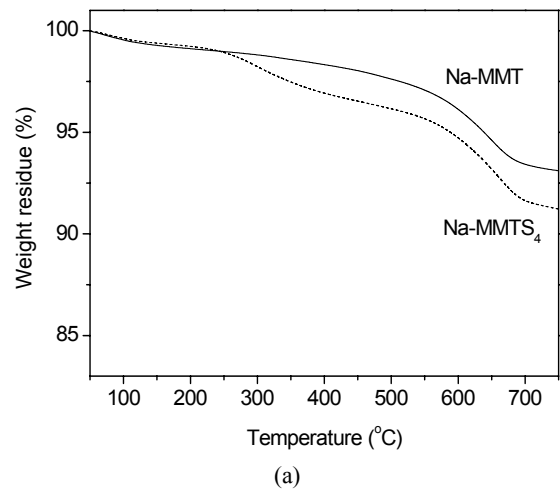
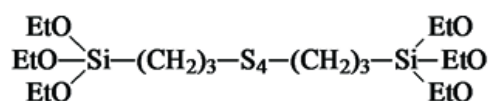


Figure 1. TGA profiles of the pristine and the modified clays.

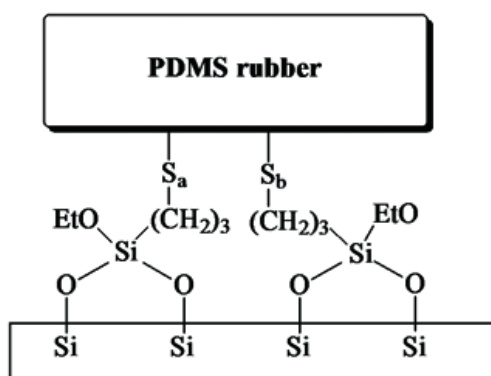
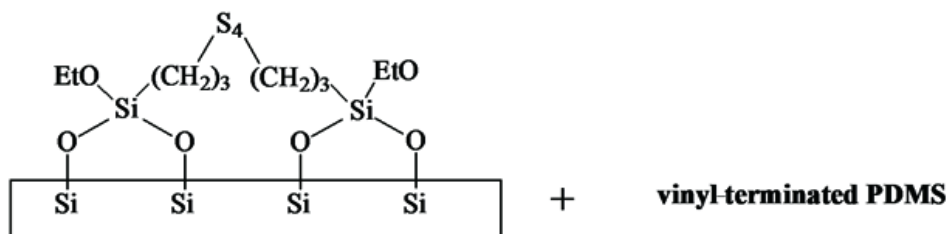
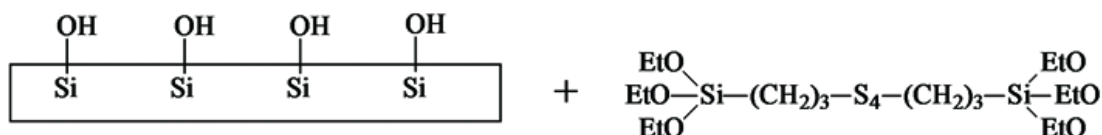
은 Fe-MMTS₄에 비해 Na-MMTS₄가 더 많은 양의 TSS와 결합되었다는 것을 보여준다.

일반적으로, silicone rubber에 clay를 첨가하여 제조한 복합체의 morphology와 silicone rubber 내에서 clay의 분산정도는 XRD와 TEM을 이용하여 용이하게 확인할 수 있다. Clay의 (001) 면에 해당하는 XRD의 특정 패턴은 clay의 silicate 층의 간격에 따라 결정되므로 (001)의 peak에 의해 clay가 silicone rubber matrix 내에서 어떻게 분산되어 있는지 알 수 있으며 TEM을 통해 이를 직접적으로 확인할 수 있다.

Figure 2(a)는 Na-MMT, Fe-MMT와 TSS로 개질된 Na-MMTS₄ 및 Fe-MMTS₄의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Na-MMT와 Fe-MMT의 2θ 값은 각각 2θ=7°과 2θ=5.6°이므로 그 층간 간격이 1.26 nm와 1.58 nm이었다. Na-MMTS₄의 경우에서도 역시 개질 전 clay인 Na-MMT와 같은 위치의 2θ 값을 나타냄으로 층간간격의 변화가 없음을 알 수 있다. 이것은 clay의 silanol group이 silicate 층의 평평한 표면보다 가장자리에 집중되어 있어 점토와 TSS 사이의 화학 반응이 silicate 층의



(a) Chemical structure of bis(3-triethoxysilylpropyl)tetra sulfide(TSS)



(b) Schematic image of silicone rubber/TSS modified clay composite

Scheme 1. Scheme of the reaction between the TSS-modified clay and silicone rubber.

가장 자리에서 주로 일어났기 때문이다.²³⁻²⁵ Fe-MMTS₄의 경우에는 미미하게나마 peak이 오른쪽으로 이동하여 2θ=5.8°의 값을 나타내어 Fe-MMT를 TSS로 변형함에 따라 층간 간격이 소폭 감소함을 보였다. 이는 Fe-MMT를 실란으로 개질하는

과정에서 층간 물질의 유실이나 clay의 개질 과정에서 용매에 의해 swelling되었다가 다시 건조되는 과정에서 층간의 ionic force가 변화한 것에 기인하는 것으로 보인다. 실제로 Fe-MMT를 TSS를 첨가하지 않은 상태에서 Fe-MMTS₄를 제조하는 과

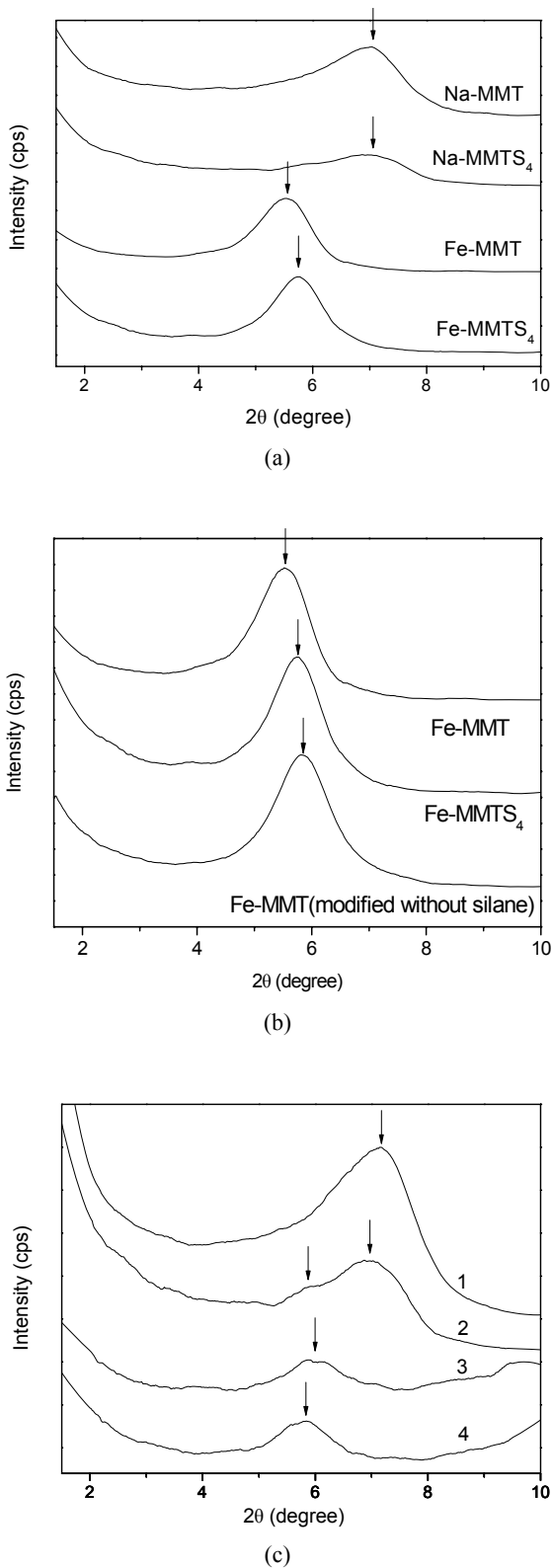


Figure 2. XRD patterns of (a) the clays, (b) Fe-MMT and modified clay without silane, and (c) the silicone rubber/clay composites. (1. silicone rubber/Na-MMT, 2. silicone rubber/Na-MMTS₄, 3. silicone rubber/Fe-MMT, 4. silicone rubber/Fe-MMTS₄)

정과 동일한 과정을 거쳤을 때 Fe-MMT의 층간 간격이 Figure 2(b)에 나타난 바와 같이 줄어드는 것으로 나타났다.

Silicone rubber를 서로 다른 clay와 compounding하여 제조한 복합체의 XRD 패턴을 Figure 2(c)에 도시하였다. Silicone rubber/Na-MMTS₄ 복합체의 경우 Na-MMTS₄ 자체의 XRD peak 위치와 같은 $2\theta=7^\circ$ 에서 peak을 나타내었으며 또한 5.9° 에서도 어깨 peak을 나타내었다. 이는 Na-MMTS₄의 일부는 층간 간격이 변하지 않았으나 일부는 층간 간격이 넓어졌음을 나타내므로 silicone rubber matrix 내에서 Na-MMTS₄의 일부는 silicone rubber 분자에 의하여 intercalation되었다고 할 수 있다. 모든 Na-MMTS₄가 같은 정도로 층간 간격 확장을 보이지 않은 것은 silicone rubber matrix 내에서 Na-MMTS₄의 분산이 uniform하지 않은 것에 기인하는 것으로 보인다. 즉 본 연구에서 사용한 바와 같이 sonication만으로는 용액 블렌딩에 의하여 clay 층의 uniform한 분산을 기대하기 어렵다고 할 수 있다.

Silicone rubber/Na-MMT 복합체의 경우에는 XRD 특성 peak의 위치가 7.2° 에서 나타나, Na-MMT가 7° 에서 특성 peak을 보이는 것을 고려하면 silicone rubber와의 compounding에 의하여 Na-MMT의 층간 간격이 소폭 감소하였다고 할 수 있다. Fe-MMT와 Fe-MMTS₄를 silicone rubber와 compounding한 복합체에서도 유사한 결과가 나타났다. 즉, Fe-MMT는 5.6° , Fe-MMTS₄는 5.8° 에서 XRD 특성 peak을 보이는 반면 이들을 silicone rubber와 compounding 한 silicone rubber/Fe-MMT와 silicone rubber/Fe-MMTS₄는 각각 6° 및 5.86° 에서 특성 peak을 보였다. Clay를 고분자와 compounding할 때 clay의 층간 간격이 좁아지는 경우가 있는데 이는 compounding 과정에서 고분자가 clay의 층간 간격에 침투하지 못한 경우에 발생할 수 있다.

본 연구에서는 용액 compounding 방법을 사용하였으며 Na-MMT와 Fe-MMT는 유기화 되지 않은 clay이기 때문에 silicone rubber와의 compounding 후 층간 간격이 다소 좁아진 것은 다른 원인에 기인하는 것으로 보이며 명확한 원인을 밝히기 위하여 더 많은 연구가 필요하다고 판단된다.

Silicone rubber/clay 복합체의 morphology를 TEM을 이용하여 조사하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3 (a), (b), (c), (d)는 각각 silicone rubber/Na-MMT, silicone rubber/Na-MMTS₄, silicone rubber/Fe-MMT, silicone rubber/Fe-MMTS₄의 TEM image이다. Silicone rubber/Na-MMT의 경우 clay의 층이 박리되지 않고 방향성을 가지고 배열되어 있는 반면 silicone rubber/Na-MMTS₄의 경우 Figure 3 (b)의 “1” 부근에는 clay의 층간 간격이 “2” 부근에 비하여 좀 더 넓어진 것을 볼 수 있다. 이에 비하여 silicone rubber/Fe-MMT나 silicone rubber/Fe-MMTS₄의 경우에는 특별히 층간 간격이 증가한 것은 관찰되지 않았다.

일반적으로 내열온도가 높은 무기물질을 유기재료에 혼합하여 복합체를 형성하면 복합체의 내열성이 향상되는 것으로 알려져 있다.²⁶⁻²⁷ Figure 4는 질소기류 하에서 neat silicone rub-

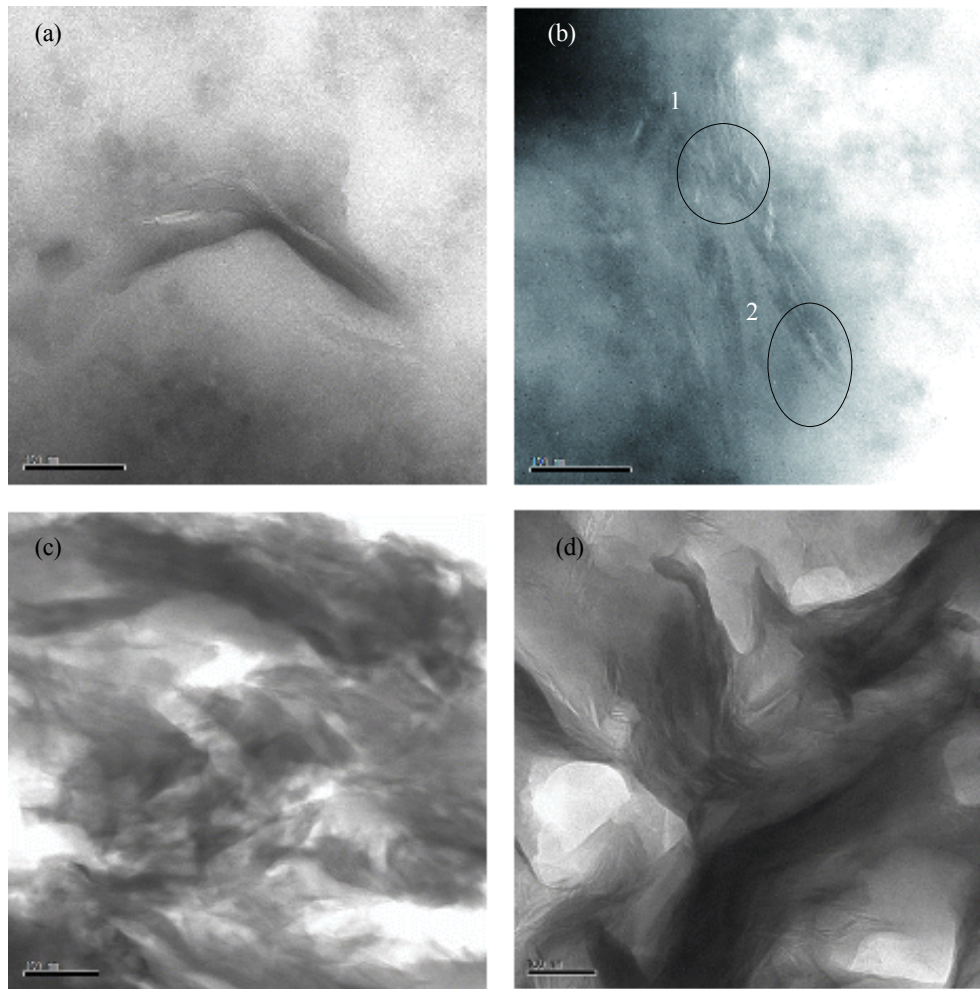


Figure 3. TEM images of the silicone rubber/clay composites.

((a) Silicone rubber/Na-MMT (b) Silicone rubber/Na-MMTS₄ (c) Silicone rubber/Fe-MMT (d) Silicone rubber/Fe-MMTS₄)

ber와 silicone rubber/clay 복합체를 상온에서 750 °C까지 승온시키면서 측정한 TGA 그래프이다. Figure 4(a)에 의하면, silicone rubber/Na-MMT와 silicone rubber/Na-MMTS₄ 복합체는 모두 약 500 °C 부근에서부터 질량 감소가 시작되었으며 silicone rubber/Na-MMT 보다 silicone rubber/Na-MMTS₄가 더 높은 열적 안정성을 나타내었다. 이것은 silicone rubber/Na-MMTS₄ 복합체에서 형성된 C-S 결합(699 kJ/mol)이 C-C 결합(607 kJ/mol)보다 더 큰 결합 에너지를 가지고 있기 때문에 C-S 결합이 포함된 silicone rubber에서 분해에 더 많은 에너지를 필요로 하는 것에 일부 기인하는 것으로 보인다.²⁸ 고분자 내에 “S” 성분은 고분자의 난연성을 향상시키며 이는 이들 성분이 비교적 쉽게 숯을 형성하는 것도 silicone rubber/Na-MMT에 비하여 silicone rubber/Na-MMTS₄의 질량 감소가 더 천천히 일어나는 한 원인이었다고 판단된다. Silicone rubber/Fe-MMT 및 silicone rubber/Fe-MMTS₄는 neat silicone rubber와는 다르게 100~200 °C 부근에서도 소폭의 질량 감소를 보이는데 이는 Figure 1(b)

가 보여 주고 있는 바와 같이 Fe-MMT 및 Fe-MMTS₄가 100 °C 부근에서 이미 질량 감소를 나타내는 것에 기인하는 것으로 보인다. 반면 silicone rubber/Fe-MMT 및 silicone rubber/Fe-MMTS₄가 500 °C 이상에서는 오히려 neat silicone rubber보다 질량 감소가 더 느리게 일어나고 있으며 silicone rubber/Fe-MMT가 silicone rubber/Fe-MMTS₄보다 질량 감소 속도가 더 느린 것이 관찰되고 있다. Fe-MMT의 적층 면 사이에 존재하는 Fe³⁺이온은 radical scavenger로서 $Fe^{3+} + R \cdot \rightarrow Fe^{2+} + R+$ 와 같이 radical을 trapping하므로 열분해 시에 생성되는 잉여 라디칼을 소진시켜 유기 복합체의 열안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.²⁹ Fe-MMTS₄의 경우에는 clay 층의 가장 자리에 주로 결합 되어 있는 silane 화합물이 Fe³⁺이온과 silicone rubber의 접촉을 방해하여 Fe³⁺이온에 의한 radical trapping 효과를 저하시켰기 때문으로 판단된다.³⁰

Table 1에는 UTM으로 silicone rubber/clay composites의 기계적 물성을 조사한 결과를 수록하였다. Na-MMT, Na-MMTS₄

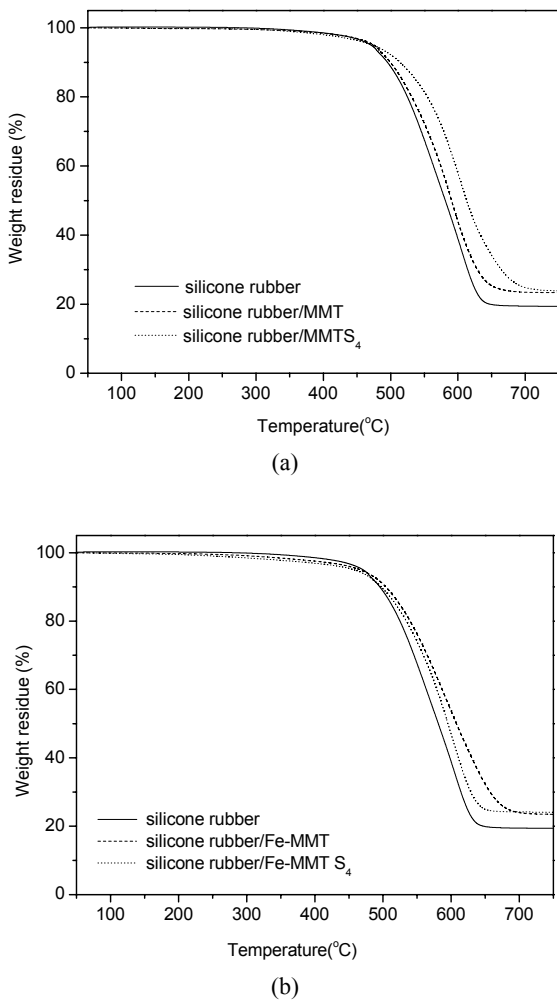


Figure 4. TGA profiles of neat silicone rubber and silicone rubber/clay composites.

Table 1. Mechanical Properties of Silicone Rubber/clay Composites

Sample code	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Tear Strength (MPa)
Silicone rubber	3.84	498	0.55
Silicone rubber/Na-MMT Composites	5.15	691	0.60
Silicone rubber/Na-MMTS ₄ Composites	6.39	982	0.92
Silicone rubber/Fe-MMT Composites	4.23	1402	0.78
Silicone rubber/Fe-MMTS ₄ Composites	5.22	1343	1.18

및 Fe-MMT, Fe-MMTS₄는 모두 인장 강도를 강화시키는 충전제로 작용하여 clay의 종류와 무관하게 silicone rubber의 인장 강도와 파단신율 및 인열강도를 향상시켰다. 특히 TSS로 개질된 Na-MMTS₄와 Fe-MMTS₄가 첨가된 silicone rubber composites의 물성이 pristine clay가 첨가된 silicone rubber composite에 비해 더 강화되었음을 확인할 수 있다.

Clay는 높은 aspect ratio와 판상구조를 가지고 있기 때문에 소량으로도 고분자의 강도를 향상시킬 수 있다. Na-MMT와 Fe-MMT를 compounding한 silicone rubber의 경우에는 carbon black이나 silica를 compounding하였을 때와 유사한 수준의 보강 효과를 나타내었다. 반면 Fe-MMTS₄와 Na-MMTS₄를 compounding하였을 경우에는 인장 물성이 현저히 더 향상된 것으로 나타났다. 이것은 clay의 표면을 tetra sulfide silane으로 유기화함에 따라 clay 표면의 소수성이 증가하여 실리콘 고무와 상용성이 좋아졌을 뿐만 아니라 tetra sulfide 기의 존재로 인하여 silicone rubber 분자와의 화학 결합이 가능하기 때문에 silicone rubber와의 interaction이 향상된 것에 기인한다고 판단된다.

뿐만 아니라 Fe-MMTS₄와 Na-MMTS₄를 compounding하였을 때 인장강도가 향상된 것은 silicone rubber와 clay 사이에 sulfide 결합이 생성되어 가교 밀도가 증가한 것이 그 원인일 수 있으므로 이를 확인하기 위하여 toluene을 이용한 팽윤도를 조사함으로써 silicone rubber composites의 가교밀도를 측정하였다. Figure 5에 의하면 예상과는 달리 가교밀도가 다음과 같은 순서로 증가하였다:

Silicone rubber/Fe-MMTS₄ < Silicone rubber/Na-MMTS₄ < Silicone rubber/Fe-MMT < Silicone rubber/Na-MMT < Neat silicone rubber

Table 1에서 Silicone rubber/Fe-MMTS₄, Silicone rubber/Na-

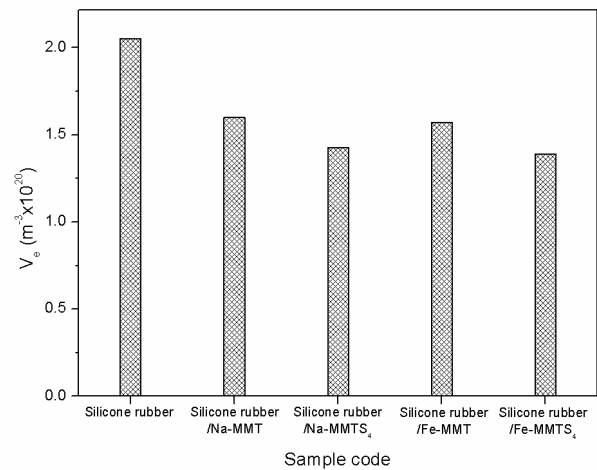


Figure 5. Degree of crosslinking of neat silicone rubber and silicone rubber/clay composites measured from the swelling behavior in toluene by using the Flory-Huggins equation.

MMTS₄ 및 Silicone rubber/Fe-MMT의 인장신율이 특히 높은 값을 나타내는 것은 이들의 가교 밀도가 상대적으로 낮은 것에 일부 기인하는 것으로 보인다. TSS로 개질된 Na-MMTS₄와 Fe-MMTS₄가 첨가된 silicone rubber composites의 가교밀도가 neat clay를 첨가했을 때보다 더 낮게 나타난 것을 볼 수 있는데, 이는 silicone rubber의 가교에 필요한 silicone rubber의 비닐기 중 일부가 clay에 도입된 tetra sulfide와 반응하여 silicone rubber의 가교점이 감소한 것에 기인한다고 판단된다. Fe-MMT를 첨가함에 따라 silicone rubber composites의 가교밀도가 낮아지는 것은 이 clay 내에 있는 Fe³⁺이온이 radical scavenger로 작용하여 radical의 일부를 trapping하였기 때문으로 판단된다.

Matrix인 실리콘고무의 가교밀도가 저하할 경우 실리콘 고무의 인장 신율이 증가할 것으로 예상된다. 또한 인장신율의 증가에도 불구하고 인장 강도 역시 증가하므로 TSS로 개질된 clay는 실리콘 고무의 toughness를 향상시키는데 매우 효과적인 첨가제라고 할 수 있다.

IV. 결 론

Clay와 silicone rubber 사이의 상용성을 향상시키기 위하여 Na-MMT와 Fe-MMT를 TSS로 처리하여 Na-MMTS₄와 Fe-MMTS₄를 각각 제작하였다.

Fe-MMTS₄에 비해 Na-MMTS₄가 더 많은 양의 TSS와 결합되었으며 silicone rubber/Na-MMT, silicone rubber/Fe-MMT 및 silicone rubber/Fe-MMTS₄ 내의 clay의 경우 silicone rubber와의 compounding에 따라 층간 거리가 소폭 감소한 반면 silicone rubber/Na-MMTS₄에서는 일부 clay의 층간 거리가 확장되었다.

Silicone rubber/Na-MMT 보다 silicone rubber/Na-MMTS₄에서 더 높은 열적 안정성이 관찰되었으며 silicone rubber/Fe-MMT 및 silicone rubber/Fe-MMTS₄의 경우 Fe-MMT의 적층 면 사이에 존재하는 Fe³⁺이온의 radical scavenger 효과로 인하여 100-200 °C 부근 이외의 온도에서 더 높은 열적 안정성을 보였다.

Na-MMT, Na-MMTS₄ 및 Fe-MMT, Fe-MMTS₄는 모두 인장 강도를 강화시키는 충전제로 작용하여 clay의 종류와 무관하게 silicone rubber의 인장강도와 파단신율 및 인열강도를 향상시켰으며 특히 Na-MMTS₄와 Fe-MMTS₄가 첨가될 경우 가교도가 저하되었음에도 불구하고 silicone rubber composites의 물성이 더 강화되었다.

감사의 글

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소 지원에 의한 연구 결과입니다.

참 고 문 헌

1. A. C. Balazs, C. Singh, and E. Zhulina, "Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory", *Macromolecules*, **31**, 8370 (1998).
2. D. V. Kuznetsov and A. C. Balazs, "Phase behavior of end-functionalized polymers confined between two surfaces", *J. Chem. Phys.*, **113**, 2479 (2000).
3. E. P. Giannelis, "Polymer layered silicate nanocomposites", *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
4. M. Okamoto, "Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology", *Mater. Sci. Tech. Lond.*, **22**, 756 (2006).
5. S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
6. S.D. Burnside and E.P. Giannelis, "Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).
7. P.B. Messersmith and E.P. Giannelis, "Synthesis and barrier properties of poly(-caprolactone)-layered silicate nanocomposites", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
8. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of nylon 6-clay hybrid" *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
9. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
10. P.B. Messersmith and E.P. Giannelis, "Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites", *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
11. Y. Wang, L. Zhang, C. Tang, and D. Yu, "Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1879 (2000).
12. 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).
13. M. Pramanik, S. K. Srivastava, B. K. Samantaray, and A. K. Bhowmick, "Rubber-clay nanocomposite by solution blending", *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2216 (2003).
14. L. Song and Y. Hu, "Study on the solvothermal preparation of polyethylene/organophilic montmorillonite nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, **12**, 3152 (2002).
15. M. L. Q. A. Kaneko and I. V. P. Yoshida, "Effect of natural and organically modified montmorillonite clays on the properties of polydimethylsiloxane rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2587 (2008).
16. L. Bokobza, "Elastomeric composites. I. silicone composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2095 (2004).
17. S. Ray and A. K. Bhowmick, "Synthesis, characterization and properties of montmorillonite clay-polyacrylate hybrid material and its effect on the properties of engage-clay hybrid composite", *Rubber. Chem. Technol.*, **74**, 835 (2001).

18. J. Wang, Y. Chen, and Q. Jin, "Organic montmorillonite as a substitute for aerosilica in addition-type liquid silicone rubber systems", *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2512 (2005).
19. 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).
20. A. Usuki, A. Tugigase, and M. Kato, "Preparation and properties of EPDM-clay hybrids", *Polymer*, **43**, 2185 (2002).
21. M. Kato, A. Tsukigase, H. Tanaka, A. Usuki, and I. Inai, "Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber-clay nanocomposites", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1182 (2006).
22. J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York, sec. VII, 176, (1989).
23. G. X. Chen, J. B. Choi, and J. S. Yoon, "The role of functional group on the exfoliation of clay in poly(L-lactide)", *Macromol. Rapid. Commun.*, **26**, 183 (2005).
24. T. J. Pinnavaia, G. W. Beall, *Polymer-clay nanocomposites*, Wiley: NY, US, (2000).
25. B. K. G. Theng, *Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Wiley, NY, US, (1974).
26. G. L. Wikes and J. Wen, "Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach", *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996).
27. T. Y. Tsai, S. T. Lu, C. J. Huang, and J. X. Liu, "The structure-property relationship of novolac cured epoxy resin/clay nanocomposites", *J. Polym. Eng. Sci.*, **48**, 467 (2008).
28. E. S. Kim, E. J. Kim, J. H. Shim, and J. S. Yoon, "Thermal stability and ablation properties of silicone rubber composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1263 (2008).
29. Y. Zhang, Y. Hu, L. Song, J. Wu, and S. Fang, "Influence of Fe-MMT on the fire retarding behavior and mechanical property of (ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide) composite", *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 960 (2008).
30. N. N. Herrera, J. M. Letoffe, J.L. Putaux, L. David, and E. B. Lami, "Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. a first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites", *langmuir*, **20**, 1564 (2004).