



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

천연고무에 있어서 유기화클레이가
가교속도와 데마티어특성에 미치는
영향



2009년 2월

부경대학교 대학원

고분자공학과

신진호

공 학 석 사 학 위 논 문

천연고무에 있어서 유기화클레이가
가교속도와 데마티어특성에 미치는 영향

지도교수 박 찬 영

이 논문을 석 사 학위논문으로 제출함.

2009 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

신 진 호

신진호의 공학석사 학위논문을 인준함.

2009년 2월 25일



주	심	공학박사	민	성	기	인
위	원	공학박사	박	성	수	인
위	원	공학박사	박	찬	영	인

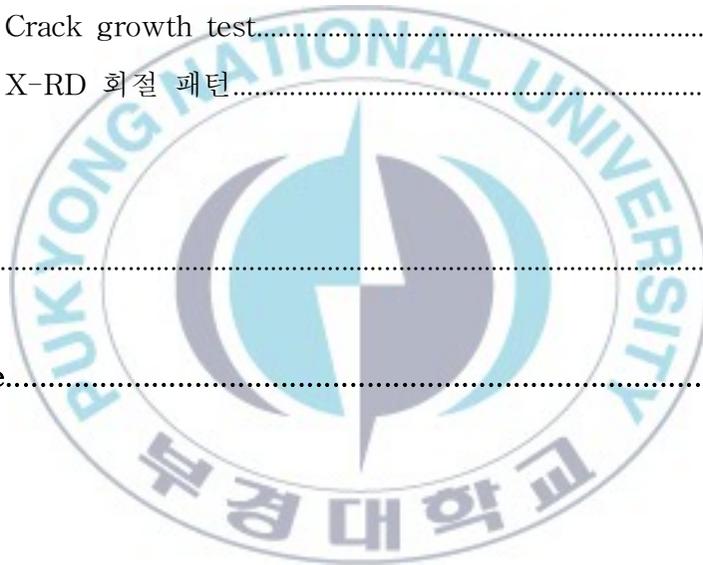
Contents

Contents.....	i
List of Table.....	iv
List of Figure.....	v
Abstract.....	vii

I	
서론.....	1
II 이론적 배경.....	4
2-1. 고무의 가교.....	4
2-1-1. 고무의 가황.....	4
2-1-2. 고무의 가황속도.....	4
2-1-3. 가황고무의 화학구조.....	5
2-2. 무기 층상 실리케이트의 구조.....	9
2-3. 층상 실리케이트의 분산.....	13
2-3-1. 층상 실리케이트의 유기화 반응.....	13
2-3-2. 층상 실리케이트의 분산 방법.....	15

Ⅲ 실험.....	17
3-1. 실험 재료.....	17
3-1-1. 천연고무.....	17
3-1-2. 보강제.....	18
3-1-3. 첨가제.....	21
3-1-4. 가교제 및 가교촉진제.....	22
3-2. 실험 장치.....	22
3-2-1. Kneader.....	22
3-2-2. Roll mill.....	23
3-2-3. Hot press machine.....	23
3-2-4. Oscillating disk rheometer.....	23
3-2-5. 경도계.....	23
3-2-6. 비중계.....	23
3-2-7. Universal testing machine.....	24
3-2-8. 데마티어 시험기.....	24
3-2-9. Abrasion tester.....	24
3-2-10 Mooney viscometer.....	24
3.3. 실험 방법.....	25
3.4. 물리적 특성.....	29
3-4-1. 경도.....	29
3-4-2. 인장강도/인장응력/신장율.....	31
3-4-3. 인열강도.....	34
3-4-4. 내마모성.....	36
3-4-5. 균열 성장 저항성.....	42

3-4-6. 무늬 점도.....	43
IV 결과 및 고찰	44
4-1. Organically modified layered silicate(OLS) 첨가에 따른 천연고무(Natural Rubber)의 특성.....	44
4-1-1. 가황 특성.....	48
4-1-2. 기계적 강도.....	54
4-1-3. Mooney viscosity.....	62
4-1-4. Crack growth test.....	64
4-1-5. X-RD 회절 패턴.....	66
제 5 장	
결론.....	68
Reference.....	70



List of Table

Table 1. 마모용 기준물(흑색물)의 배합과 조건.....	37
Table 2. 표준 배합.....	40
Table 3. Arrangement recipe of Organically modified layered silicate(OLS) in Natural Rubber(NR).....	45



List of Figure

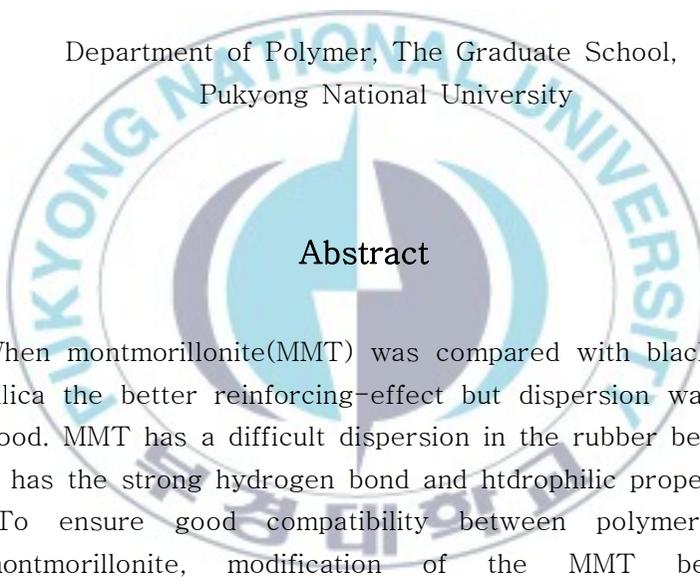
Figure 1. Structural features of sulfur-crosslinked polymer network.....	7
Figure 2. Sketch map of silica tetrahedron and silica sheet.....	10
Figure 3. Sketch map of alumina octahedron and alumina sheet.....	11
Figure 4. Diagrammatic sketch of MMT.....	12
Figure 5. Type of modified agent in ammonium series.....	15
Figure 6. Schematic illustrations of (A) a conventional; (B) an intercalated; (C) an ordered exfoliated; and (D) a disordered exfoliated polymer-clay nanocomposite.....	16
Figure 7. structure of Natural Rubber.....	18
Figure 8. Type of modified agent at OLS-15A.....	19
Figure 9. Type of modified agent at OLS-20A.....	19
Figure 10. Type of modified agent at OLS-25A.....	20
Figure 11. Type of modified agent at OLS-30B.....	20
Figure 12. Type of modified agent at OLS-93A.....	21
Figure 13. Structure of stearic acid.....	22
Figure 14. Shape of a mold for demattia sheet by pressing molding..	26
Figure 15. Shape of a mold for Vulcanizing sheet by pressing molding.....	27
Figure 16. Procedure for preparation of rubber compound.....	28
Figure 17. Shape of durometer type A hardness tester.....	30

Figure 18. Standards of tensile strength specimen.....	33
Figure 19. Shape of tear strength specimen.....	35
Figure 20. Shape of NBS specimen.....	38
Figure 21. Structure of the Akron tester.....	41
Figure 22. Shape of demattia specimen.....	42
Figure 23. Cure characteristics of OLS 1phr.....	49
Figure 24. Cure characteristics of OLS 3phr.....	50
Figure 25. Cure characteristics of OLS 5phr.....	51
Figure 26. Cure characteristics of OLS 10phr.....	52
Figure 27. t_{90} and t_{10} at OLS 3phr.....	53
Figure 28. Tensile strength of NR with OLS content.....	56
Figure 29. 300% modulus of NR with OLS content.....	57
Figure 30. Elongation of NR with OLS content.....	58
Figure 31. Tear strength of NR with OLS content.....	59
Figure 32. NBS of NR with OLS content.....	60
Figure 33. Akron abrasion of NR with OLS content.....	61
Figure 34. Mooney viscosity of NR with OLS content.....	63
Figure 35. Demattia property of NR with OLS content.....	65

Effect of OLS(organically modified layered silicate) in the cure rate and demattia properties on NR nanocomposites

Jin Ho Shin

Department of Polymer, The Graduate School,
Pukyong National University



Abstract

When montmorillonite(MMT) was compared with black and silica the better reinforcing-effect but dispersion was not good. MMT has a difficult dispersion in the rubber because it has the strong hydrogen bond and htdrophilic property.

To ensure good compatibility between polymer and montmorillonite, modification of the MMT become necessary. That can be modified by cation exchange with organic ammonium salt or amines.

in this study, for the purpose of establishing exfoliated polymer-MMT nanohybrid systems with the melt intercalation method, experiments were conducted for mixtures of MMT and natural rubber. Also cure rate and demattia property of NR nanocomposites were studied.

The state of intercalation and exfoliation was characterized by X-ray diffraction(XRD).

Cure rate was characterized by oscillating disk

rheometer(ODR). Each of tensile strength, modulus, elongation, tear strength characterized by UTM. The wear resistance and mooney viscosity were by NBS tester and Mooney viscometer.



I. 서론

유럽 사람들이 중·남미를 탐험할 때, 원주민들이 공을 만들기 위해 어떤 나무에서 채취한 유액(latex)을 응고시키는 것을 보았으며 이러한 라텍스를 직물에 뿌려 건조함으로써 방수용 신발과 유연한 병을 만들어 사용하였다.

1770년에 프리스트리(Priestley)는 이것이 연필로 쓴 글자를 문질러 지우는 데 사용할 수 있는 것을 발견한 후에 그 고형물을 “고무(rubber)”라고 이름지었으며 여전히 사용되고 있다. 처음으로 사용되어진 천연고무(Natural rubber)는 동남아시아 등을 중심으로 한 연중 고온다습한 열대 지방에서 자생하는 고무나무(Hevea brasiliensis)의 표피에 상처를 내어 이때 흘러내리는 수액(Latex)을 채취하여 모아서 가공공장으로 보낸다. 이것의 농도를 약 12 ~ 18% 되게 물로 묽게 하고, 잡티분을 제거한 후 응고제를 첨가하여 고무분을 응고시킨 후 롤러를 통과시키면 수분은 탈수가 되고 고무분은 sheet상으로 만들어지면서 이것을 사용하게 된다. 이렇게 만들어진 천연고무를 보다 우수한 성질과 폭 넓은 사용용도를 위하여 개질된 천연고무도 출시되고 있다. 그 중 에폭시화 천연고무(ENR : Epoxidized Natural Rubbers), 열가소성 천연고무(TPNR : Thermoplastic Natural Rubbers) 그리고 펙타이즈드 천연고무(Liquid Natural rubbers)가 있다.

에폭시화 천연고무(ENR : Epoxidized Natural Rubbers)는 NR분자에 에폭시기가 10 ~ 50% 도입된 고무로 NR의 내온도성과 내유성을 보완하여 타이어 트레드 등 기계부품과 운동 기계용으로 사용되고 있으며 열가소성 천연고무(TPNR : Thermoplastic Natural Rubbers)는 NR분자에

polyolefin (polypropylen)을 blend한 고무로 유기 과산화물로 가교가 가능하다. Plastic 특성을 보완하여 PVC, PE 대체용으로 운동기계, 호스, 창틀에 사용되어지고 있다. 마지막으로 펙타이즈드 천연고무(Liquid Natural Rubbers)는 천연고무를 액상으로 가소화한 고무로, 가공공정이 경제적이다. 점착성과 흐름성이 좋은 특성이 있다.

이러한 천연고무는 기계적 강도, 내마모성, 내굴곡성, 동적특성 그리고 표면 감촉이 합성고무에 비해 우수하며 항공기 부품, 자동차 타이어, 방진용으로 폭 넓게 사용되고 있다.¹⁻³

타이어 산업에 사용되고 있는 천연고무의 기계적, 물리적 특성을 보완하기 위하여 사용되고 있는 보강 재료로 오랜 기간 독점적인 지위를 차지한 카본 블랙이 있다. 하지만 타이어 산업이 발달함에 따라 저연비, 저회전저항 그리고 내칩컷성 등이 우수한 제품을 생산하기 위하여 카본 블랙과 폴리머의 상호 작용력을 향상시키고자 기술력을 확대시켰지만 과량 투입하게 되면 고탄성이 유지되기는 하나, 카본 블랙의 특성상 차량 주행 중 고무의 발열을 증가시켜 타이어의 내구성을 저하시킬 뿐만 아니라 가공 중에는 높은 열을 발생시켜 고무의 점착성을 저하시키고 또한 물성을 저하시키는 문제점이 있다. 이에 대한 해결책으로 특정 레진을 일정량 혼입하고, 가교구조를 조절하여 저발열 고탄성 컴파운드를 적용하는 경우도 있었으나, 이러한 노력에도 불구하고 발열이나 마모성능을 현저히 감소시키지는 못했다. 이러한 카본 블랙의 몇 가지 취약한 물성을 보완함과 아울러 저연비의 구현 등 환경적 요인을 이유로 실리카를 보완 및 대체 보강제로 적용키 위한 연구가 활발히 수행되고 있다. 실제, 실리카로 충전제의 일부를 대체한 경우, 내칩컷성과 인열저항 등이 현저히 좋아지며, 발열 및 내마모성 역시 개선되는 것으로 보고되고 있다.⁴ 하지만 실리카는 표면에 상당량의 -OH기가 있어⁵, 비극성인 고무와의 배합시 카본블랙에 비해 분

산성이 떨어질 뿐 만 아니라 가교촉진제의 아민기 등이 흡착되는 등 가공성 저하의 요인으로 인하여 기대만큼의 가교물성을 얻기가 쉽지 않은 것으로 알려져 있다.

이러한 기존 소재의 한계를 극복하기 위하여 새로운 기능성 물질들이 활발하게 연구되고 있다. 이러한 물질들 중 나노복합체의 특성을 결정하는 무기 filler로는 금속 나노 입자, 나노 크기의 구형 또는 판상 구조의 적층 형태를 지닌 세라믹 성분, 그리고 플러렌이나 탄소 나노튜브로 대표되는 나노 크기의 신 탄소계 재료 등 다양한 물질들이 있다. 그 중 최근 주목 받고 있는 소재 중 하나인 무기 층상 실리케이트는 나노 크기의 무기 Filler를 고분자 매트릭스에 균질하게 분산시켜 고분자가 본래 가지고 있는 물리적 성질을 향상시키거나 기존에 가지지 못하였던 새로운 성질을 부여하는데 그 목적이 있다. 대략 두께 1nm, 길이 30nm,에서 1000nm 정도의 매우 얇은 시트가 수십에서 수백 장 정도 적층된 구조를 지니고 있으며 이러한 적층 구조를 깨고 나노 시트 각각을 일종의 나노 filler로서 고분자 매트릭스에 균질하게 분산시키는 경우, 무기 filler가 수 마이크로미터 이상의 크기로 응집된 상태로 고분자 매질에 도입된 기존의 고분자 복합재료에서는 기대할 수 없었던, 매우 작은 filler함량만으로도 고분자 수지의 물성 대비 수배의 기계적 물성 증가와 함께 내열성, 전기적 특성, 기체차단성 등 다양한 물성 변화가 얻어질수 있음이 보고되었다.⁶⁻¹⁴

본 연구에서는 OLS(organically modified layered silicate)를 보강제로 사용하는 고무조성물에 관한 것으로, OLS를 천연고무에 컴파운딩법으로 분산시켰을 때 함량에 따른 cure rate, mooney viscosity, 내마모성 그리고 내굴곡성의 변화를 관찰하였다. 그리고 기존의 카본 블랙, 실리카와 함께 보강제로 사용함으로써 내마모성, 내굴곡성 그리고 내크랙성의 변화를 관찰하였다.

II. 이론적 배경

2.1. 고무의 가교

2.1.1. 고무의 가황

1839년에 굿이어(Goodyear)는 고무에 황을 첨가하여 가열할 경우 천연 고무가 보다 더 넓은 온도범위에서 탄성을 유지하고 용제에 대한 저항성도 우수하다는 것을 발견하였다. 그 후에 헨콕의 친구인 브로케돈(Brockedon)이 고무와 황의 상호작용을 “가황(vulcanization)”이라고 명명하였다.

이러한 가황(Vulcanization)이란 말은 원료고무에 황을 가하여 선상의 고무사슬을 3차원적인 망상구조로 만들어 탄성에 변화를 주는 공정을 말하였으나 오늘날은 그 의미가 보다 광범위해져 가소성물질을 탄성물질로 변화시키는 조작을 총칭하게 되었다.

2.1.2. 고무의 가황속도

가황속도는 망목쇄농도를 v , 가황시간을 t 로 하면 식(1)로 표시된다.

$$dv/dt = k(v_{\infty} - v) - k'v \quad (1)$$

k , k' 는 각각 가교점의 생성 및 이탈의 속도상수 V_{∞} 는 사용된 가교제가

모두 반응에 기여했을 때 망목쇄농도를 나타낸다. 일반적으로 식(2)가 성립한다.

$$dv/dt \approx k(v_{\infty} - v) \quad (2)$$

식 (2)를 적분하면 식(3)이 얻어진다.

$$\ln\left(\frac{v_{\infty}}{v_{\infty}-v}\right) = k(t-t_0) \quad (3)$$

t_0 는 유도기이다. $t \gg t_0$ 라고 하면

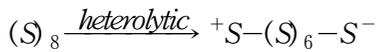
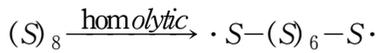
$$\ln\left(\frac{v_{\infty}}{v_{\infty}-v}\right) \approx kt = tAe^{-E/RT} \quad (4)$$

가 된다.

단 A : 상수, E : 가황반응에 대한 활성화에너지이며 보통은 84 ~ 125kJ/mol, R : 기체상수로 8.31J/mol · deg(= 1.986cal/mol · deg), T : 가황온도(K)이다.

2.1.3. 가황 고무의 화학구조

황-가교 기구(sulfur-crosslinking mechanism)에서 황 원소는 8환 링(eight-membered ring)이기 때문에 동질성 또는 이질성 개환(homolytic or heterolytic cleavage)중 어느 한 반응이 일어난다.



일반적으로 비촉진 황가류계(unaccelerated sulfur vulcanization system)는 라디칼 반응(radical reaction)이 우세한 것으로 알려져 있으나, 아직까지 정확한 반응경로는 불분명한 상태로 남아 있다. 촉진 황가류계(accelerated sulfur vulcanization system)에서는 산화아연(Zinc oxide ; ZnO)이 polysulfenium 이온을 형성하면서 주로 이온 반응(ionic reaction)을 촉진시킨다.



가황된 고무 네트워크는 Fig 1에서와 같이 탄성적으로 유효한 monosulfide, disulfide, 그리고 polysulfide와 탄성적으로 유효하지 않은 pendent sulfide 및 cyclic sulfide 결합들과 같은 다양한 황-구조를 갖는다.

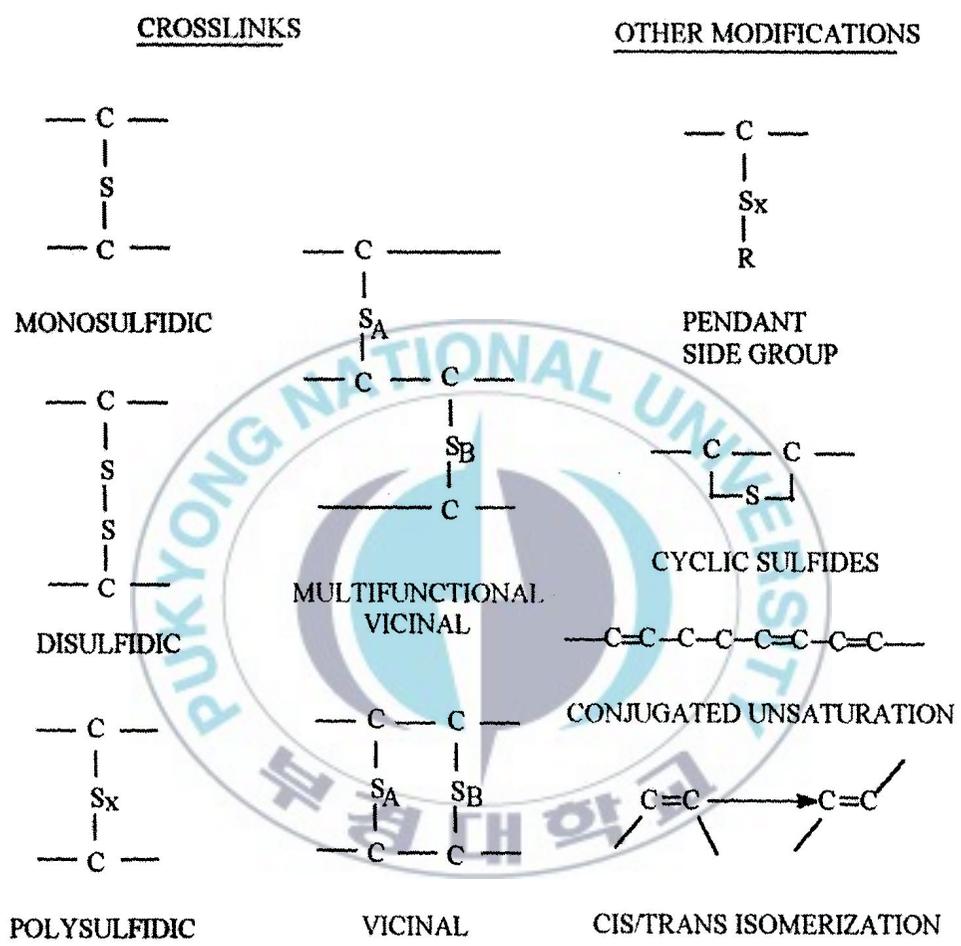


Figure 1. Structural features of sulfur-crosslinked polymer network.

기본적으로 이러한 구조를 가지고 있지만 분자간 가교 polysulfide는 가황시간이 길어짐에 따라 그 농도가 현저히 낮아지며, monosulfide 가교 농도가 대폭 증가한다.

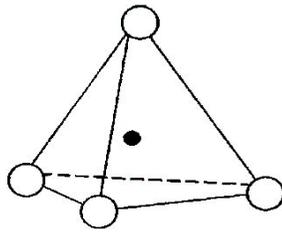


2.2 무기 층상 실리케이트의 구조

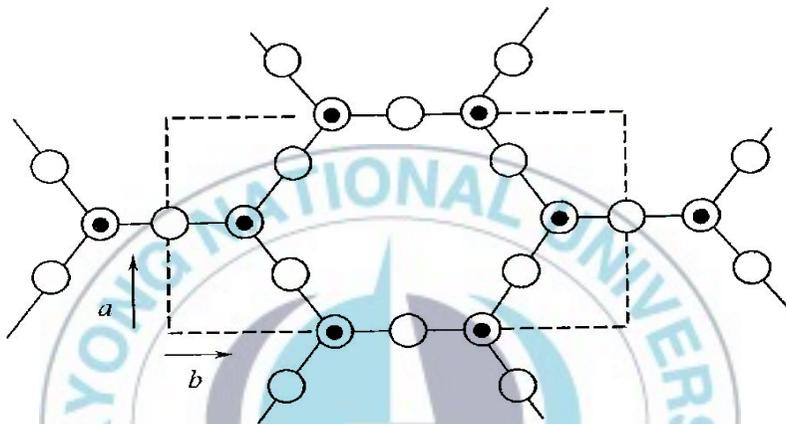
통상적으로 고분자 나노복합재료에 사용되는 나노클레이는 대략 $750\text{m}^2/\text{g}$ 넓은 표면적과 50 이상의 큰 종횡비(aspect ratio)를 가지는 층상 실리케이트(phyllsilicate)로서 한 층의 두께가 약 1nm인 판상구조이다.

층상실리케이트(phyllsilicate)는 Figure 2와 같은 tetrahedral 구조의 실리카 층과 Figure 3과 같은 octahedral 구조의 알루미늄 층의 조합으로 구성되어 있는데 이 중 실리카 층과 알루미늄 층이 2:1인 실리케이트 경우 내부의 음전하량 정도에 따라 pyrophyllite-talc, smectite, vermiculite, illite, mica 등으로 분류된다. 이 중에서 montmorillonite, saponite 그리고 hectorite로 대표되는 smectite 계열이 탁월한 삽입(intercalation) 성향으로 나노복합체 연구에 중심 소재로 활용되어 왔다.^{15,16,17} pyrophyllite 결정구조에서 octahedral 층의 Al^{3+} 이온 대신에 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 이온이, tetrahedral 층에서는 Si^{4+} 이온 대신에 Al^{3+} 이온이 등방치환된 것이 Figure 4와 같은 montmorillonite의 결정구조이다.

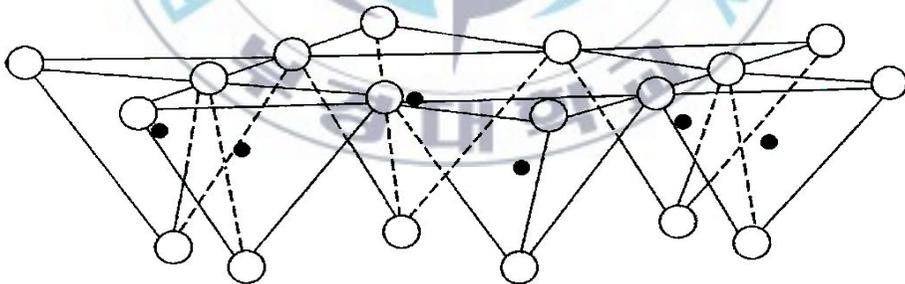
따라서 montmorillonite는 전체적으로 음전하를 띠고 있으며 치환된 정도에 따라 순수 전하량이 다르게 나타난다. 천연 상태의 montmorillonite는 전하의 평형을 맞추기 위하여 실리케이트 층 사이에 K^+ , Na^+ 나 Ca^{2+} 와 같은 양전하가 존재한다.



(a) silica tetrahedron



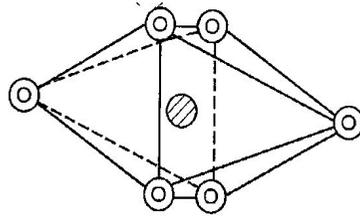
(b) silica sheet (planform)



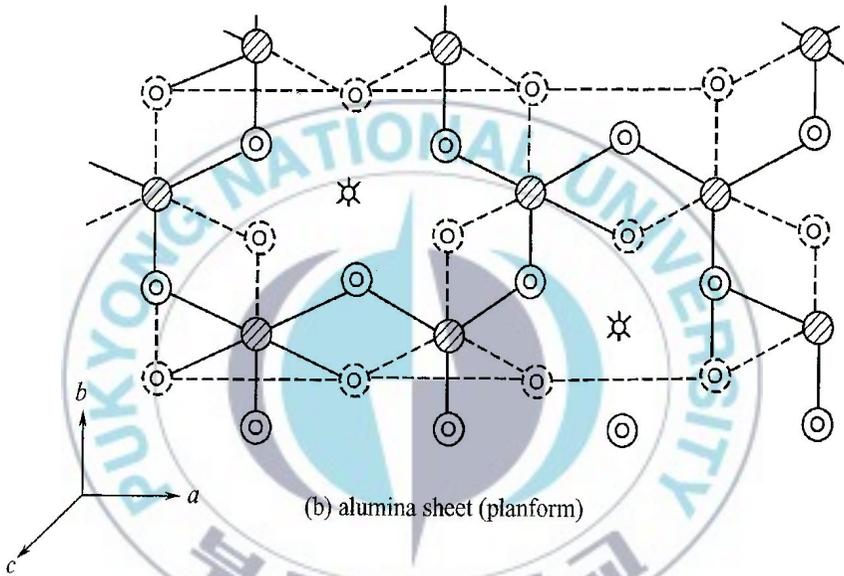
(c) silica sheet (stereodiagram)



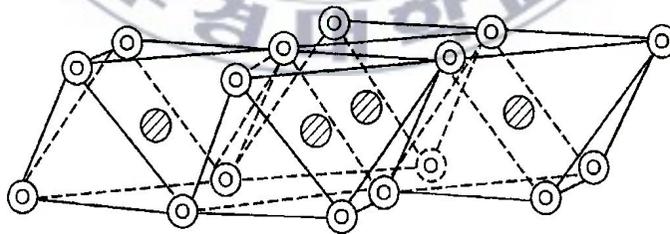
Figure 2. Sketch map of silica tetrahedron and silica sheet.



(a) alumina octahedron



(b) alumina sheet (planform)



(c) alumina sheet (stereodiagram)

* spare site
 Al
 ● -OH
 ● -OH

Figure 3. Sketch map of alumina octahedron and alumina sheet.

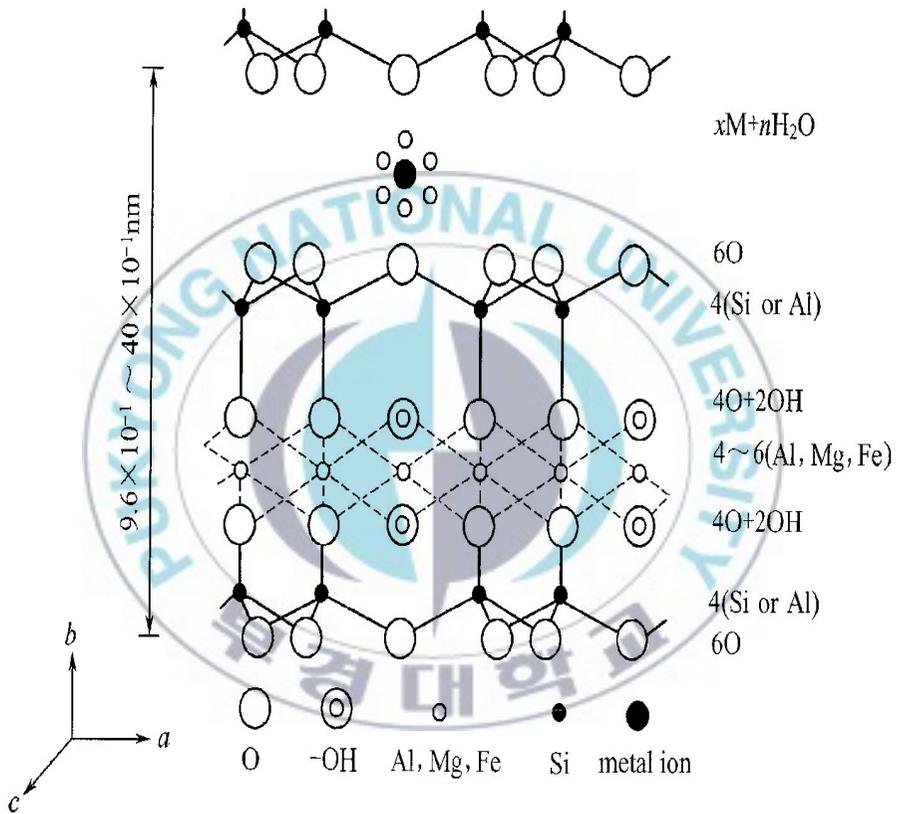


Figure 4. Diagrammatic sketch of MMT.

2.3 층상 실리케이트의 분산

2.3.1 층상 실리케이트의 유기화 반응

층상 실리케이트는 많은 양의 이온과 극성기로 인하여 극단적인 친수성을 띠고 있다. 물과 같이 hydrophilic한 성질을 가진 swelling agent에 의해 팽윤은 가능하지만 대부분 소수성인 고분자 성분은 층 사이로의 유입이 매우 어렵다. 이는 매우 미소한 층간 거리 그리고 실리케이트 표면의 극단적인 친수성으로 인한 소수성의 고분자 사슬 사이의 반발력 때문이다. 나노클레이로 사용되는 층상 실리케이트를 첨가하여 고분자 나노복합체를 제조할 경우 소수성이 고분자와 잘 혼련되지 않아 분산성이 떨어지며 얻고자 하는 개선된 mechanical properties를 얻을 수가 없다. 이에 유기성분의 층간 삽입을 용이하게 하기 위하여 Na^+ 나 K^+ 를 대신할 양이온의 머리부분과 소수성의 꼬리부분으로 이루어진 유기화제 즉 개질제(modified agent)를 사용한다. 개질제(modified agent)의 꼬리부분은 유기성분과의 상호작용이 증대시키고 실리케이트 층간 거리를 증가시키는 역할을 하게 된다. 대개 개질제(modified agent)는 Figure 5와 같이 유기 ammonium 계열이 일반적이거나, 이 외에도 onium 계열도 양이온으로 가능하며, 꼬리부분은 선형 구조의 지방족 이외에 방향족, 고리형 또는 별 구조의 탄화수소 화합물도 적용될 수 있다.

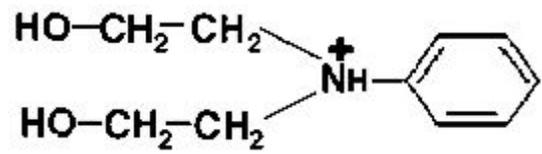
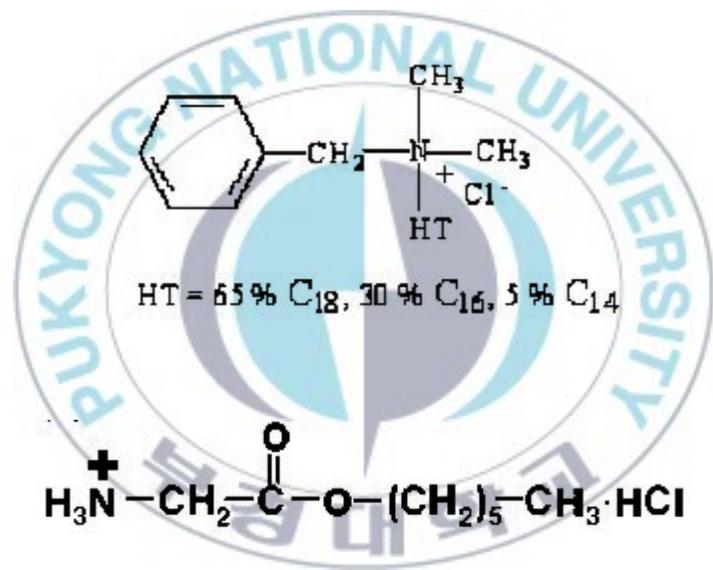
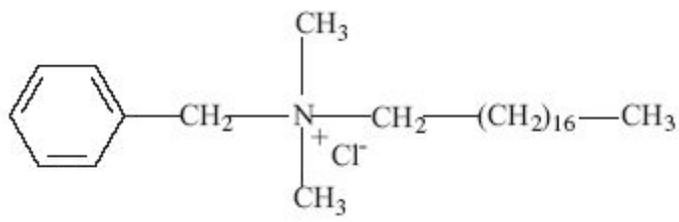


Figure 5. Type of modified agent in ammonium series.

2.3.2 층상 실리케이트의 분산 방법

층상 실리케이트는 매우 작은 함량만으로도 기존의 carbon black이나 silica와 같은 filler에 비해 뛰어난 기계적 물성 증가와 함께 내열성, 전기-광학적 특성, 기체차단성 등 다양한 물성 변화가 얻어질 수 있음이 보고되었다.

하지만 층상 실리케이트 자체의 hydrophilic한 성질로 인하여 고분자 사슬의 삽입(intercalation)이나 나노 시트의 박리(exfoliation)가 어려워 유기화 처리 즉 개질단계를 거치게 된다.

유기화 처리된 층상 실리케이트를 이용한 나노복합체의 제조 방법에는 용액법^{18,19}, 용융 혼합법²⁰⁻²³ 그리고 중합법²⁴⁻²⁸이 대표적이다. 이들 방법에 의해 삽입과 박리가 일어나게 되는데 그 형상은 Figure 6에 나타내었다.

첫 번째 방법으로는 일본 도요다(Toyota) 연구진²⁹⁻³¹들에 의해 개발된 인시츄(in-situ)방법으로 유기화된 층상 실리케이트와 고분자 단량체(monomer)를 혼합하여 이를 중합시켜 얻는 방법으로, 이 방법은 저분자량인 단량체를 층간 삽입시키므로 비교적 쉽게 박리가 일어나 나노 스케일로 층상 실리케이트의 분산이 가능한 장점이 있는 반면에 사용가능한 단량체가 한정되어 있고 제조공정이 다소 복잡한 단점이 있다.

두 번째 방법인 용액법은 고분자를 용매에 녹여 용액으로 제조하고, 이를 유기화된 층상 실리케이트와 혼합하여 고분자 나노복합체를 제조하는 방법으로 분자량이 높은 고분자를 층상 실리케이트의 박막사이로 삽입시키기가 어렵고 최종 제품을 얻기 위해서 고형분을 용제와 분리시켜야 하는 단점이 있어 현 산업에 적용하기가 쉽지 않은 어려움이 있다.

마지막 방법은 용융법으로 다른 말로 컴파운딩법이라고도 하는데 유기화 층상 실리케이트를 직접 고분자와 용융상태에서 혼합하는 것으로 기존의

컴파운드 제조법과 동일하게 압출기, 롤밀, 반바리 믹서 등의 기존 가공 설비를 이용하여 제조가 가능하므로 상업적인 면에서 가장 바람직하다고 볼 수 있다. 하지만 고점도의 고분자를 층상 실리케이트의 층간 사이로 삽입하기가 쉽지 않으며 극성 고분자에 비해 비극성 고분자를 층간 사이로 삽입하기 어렵다는 단점이 있다.

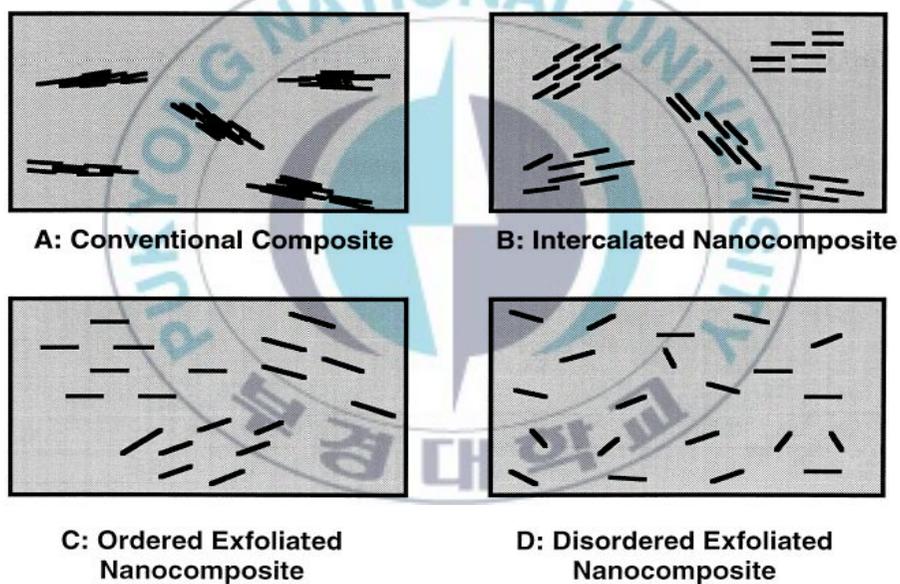


Figure 6. Schematic illustrations of (A) a conventional; (B) an intercalated; (C) an ordered exfoliated; and (D) a disordered exfoliated polymer-clay nanocomposite.

Ⅲ. 실험

3.1 실험 재료

3.1.1 천연고무 (Natural Rubber : SVR 3L)

천연 고무는 89.3 ~ 92.35%의 고무탄화수소, 2.5 ~ 3.5%, 수분 그리고 회분 등으로 구성되어 있으며 이 중 고무탄화수소 99.99%이상이 Figure 7과 같은 시스-1,4-폴리이소프렌(cis-1,4-polyisoprene)의 분자 구조로 되어 있다.

일반적으로 20℃에서 비중은 0.934, 비열은 0.502이며 연소열은 44.16KJ/g)이다, 그리고 폴리이소프렌(cis-1,4-polyisoprene)의 평균 분자량은 약 20만에서 40만까지의 비교적 넓은 분자량 분포를 가지고 있다. 그래서 우수한 가공 특성을 가지며, 천연고무 내의 탄소-탄소 이중 결합은 인접한 메틸기 때문에 반응성이 커지게 된다. 내열성(상용온도 : 60℃), 내오존성 그리고 내유성이 매우 좋지 못한 천연고무가 범용 고무로 널리 사용되는 것은 기계적 강도, 내마모성, 낮은 히스테리시스(hysteresis) 등의 특성이 합성고무에 비해 우수하기 때문이다.

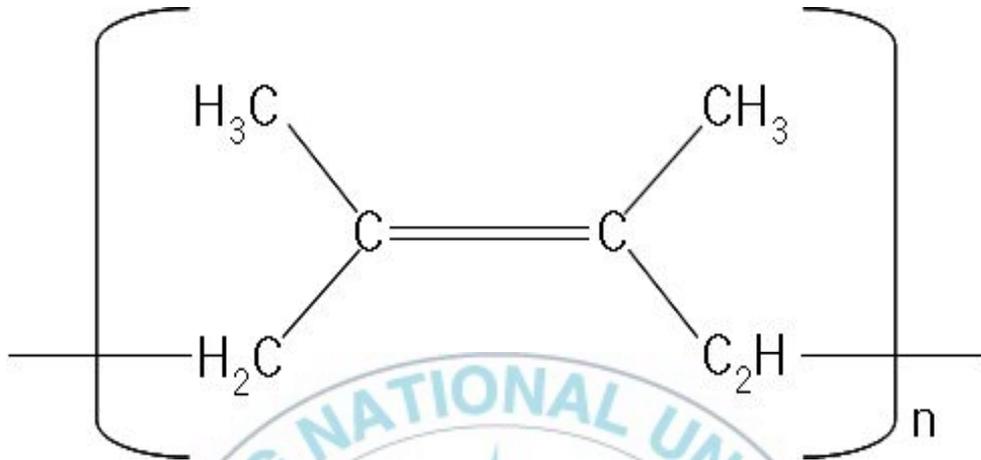
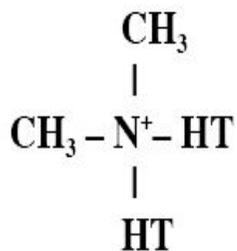


Figure 7. Structure of Natural Rubber.

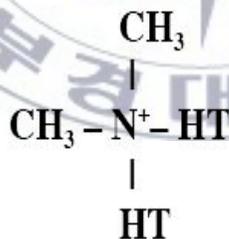
3.1.2 보강제 (Fillers)

실험에 사용된 Montmorillonite(MMT)는 Southency product OLS(organically modified layered silicate)를 사용하였으며 OLS별 modified agent를 Figure 8~ Figure 12에 나타내었다.



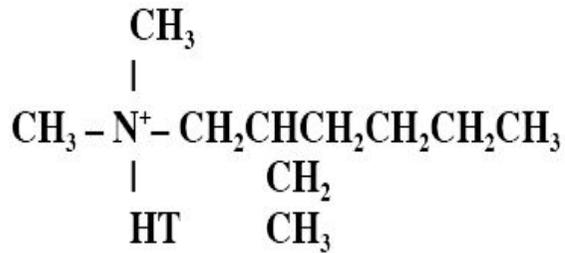
Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Figure 8. Type of modified agent at OLS-15A.



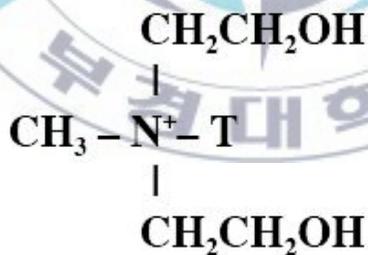
Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Figure 9. Type of modified agent at OLS-20A.



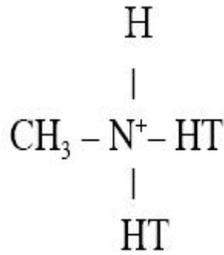
Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Figure 10. Type of modified agent at OLS-25A.



Where T is Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Figure 11. Type of modified agent at OLS-30B.



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Figure 12. Type of modified agent at OLS-93A.

3.1.3 첨가제 (Additives)

가황 촉진제와 병용하여 그 촉진효과를 완전하게 하기 위하여 (주)길천에서 제조된 백색분말의 고무용 1호 무기계 금속산화물인 Zinc Oxide(ZnO)를 사용하였으며 Kneader와 Roll에서의 원활한 가공, filler의 분산도의 증가와 가황 촉진효과를 위해 상온에서 열상결정이고, 녹는점이 71 ~ 71.5°C이며 비중이 0.84인 LG 화학의 Stearic acid(St/A)를 사용하였다. 구조식은 Fig 13에 나타내었다.

천연고무의 내오존성 개선을 위하여 자주 사용되는 산화방지제 아민계, 페놀계, 황에스테르계 중 아민계인 4,4' Di($\alpha_3\alpha$ -dimethylbenzyl)diphenylamine의 Nauguard 445를 사용하였다.

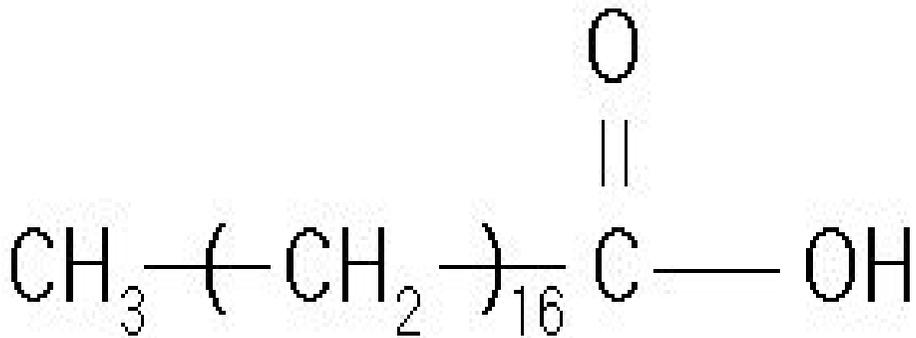


Figure 13. Structure of stearic acid.

3.1.4 가교제 및 가교촉진제

실험에 사용된 가교제는 디엔교 고무에 널리 사용되는 (주)세광화학에서 제조된 순도 99.9% sulfur를 사용하였다.

가교 system에 대한 가교속도조절을 위해 사용한 촉진제는 Thiazole계인 Dibenzothiazyl disulfide(MBTS;DM)를 사용하였다.

3.2 실험 장치

3.2.1 Kneader

고무 compound를 제조하기 위해 일본 Moriyama사의 model DS1-5MHB-E dispersion mixer 밀폐형 니더를 사용하였다.

3.2.2 Roll mill

고무 compound를 제조하기 위해 한국 DAE JUNG사의 DJ M 10×25 open-roll mill을 사용하였다.

3.2.3 Hot press machine

고무 compound의 성형을 위해 한국 KUKDONG사의 SDL2 press를 사용하였다.

3.2.4 Oscillating disk rheometer(ODR)

고무 compound의 프레스 가공 시에 가공 토크(Torque) 값과 적정가황 조건을 구하기 위하여 독일 Zwick사의 model 4308 ODR을 사용하여 가공중의 최소와 최대 토크 값과 t_{90} 및 t_{10} 을 측정하였다.

3.2.5 경도계(Hardness tester)

시험용 시편의 경도를 측정하기 위하여 ASKER LTD.의 경도계(Type A)를 사용하였다.

3.2.6 비중계(Densitomer)

각 시편의 비중을 측정하기 위하여 UESHIMA LTD.의 비중계(Model : DMA-3)를 사용하였다.

3.2.7 Universal testing machine(UTM)

제조된 시편의 기계적 물성을 측정하기 위하여 Instron LTD.의 UTM(Model : 3345)을 사용하였다.

3.2.8 데마티어 시험기(Demattia Flex-Cracking apparatus)

고무 시험편의 균열 성장을 평가하기 위하여 UESHIMA LTD.의 Demattia Flex-Cracking apparatus(Model : 890454)을 사용하였다.

3.2.9 Abrasion tester

고무 시험편의 내마모성을 측정하기 위해 일본 YAsuda Seiki LTD.의 N.B.S Abrasion tester(Model : 271N)와 AKRON'S RUBBER ABRASION TESTER를 사용하였다.

3.2.10 Mooney Visco Meter

고무 시험편의 점도 변화를 측정하기 위해 DAEYUNG ENGINEERING 사의 MOONEY VISCO METER(Model : DMC-200C)를 사용하였다.

3.3 실험방법

고무를 Kneader에 투입 후 일정시간의 소련작업을 거쳐 첨가제, 충전제 등을 투입하여 약 10분간 혼련시켰다. 이때 Kneader의 내부온도는 약 100 ~ 105℃ 범위로 유지하였다.

이와 같이 제조한 compound를 open roll mill에서 가교제와 가교촉진제를 넣고 약 6분간 Mixing후 compound를 3 ~5mm두께로 sheet를 제조하였다. Compound 일부로 ODR을 이용하여 155℃에서 가공 토크 값 및 최적가황시간 즉 t_{90} 을 측정한 후 그에 따라 120kg/cm²압의 press를 이용하여 평탄 시험용 시편을 제조하였다.

본 실험에서 demattia test를 위하여 사용된 press용 금형은 Figure 14에 나타내었고, mechanical properties 측정을 위한 금형은 Figure 15에 나타내었다. Figure 16은 고무 sheet를 제조하는 공정을 간단하게 나타낸 것이다.

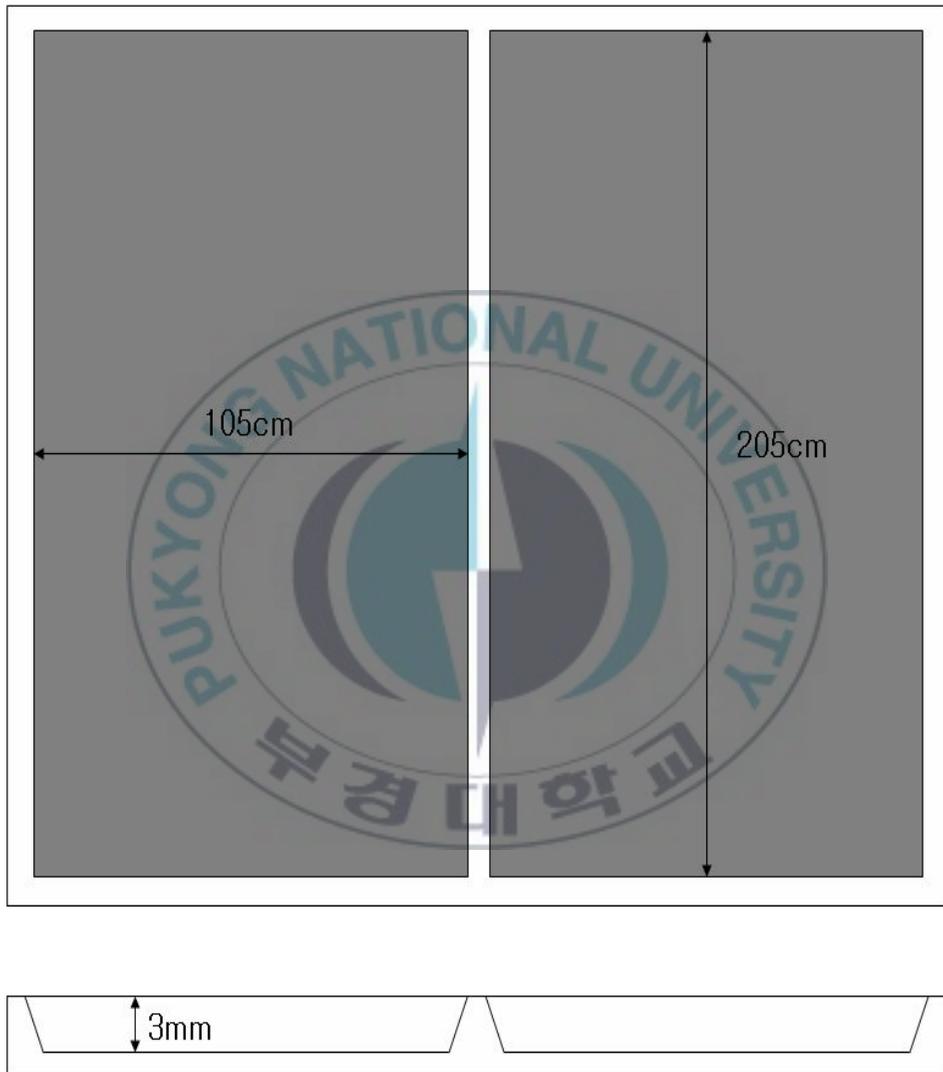


Figure 14. Shape of a mold for demattia sheet by pressing molding.

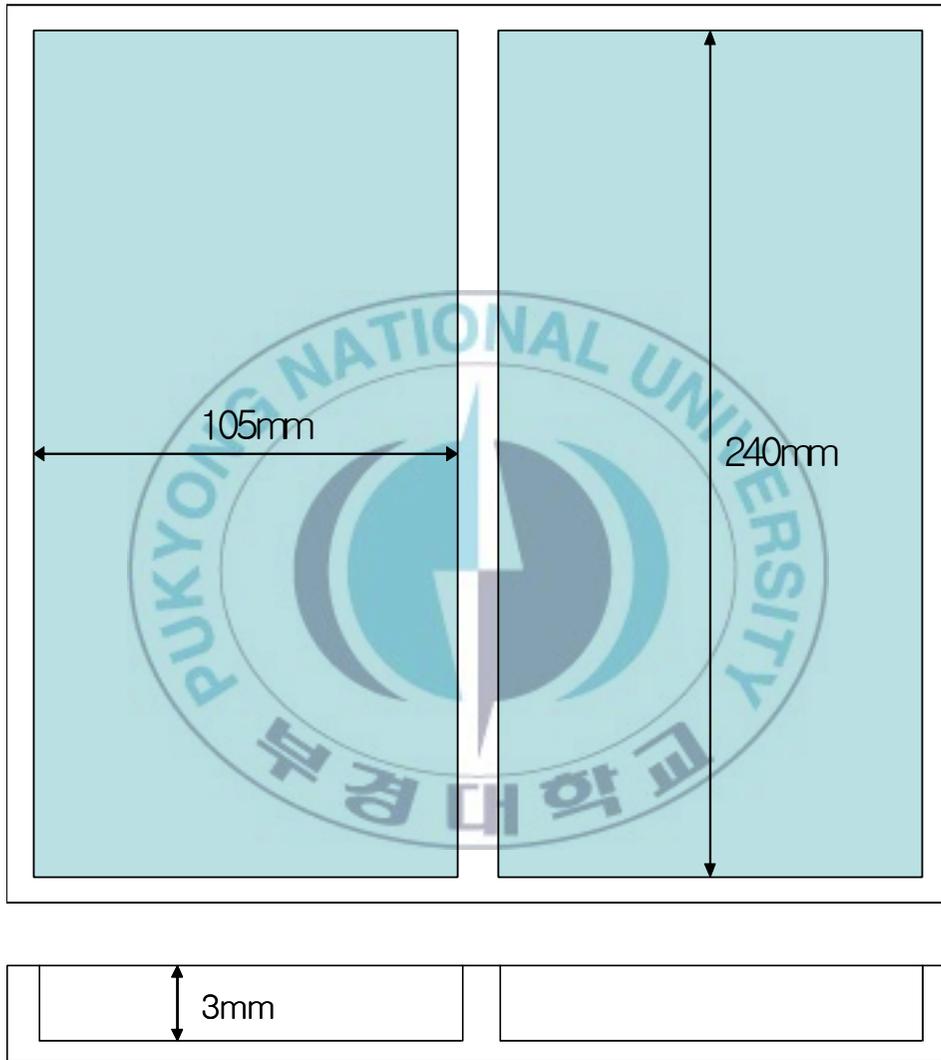


Figure 15. Shape of a mold for Vulcanizing sheet by pressing molding.

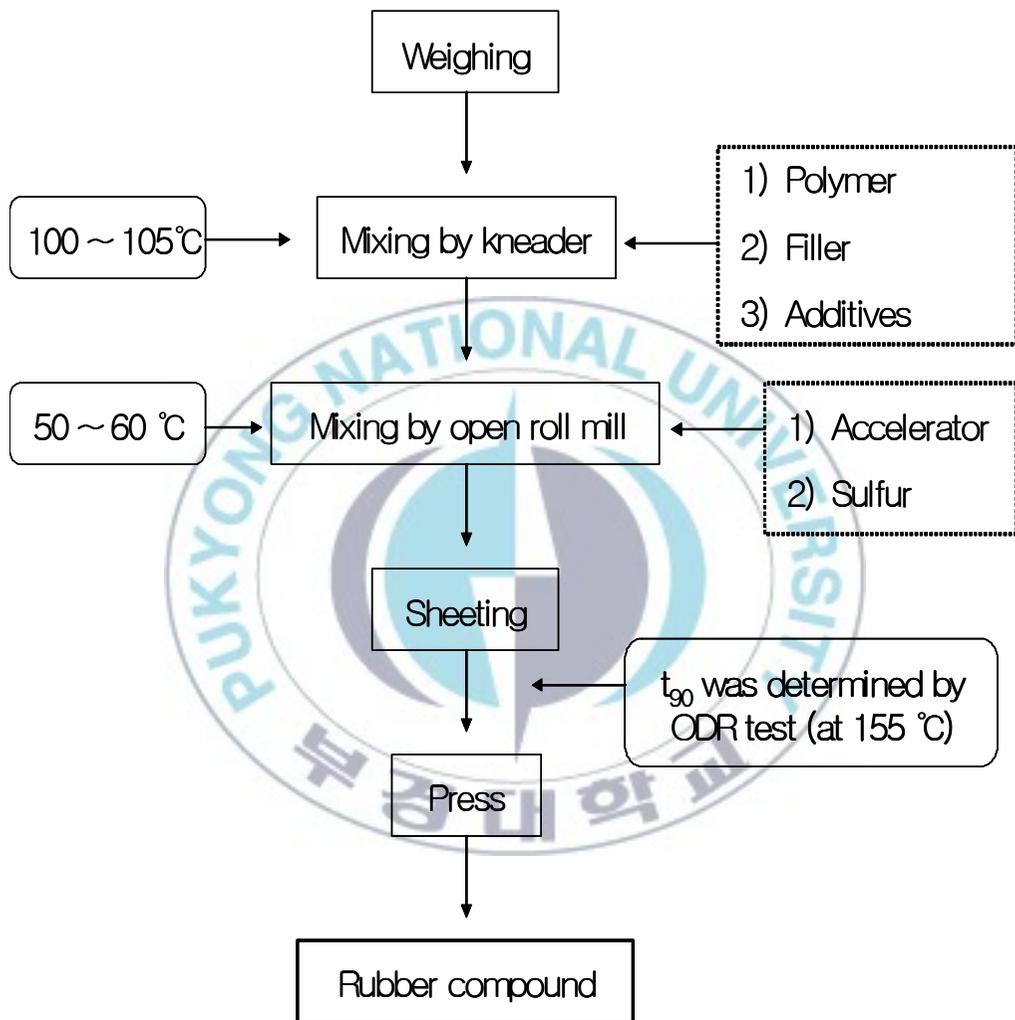


Figure 16. Procedure for preparation of rubber compound.

3.4 물리적 특성

3.4.1 경도(Hardness)

경도는 KS M 6518 에 준하여 Figure 17과 같은 스프링식 경도 시험기 (쇼어형 경도 시험기) Asker A type의 경도계로 측정하였다. 시편의 두께는 각각 12mm 이상으로 5회 반복 측정한 후, 평균값을 고무 시편의 경도로 하였다.



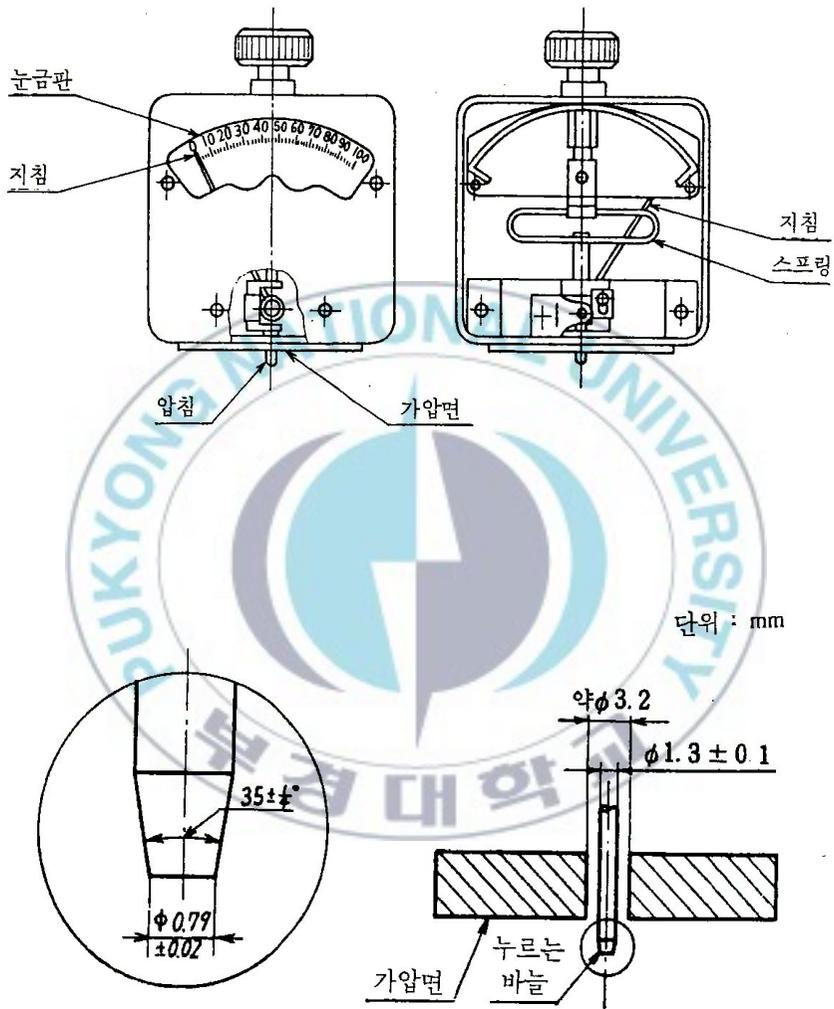


Figure 17. Shape of durometer type A hardness tester.

3.4.2 인장강도 / 인장응력 / 신장율 (Tensile strength / Modulus / Elongation)

고무 시편을 KS M 6518에 준하여 3mm내외의 두께로 Figure 18과 같은 아령형 3호형 시험편을 제작하였다. UTM(Universal testing machine)을 사용해 인장강도, 300% modulus, 신장율을 측정하였고 시험편은 5개로 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 취하였다. 인장강도, 신장율 및 인장응력 계산은 다음과 같다.

가. 인장강도

$$T_B = \frac{F_B}{A} \quad (1)$$

T_B 는 인장강도[kgf/cm² {MPa}], F_B 는 최대 하중[kgf { N }], A 는 시험편의 단면적(cm²)이다.

나. 신장율

$$E_B = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (2)$$

E_B 는 신장율(%), L_0 는 표선 거리(mm), L_1 은 절단될 때의 표선 사이의 길이(mm)이다.

다. 인장응력

$$M_n = \frac{F_n}{A} \quad (3)$$

M_n 은 인장응력[kgf/cm² {MPa}], F_n 은 특정한 신장율(%)에서의 하중 [kgf {N}], A 는 시험편의 단면적(cm²)이다.



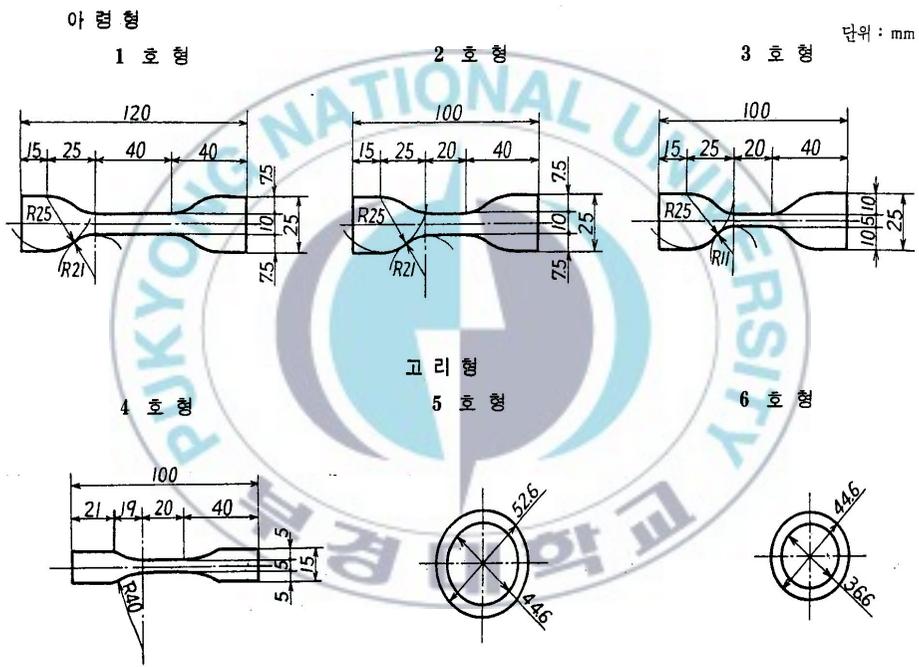


Figure 18. Standards of Tensile strength specimen.

3.4.3 인열강도(Tear strength)

고무 시편을 KS M 6518에 준하여 두께 2.3 ~ 2.8mm의 두께로 Figure 19의 B형을 택하여 시험편을 제작하였다. UTM(Universal testing machine)을 사용해 인열강도를 측정하였고 시험편은 5개로 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 취하였다. 인열강도 계산은 다음과 같다.

$$T_R = \frac{F}{t} \quad (1)$$

TR은 인열강도[kgf/cm {N/m}], F는 최대 하중[kgf {N}], t는 시험편의 두께(cm)이다.



3.4.4 내마모성(Abrasion resistance : NBS, Akron)

가. Testing Method for Abrasion of Vulcanized Rubber(NBS Method)

KS M 6625 규격에 준하여 Figure 20과 같이 두께가 6.3mm, 한변의 길이가 25.4mm인 정사각형으로 시험편을 제조하여 측정하였다. 시험편의 수는 3개로 그 평균값을 취하였다.

시험편의 내마모율은 다음 식에 따라 계산하였다.

$$AI = \frac{R_1}{R_2} \times 100$$

AI는 내마모율(%), R1은 시험하고자 하는 시험편이 2.54mm 마모되는데 필요한 회전수, R2는 마모용 기준물 시험편(reference material of abrasion : RMA)이 2.54mm 마모되는데 필요한 평균 회전수이다.

NBS tester를 이용하여 내마모율을 측정하는데는 마모용 기준물 시험편과 시험용 연마지의 전처리를 위한 마모용 기준물이 필요한데 그 배합과 조건은 다음 Table 1과 같다.

Table 1 마모용 기준물(흑색물)의 배합과 조건

배 합 제	배 합 량(phr)
Natsyn 2200	100
Plio Lite S6B	2.5
St/A	2.0
Carbon black N 762	40
Carbon black N 330	5.0
페닐-베타-나프틸 아민	1.0
2-(모르포리노티오) 벤조티졸	0.8
ZnO	2.0
Sulfur	2.0

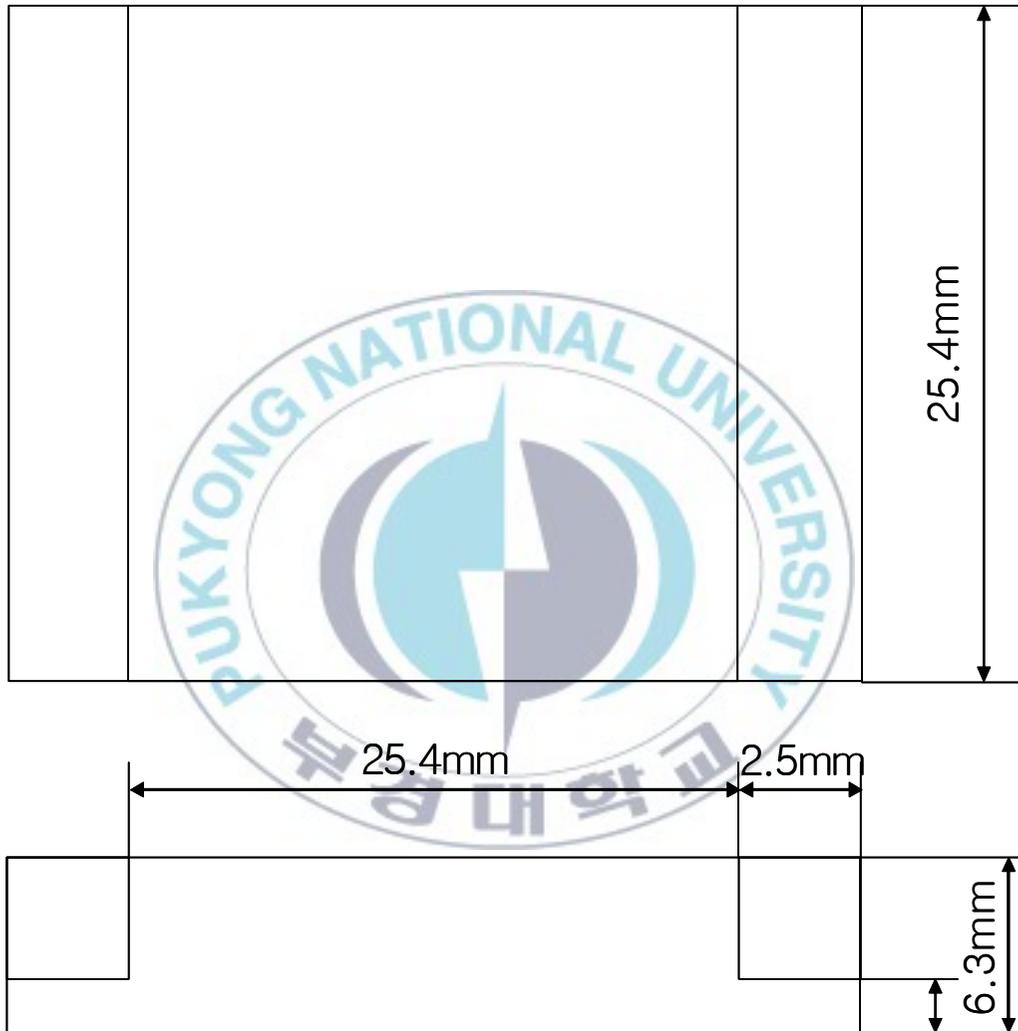


Figure 20. Shape of NBS specimen.

나. Testing Method for Abrasion of Vulcanized Rubber(Akron Method)

KS M 6624 규격에 준하여 시험편의 치수는 지름 $63.5 \pm 0.50\text{mm}$, 두께 $12.7 \pm 0.50\text{mm}$, 지름 $12.7 \pm 0.50\text{mm}$ 의 중심 구멍이 있는 시편을 제조하여 측정하였다. 시험편의 수는 5개로 그 평균값을 취하였고 시험 장치의 세부 구조는 Figure 21에 나타내었다.

시험편의 내마모율은 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\text{내마모율}(\%) = \frac{S}{T} \times 100$$

S는 5개의 표준 시험편에 대하여 시험한 결과의 평균값으로 계산한 1,000회에 해당하는 마모 손실 용적, T는 5개의 시험편에 대하여 시험한 결과의 평균값으로 계산한 1,000회에 해당하는 마모 손실 용적이다. 표준 시험편의 표준 배합은 다음 Table 2와 같다.

Table 2 표준 배합

	A(tire tread) 배합	B(shoe sole) 배합
Natural Rubber RSS#1	100	100
ZnO	5	4
St/A	3	3
디옥틸프탈산	-	3
침강성 경질 탄산칼슘	-	60
Carbon black EPC	50	60
노 방 제 D	1	1
M	-	1
DM	1	-
Sulfur	3	3
가황 조건	144°C × 40min	153°C × 40min

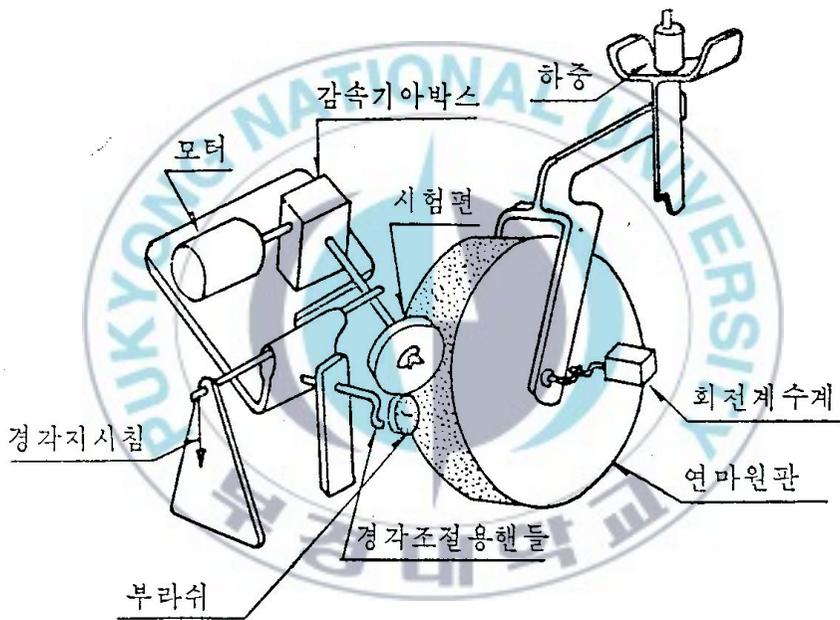


Figure 21. Structure of the Akron tester.

3.4.5 균열 성장 저항성(Crack Growth Resistance : Demattia Flex-Cracking Appartus)

KS M 6695 규격에 준하여 시험편의 모양 및 치수를 Figure 22와 같이 제작하여 3개의 시험편을 분당 굴곡 횟수 300회로 하여 균열이 일어나는 굴곡횟수를 측정하였다.

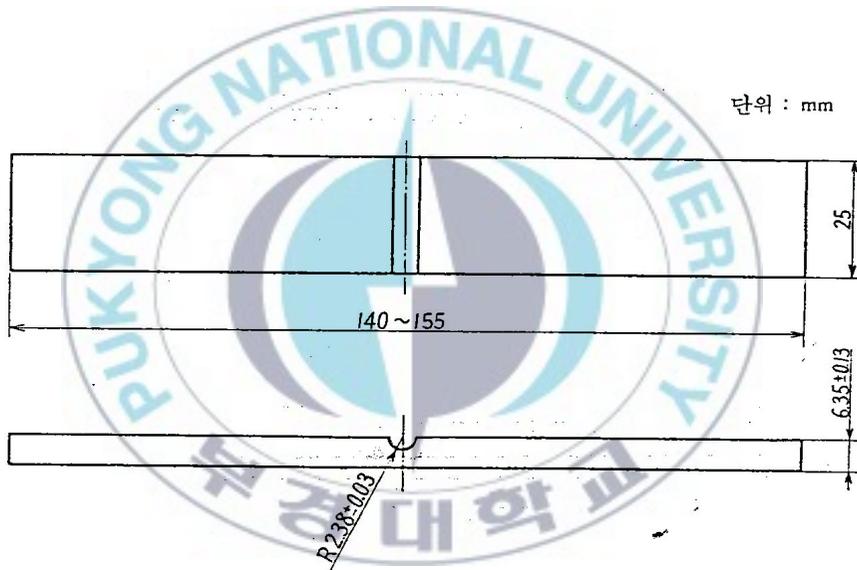


Figure 22. Shape of demattia specimen.

3.4.6 무늬 점도(Mooney Viscosity : Mooney Visco Meter)

KS M ISO 289-1 규격에 준하여 $100\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 에서 4분간 ML(1+4)를 측정하였다.



IV. 결과 및 고찰

4.1 Organically modified layered silicate(OLS) 첨가에 따른 천연고무(Natural Rubber)의 특성

실험에 사용한 시편은 천연고무(SVR 3L) 100phr에 산화아연(ZnO) 5phr, 스테아린산(St/A) 2phr, 산화방지제(Nauguard 445) 1phr을 넣고 OLS(Organically modified layered silicate)별로 각각 0, 1, 3, 5, 10phr 변량하여 투입하였다. 설정된 배합은 Table. 3과 같다.

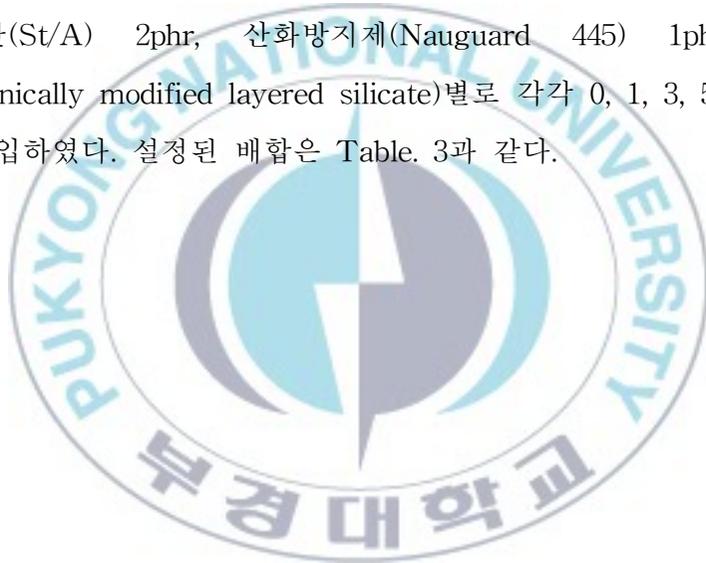


Table. 3 Arrangement recipe of Organically modified layered silicate(OLS) in Natural Rubber(NR)

	N-11	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	N-8	N-9
NR	100								
ZnO	5.0								
St/A	2.0								
Nauguard 445	1.0								
Na+ -MMT	-	1	3	5	10	-	-	-	-
OLS-15A	-	-	-	-	-	1	3	5	10
OLS-20A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-25A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-30B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-93A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DM	3.0								
Sulfur	3.0								

	N-10	N-11	N-12	N-13	N-14	N-15	N-16	N-17
NR	100							
ZnO	5.0							
St/A	2.0							
Nauguard 445	1.0							
Na+ -MMT	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-15A	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-20A	1	3	5	10	-	-	-	-
OLS-25A	-	-	-	-	1	3	5	10
OLS-30B	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-93A	-	-	-	-	-	-	-	-
DM	3.0							
Sulfur	3.0							

	N-18	N-19	N-20	N-21	N-22	N-23	N-24	N-25
NR	100							
ZnO	5.0							
St/A	2.0							
Nauguard 445	1.0							
Na+ -MMT	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-15A	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-20A	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-25A	-	-	-	-	-	-	-	-
OLS-30B	1	3	5	10	-	-	-	-
OLS-93A	-	-	-	-	1	3	5	10
DM	3.0							
Sulfur	3.0							

4.1.1 가황 특성

Table. 3의 배합표에 따라 OLS별 각각의 가황 곡선을 Figure 23 ~ Figure 26에 나타내었다. 충전제가 투입되지 않은 N-1과 개질되지 않은 Na^+ -MMT가 첨가된 N-2, 3, 4, 5에 비해 OLS-93A를 제외한 다른 OLS 들에서 최적가황시간 및 스코치시간이 빨라졌음을 알 수 있다. 이는 클레이 층에 있는 유기 암모늄 양이온(quaternary ammonium salt)에 의한 가교 촉진 효과 및 두께(0.5~1nm)에 비해 넓은 면적(200nm×300nm)을 가지는 클레이 판상의 독특한 형태로 인한 높은 열전달 특성에 따른 것으로 판단된다.

OLS별 가교속도를 비교할 때 OLS-15A가 가장 빠르고 OLS-93A가 가장 느리며 OLS함량이 3phr 이상일 때 최적가황시간 및 스코치시간의 촉진이 둔화됨을 알 수 있다. OLS 3phr일 때의 t_{90} , t_{10} 을 Figure 27에 나타내었다.

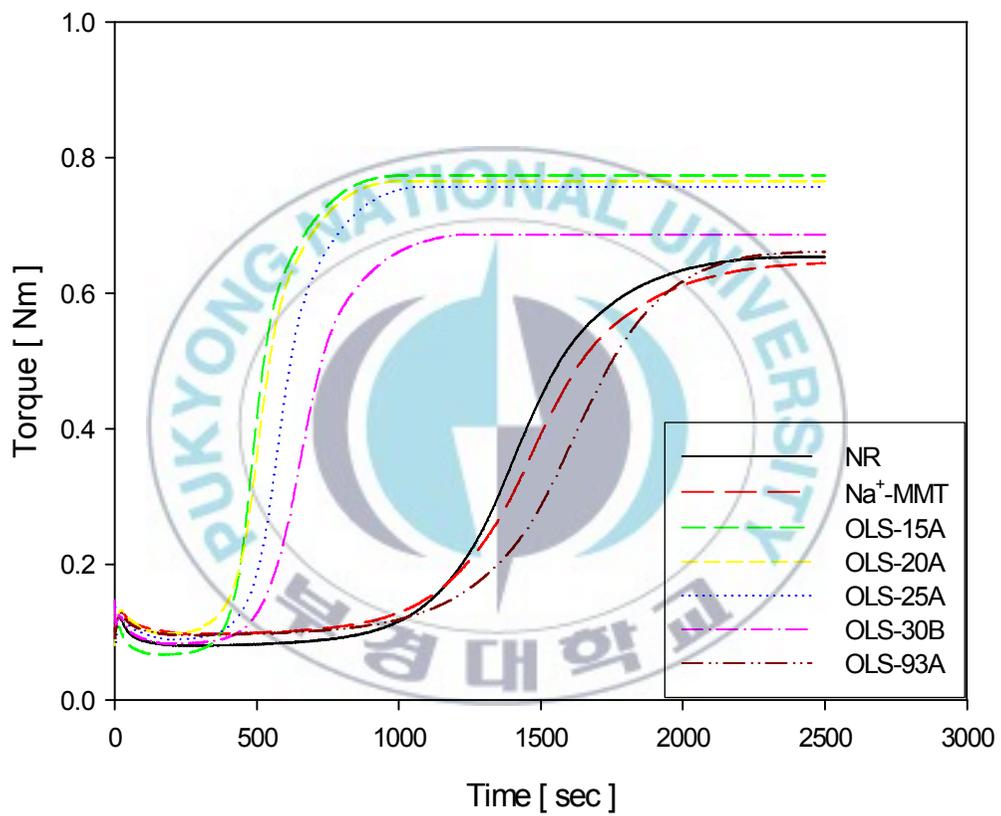


Figure 23. Cure characteristics of OLS 1phr.

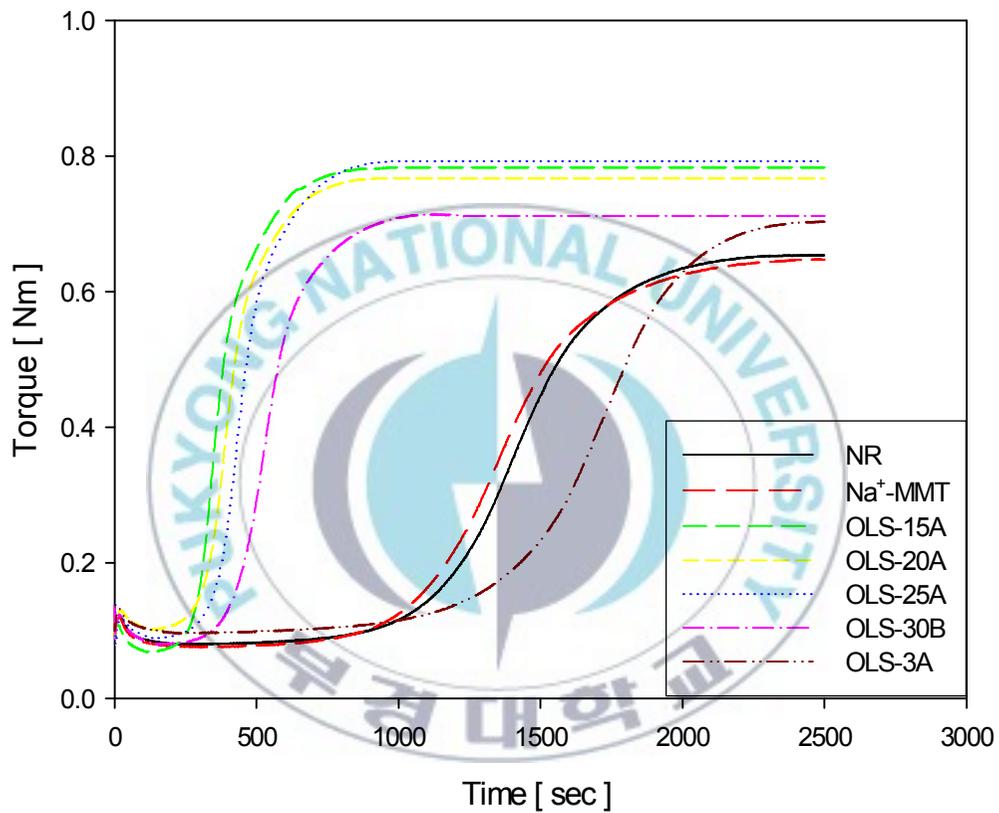


Figure 24. Cure characteristics of OLS 3phr.

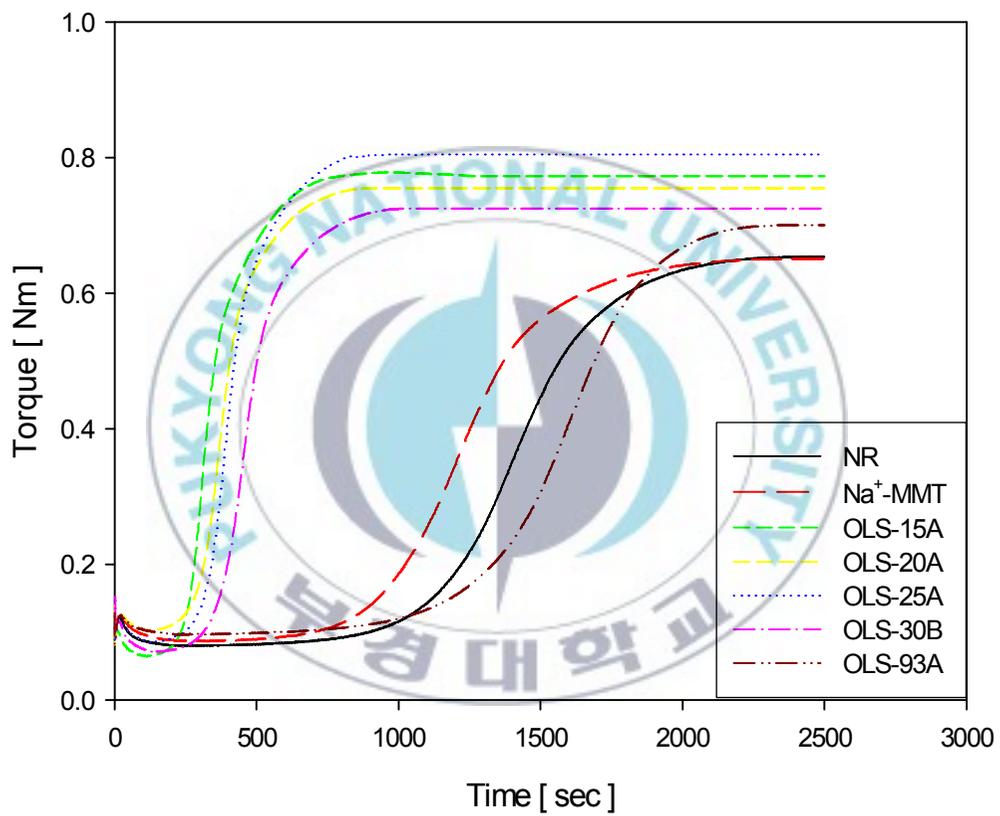


Figure 25. Cure characteristics of OLS 5phr.

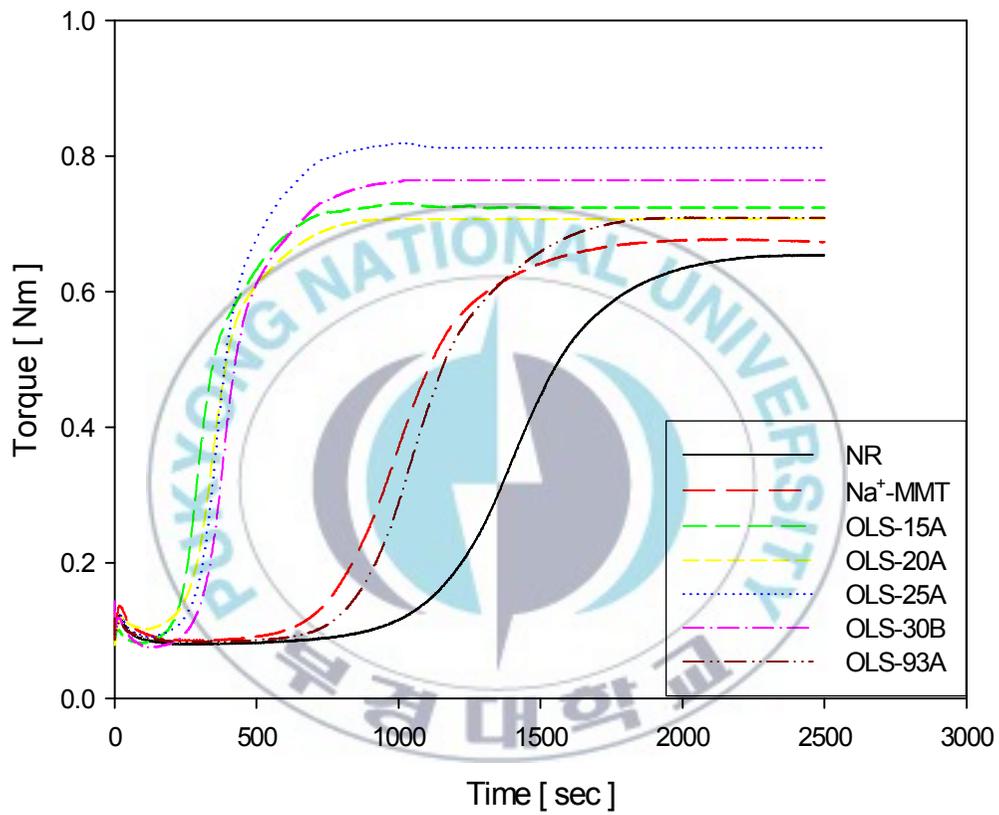


Figure 26. Cure characteristics of OLS10phr.

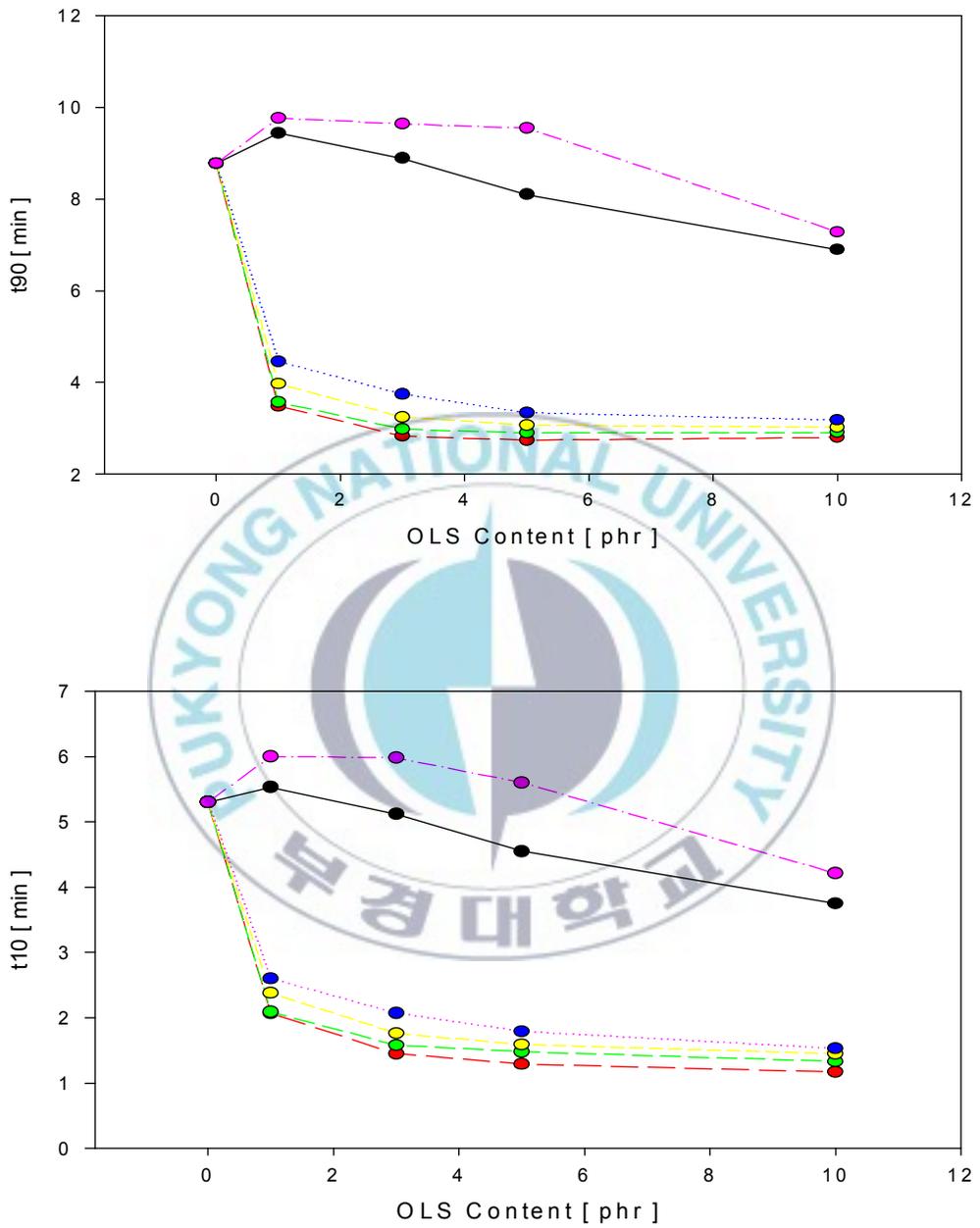


Figure 27. t_{90} and t_{10} at OLS 3phr.

4.1.2 기계적 강도

컴파운딩법에 의한 OLS별, 함량에 따른 삽입(intercalation)과 박리(exfoliation)정도를 인장강도, 모듈러스, 신장율, 인열강도, 내마모성의 기계적 강도의 변화를 이용하여 측정하였다. 고무의 보강효과에 직접 영향을 주는 충전제의 성질로는 입자의 크기, 입자의 표면적, 입자의 형, 입자 표면의 화학적 성질, 적정 충전량, 분산 상태, 결정 구조 등으로 알려져 있다.

먼저, OLS 중 가장 뛰어난 물성을 나타낸 OLS-15A와 개질하지 않은 Na^+ -MMT의 인장강도, 모듈러스, 신장율을 비교한 Figure 28 ~ Figure 30을 살펴보면 개질에 따른 삽입과 박리의 증가로 물성증대효과를 볼 수 있다. Na^+ -MMT는 실리케이트 시트 간에 존재하는 강력한 van der Waals 인력으로 인하여 층간 거리를 증대시키고자 하는 경우 상당히 큰 엔탈피 증가를 감수해야 하며, 고무의 입장에서 보면 대체로 분자량이 매우 크고, 고무 사슬 사이의 엉킴(entanglement) 현상으로 분자운동성이 매우 낮아 실리케이트 나노 시트 사이의 미소한 빈 공간으로 고무 사슬의 삽입(intercalation) 하는 것이 힘들지만 OLS-15A는 유기화제를 이용한 양이온 교환 반응으로 층간 d-spacing 증가와 친수성을 감소시켜 고무 사슬의 층간 삽입(intercalation)의 용이로 분산효과가 더 뛰어났다고 판단된다. OLS별 물성차이는 다른 OLS와 비교해 OLS-15A의 보다 넓은 실리케이트 나노 시트사이의 d-spacing, 높은 modifier concentration, 유기화제인 quaternary ammonium salt의 보다 많은 $-\text{CH}_3$ 로 인한 것으로 판단된다. 하지만 유기화제를 이용한 개질된 OLS의 물성증가효과는 첨가량이 3phr 이상인 경우 둔화되기 시작하는데 이는 컴파운딩법의 한계성을 나타내는 것으로 판단된다. 컴파운딩법은 기존의 제조법과 동일하게 가공

설비를 이용할 수 있어 상업적인 면에서 가장 바람직한 방법이지만 오직 기계적 혼합에만 의존하기 때문에 hydrophobic한 성질의 고분자 물질을 hydrophilic한 충전 사이드에 삽입시키기가 매우 어려워 과량의 OLS 첨가에 한계를 가지고 있어 기존 충전제인 carbon black이나 silica와의 대체를 기대하기 어렵고 hybrid filler로 소량의 첨가로만 사용이 가능할 것으로 판단된다.

Figure 31에 나타낸 인열에너지를 보면 앞선 인장강도와 같은 경향을 보이고 있다. 실리카 충전제의 경우 일정 응력 하에서 고무와 보강제 사이의 결합력이 낮아 보강제에서 고무 사슬들이 미끄러지거나 이탈되어 tear tip에서 응력 집중이 완화되어 인열저항성이 증가하는 것으로 알려져 있다.

실리케이트 나노 시트도 표면의 -OH기로 인하여 친수성을 띄고 있어 고무 사슬과의 결합력이 약하여 실리카 충전제와 같이 tear tip에서의 응력 집중이 완화되어 높은 인열저항성을 나타낸다. OLS-15A는 Na^+ -MMT와 비교해 높은 분산도로 인한 보강력의 향상으로 인열저항성이 높게 나타난다고 판단된다.

내마모성은 Figure 32와 Figure 33에 나타내었다. NBS, Akron abrasion test에서 OLS-15A는 Na^+ -MMT에 비해 약간의 향상을 확인할 수 있으나 높은 보강제 비표면적에 의한 보강성을 감안한다면 앞서의 기계적 물성의 향상도에 비추어 크게 나아진 점이 없음을 알 수 있다.

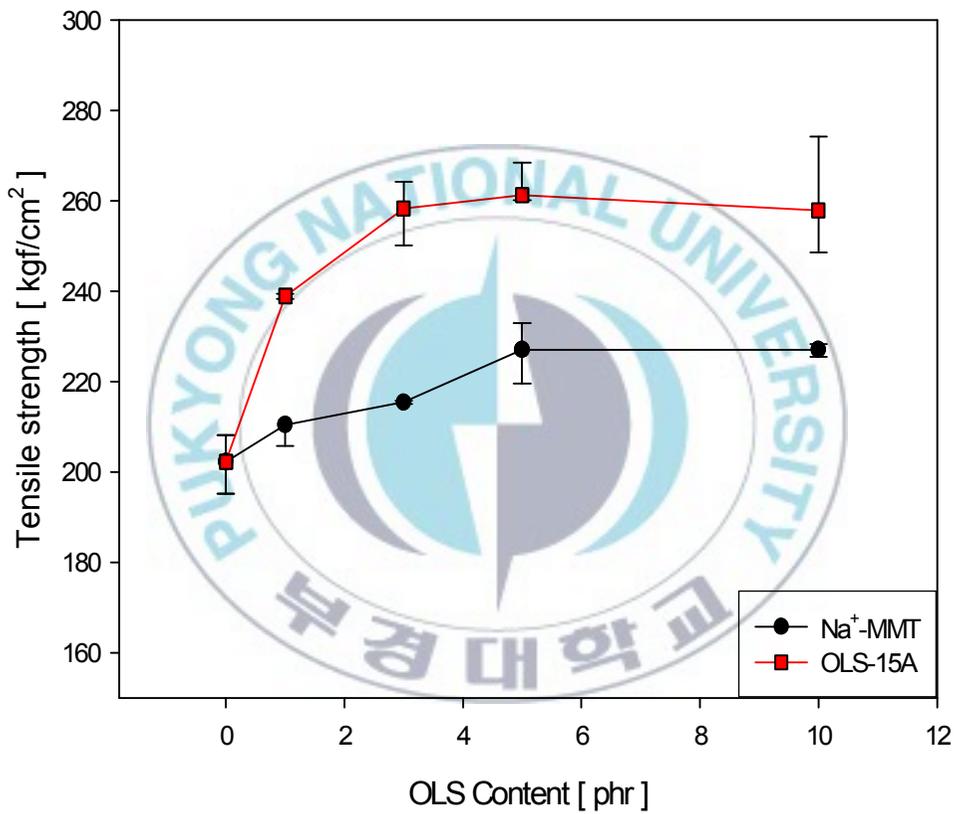


Figure 28. Tensile strength of NR with OLS content.

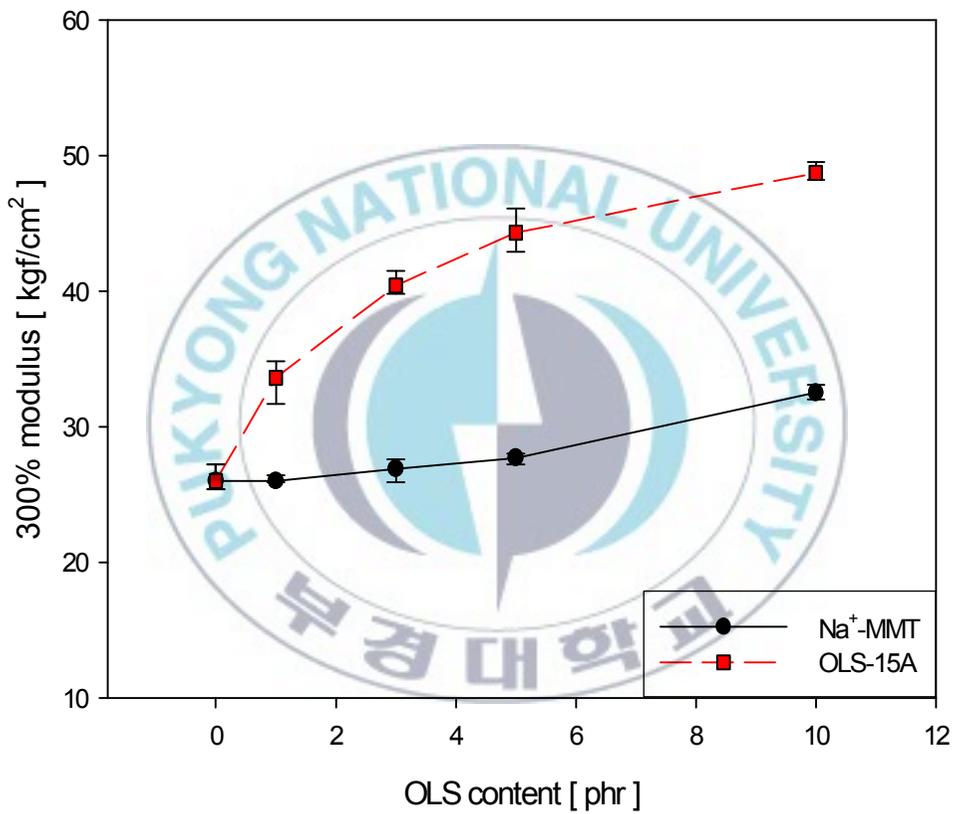


Figure 29. 300% modulus of NR with OLS content.

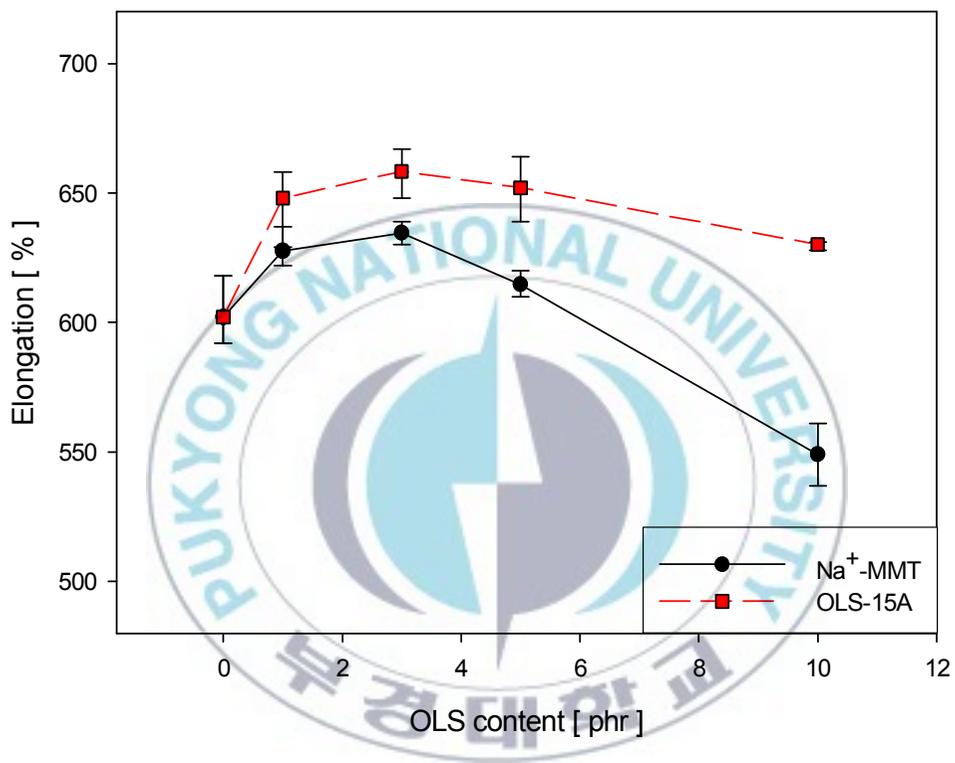


Figure 30. Elongation of NR with OLS content.

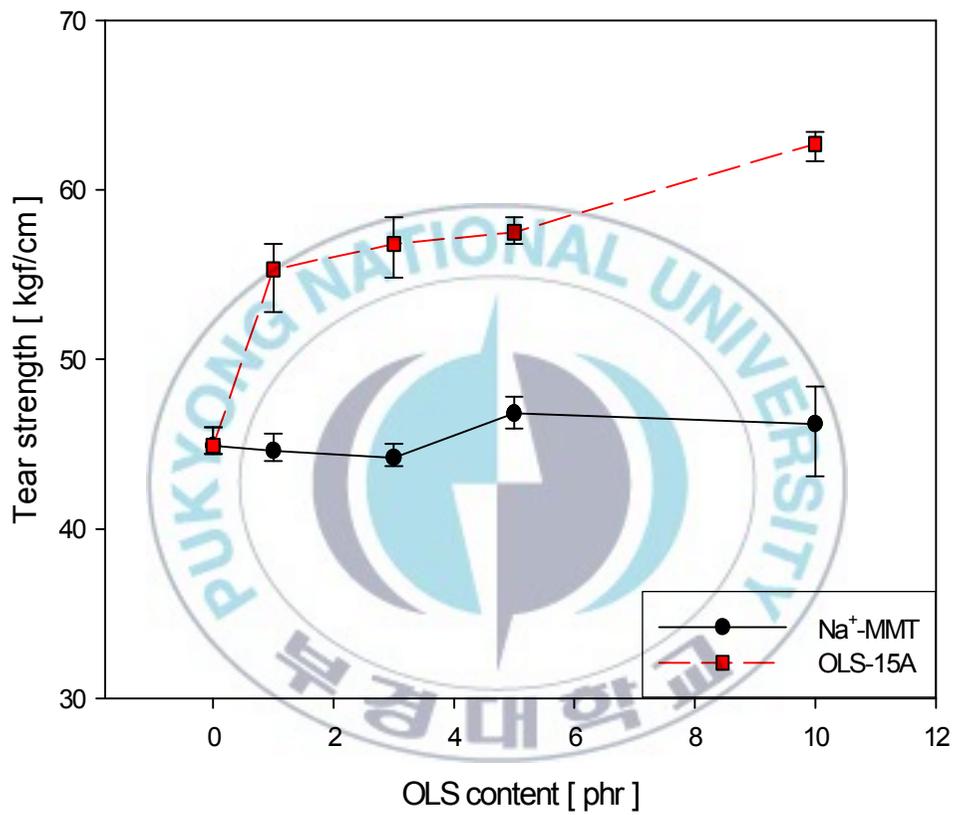


Figure 31. Tear strength of NR with OLS content.

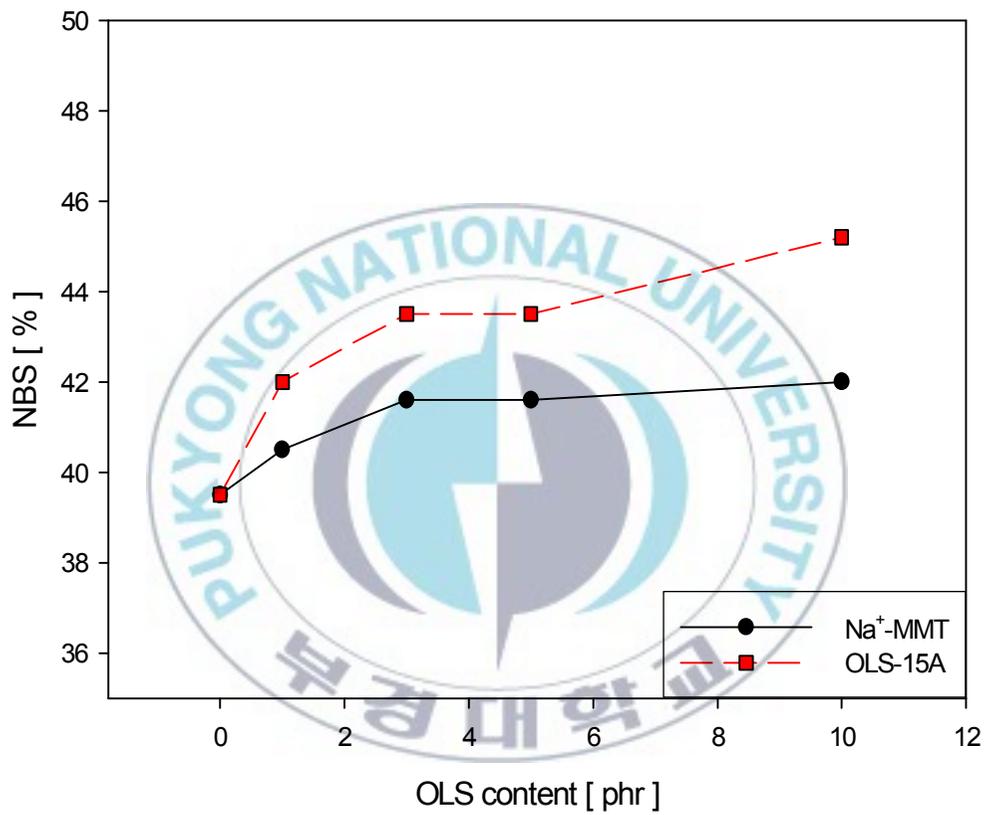


Figure 32. NBS of NR with OLS content.

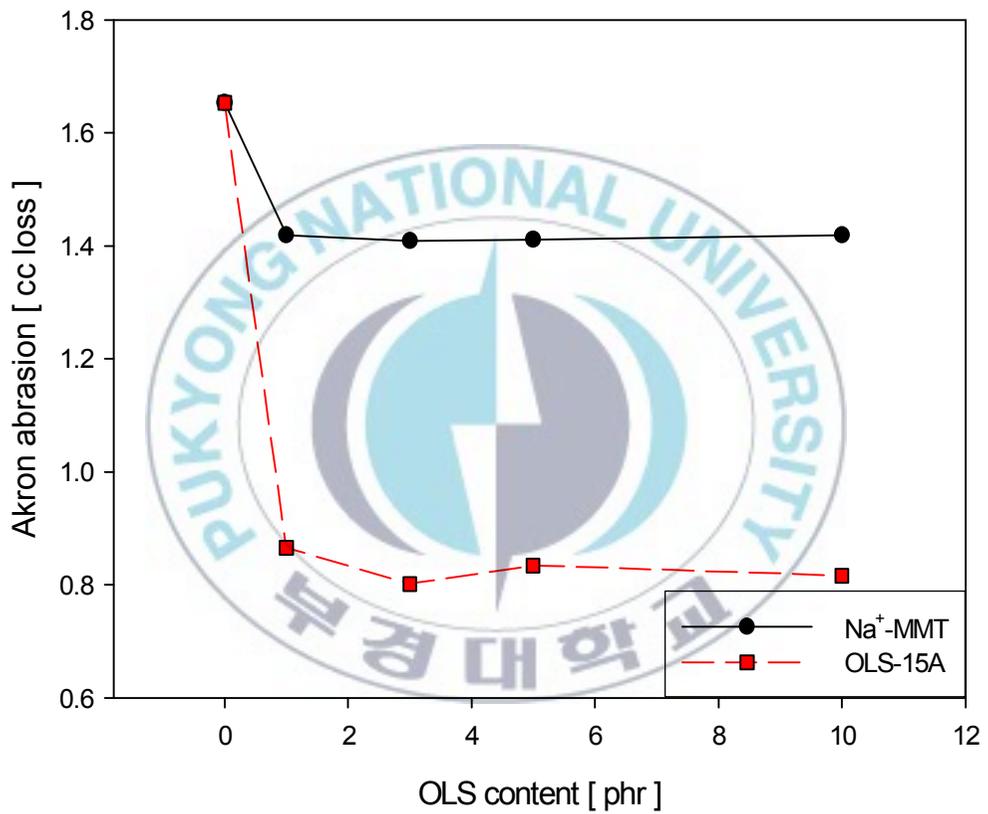


Figure 33. Akron abrasion of NR with OLS content.

4.1.3 Mooney viscosity

Figure 34에 Na^+ -MMT와 OLS-15A의 무늬점도 변화를 나타내었다. 이는 실리케이트 나노 시트의 삽입과 박리의 정도를 증가시키기 위해 도입된 과량의 modified agent인 quaternary ammonium salt가 고무 사슬 사이로 스며 나와 윤활제 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다. Na^+ -MMT의 경우 유기화제로 개질되지 않은 상태로 일반적인 충전제 첨가했을때와 같은 경향을 나타낸다.



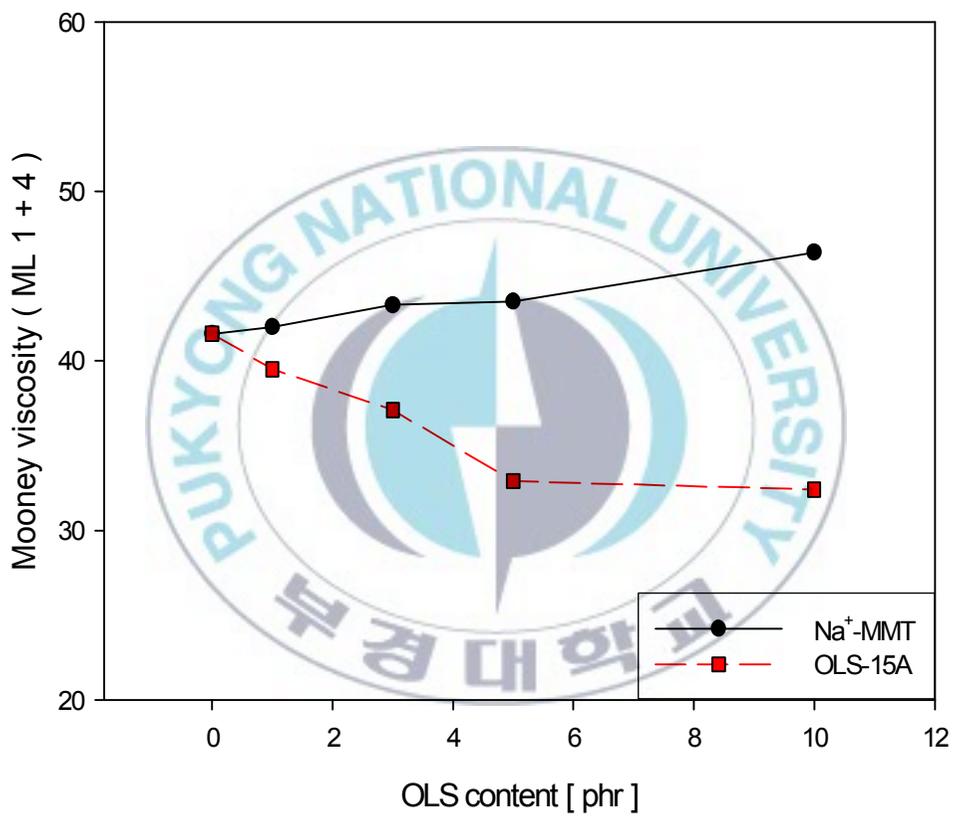


Figure 34. Mooney viscosity of NR with OLS content.

4.1.4 Crack growth test

크랙성장저항성을 알아보려고 OLS별, 함량별에 따라 크랙성장속도를 측정하였다. 같은 고무재료라도 피로에 의한 크랙성장은 여러 가지 변수에 의해 영향을 받는다. 그 중 가장 큰 영향을 미치는 변수가 바로 인열에너지이다. 인열에너지 혹은 다른 말로 변형에너지 완화율(strain energy release rate)은 외부 응력에 의해 재료가 파괴되는데 요구되는 에너지라고 하며, 고무 탄성체에 대하여 주로 사용된다.

Carbon black은 강한 polymer-filler interaction에 의해 크랙성장속도가 빠르고 silica는 filler-filler interaction이 강해 크랙성장속도가 느리다. OLS는 높은 인열에너지를 가지며 silica와 같이 filler-filler interaction이 강해 크랙이 늦게 성장한다. 그 중 OLS-15A는 높은 인열장도에 의해 크랙성장속도가 가장 느리며 3phr 이상 첨가할 경우 오히려 크랙성장속도가 느려지는 경향을 나타내었다. 이는 첨가량이 5phr부터 분산이 되지 않은 OLS가 고무의 표면이나 내부에 결함으로 작용하여 응력이 가해지면 이 결함으로부터 크랙이 성장하였다고 판단된다. Figure 35는 OLS를 3phr 첨가했을 때를 나타내었다.

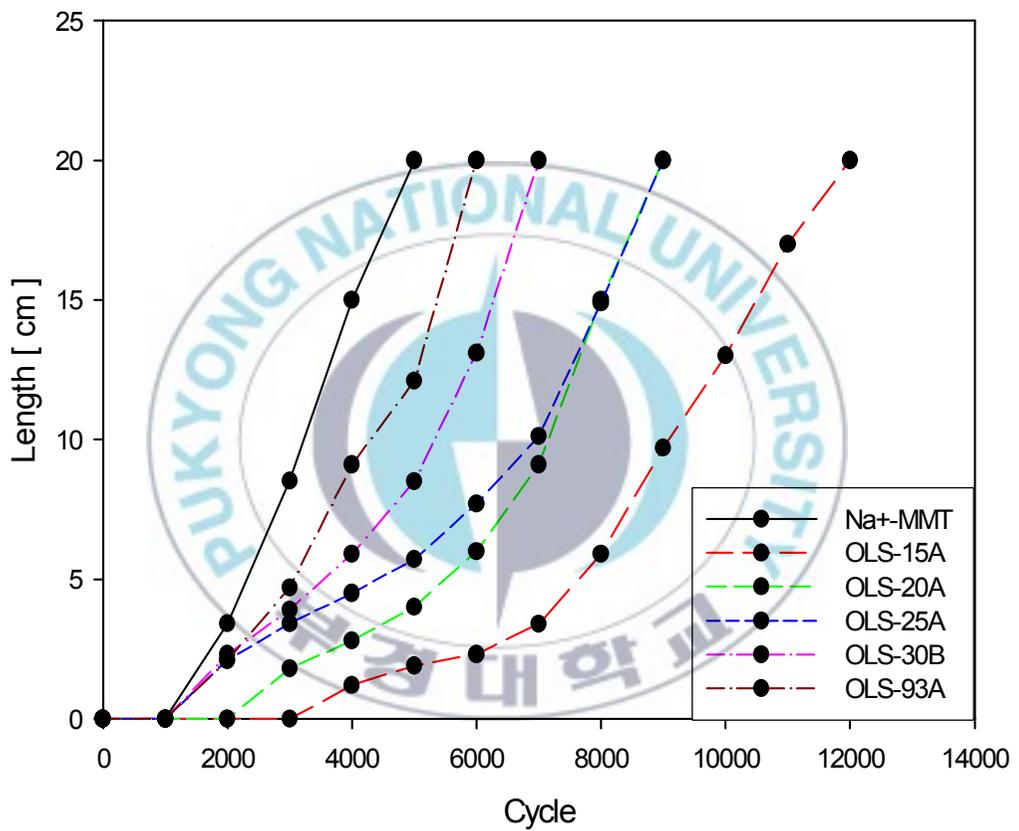


Figure 35. Demattia property of NR with OLS content.

4.1.5 X-RD 회절 패턴

OLS의 고분자 내부에서의 분산 정도를 관찰할 수 있는 방법 중 하나가 X-RD 분석이다. 컴파운딩법에 의한 OLS 분산시 전단력에 의해 고분자 사슬의 층간 삽입으로 d-spacing의 증가와 OLS의 층간 완전 박리가 일어나게 된다. 이 변화를 X-RD 회절 패턴으로 알 수 있다.

컴파운딩법을 이용한 OLS의 분산정도를 인장강도, 인열강도, 내마모율, 균열 성장 등의 물성비교를 통해 NR에 있어서 최적 OLS를 확인하였으며 그에 따른 X-RD를 측정하였다. Figure 36을 보면 컴파운딩법에 의한 OLS의 d-spacing 변화를 관찰할 수 있으며 이를 통해 NR에 OLS-15A의 분산이 일어났음을 재확인할 수 있다. 이와 같이 mixer나 extruder 등의 기계적인 전단응력에 의한 고분자 사슬의 층간 삽입으로 d-spacing이 넓어지는 것은 Fornes 등에 의해 보고된 바 있다.

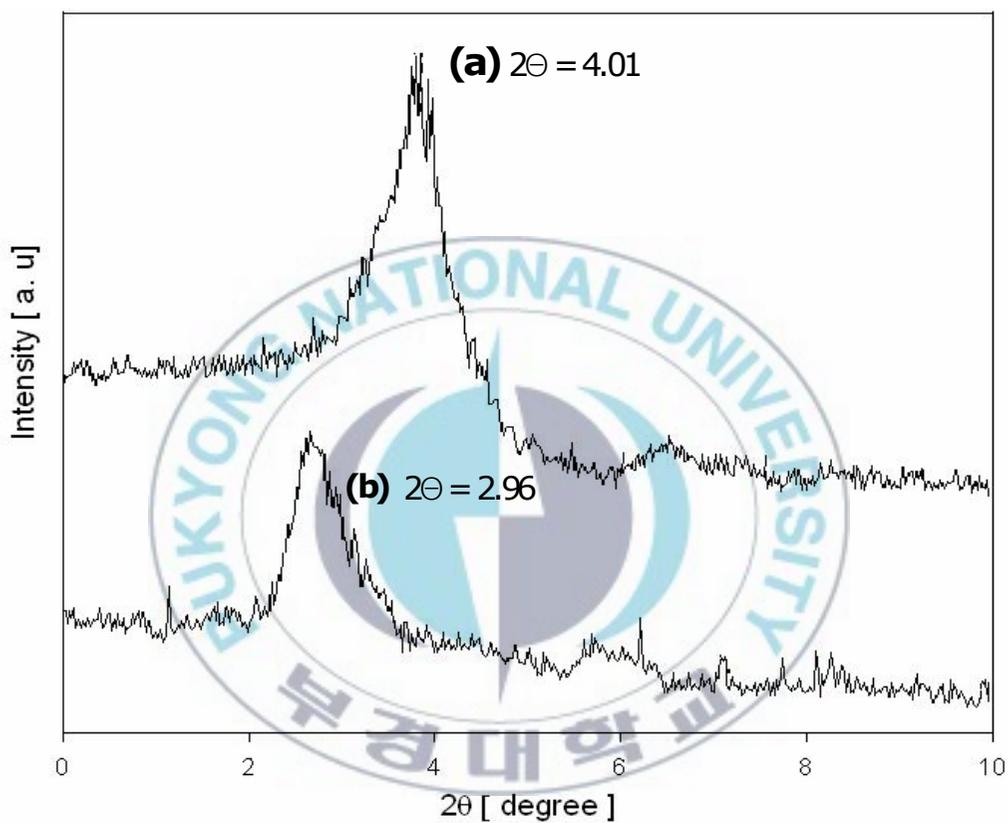


Figure 36. X-RD diffraction pattern of pure OLS and NR nanocomposites

(a) OLS, (b) NR compound(OLS 3phr added)

V. 결 론

컴파운딩법(compounding method)을 이용하여 organically modified layered silicate(OLS)로 보강된 NR nanocomposite을 제조하여 OLS별, 함량별로 삽입과 박리정도에 따른 mechanical properties 변화를 연구하였다. 개질하지 않은 Na^+ -MMT에 비해 개질된 OLS의 경우 mechanical properties에서 보다 나은 효과를 확인할 수 있었으며 OLS의 modified agent에 따른 변화도 확인할 수 있었다. OLS 중 OLS-15A의 mechanical properties가 가장 높았으나 3phr 이상 첨가할 경우 증가가 둔화되거나 오히려 떨어짐을 볼 수 있었다. 이는 순수한 기계의 힘에만 의존한 컴파운딩법은 OLS 분산 시 nanoparticle들의 층간 -OH기로 인한 강한 수소결합과 넓은 비표면적으로 인한 각 입자사이의 높은 반응성 등의 방해인자에 의하여 각각의 입자사이의 d-spacing의 간격을 벌이거나 완전 박리시키는데 미비한 효과가 나타났다고 판단된다. 그 중 OLS-15A가 비록 삽입과 박리현상이 가장 잘 일어나지만 그 함량에서는 3phr이라는 극히 적은 함량의 한계성을 가지는 것을 알 수 있었고 이는 X-RD 분석을 통하여 확인하였다.

OLS 첨가 시 적정가교시간과 스코치시간이 빨라지는 현상을 볼 수 있었다. 이는 modified agent인 quaternary ammonium salt로 인한 것으로 판단되어지며 3phr 이상 첨가할 경우 속도가 둔화됨을 알 수 있었다. OLS 중 OLS-15A의 적정가교시간과 스코치시간이 가장 빨랐으며 OLS-93A의 속도가 가장 느림을 알 수 있었다.

demattia property에서도 OLS-15A의 crack growth 속도가 가장 느리고 균열의 생성이 늦게 이루어졌다. 이는 박리정도에 따른 응집상태 및 삽입

상태로 남아있는 클레이의 양에 따라 크게 변함을 알 수 있었다.



참고 문헌

- 1 Angellier H, Molina-Boisseau S, Dufresne A. Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber. *Macromolecules* 2005;38:9161-70
- 2 Sato S, Honda Y, Kuwahara M, Kishimoto H, Yagi N, Muraoka K, et al. Microbial scission of sulfide linkages in vulcanized natural rubber by a white rot basidiomycete, *Ceriporiopsis subvermispora*. *Biomacromolecules* 2004;5:511-5
- 3 Sanguansap K, Suteewong T, Saendee P, Buranabunya U, Tangboriboonrat P. Composite natural rubber based latex particles:a novel approach. *Polymer* 2005;46:1373-8
- 4 Wolff S. *Tire Sci Technol* 1987;15:276
- 5 Wolf S, Gorl U, Wang MJ, Wolff W. Silane modified silicas-silica-based tread compounds. *Rubber J* 1994;16:16-9
- 6 T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, "Polymer-clay Nanocomposites", John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- 7 C. Zilg, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Macromol. Chem. Phys*, 200, 611 (1999)
- 8 Y. Kojima, A. Usuki, M Kawasumi, A. Okada, T Krauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem.* 32, 983 (1993).
- 9 Z. Wang and T. J. Pnnavaia, *Chem. Mater.* 10, 3769 (1998).
- 10 P. B. Messersmith and C. P. Giannelis, *Chem. Mater.*6, 1719 (1994).
- 11 M. W. No and D. C. Lee, *polym. Bull.* 42, 619 (1999).

- 12 J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.* 15, 31 (1999).
- 13 M. Kawaumi, A. Hasegawa, A. Usuki, and A. Okada, *Appl. Clay Sci.* 15, 93 (1999).
- 14 T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 6, 573 (1994).
- 15 E. P. Gianbelis, *adv. Mat.*, 8, 29 (1996).
- 16 G. Lagaly, *Appl. Clay. Sci.*, 15, 1 (1999)
- 17 P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay. Sci.*, 15, 11 (1999)
- 18 M. Ganter, W. Gronski, P. Reichert, R. Mulhaupt, *Rubber Chem. Technol.* 74 (2000) 221-233.
- 19 J. Ma, J. Xu, J.h. Ren, Z.Z. Yu, Y. W. Mai, *Polymer* 44 (2003) 4619-4624
- 20 R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 28, 8080 (1995)
- 21 A. Usuki, A. Tukigase, M. Kato, *Polymer* 42 (2002) 2185-2189
- 22 J. -T. Kim, T. -S. Oh, D. -H. Lee, *Polym. Int.* 52 (2003) 1203-1208
- 23 S. Varghese, J. Karger-Kocsis, K. G. Gatos, *Polymer* 4 (2003) 3977-3983
- 24 S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 7, 1579 (1995).
- 25 R. A. Vaia, R. A. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 6, 1017 (1994).
- 26 J. Heuchen, R. Jerome and P. Teyssie, *J. Polym. Sci., Part A, Phys. Ed.*, 27, 523 (1989)

- 27 A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polym. Prep.*, 28, 447 (1987)
- 28 H. Jiang, T. Chen, and J. Xu, *Macromolecules*, 30, 2839 (1997).
- 29 Okada A, Fukushima Y, Kawasumi M, Inagaki S, Usuki A, Sugiyami S, Kurauchi T, Kamigaito O. US Patent Number 4739007, 1988 (assigned to Toyoto Motor Co., Japan)
- 30 Kawasumi M, Kohzaki M, Kojima T, Okada A, Kamigaito O. United States Patent Number 4810734; 1989 (assigned to Toyoto Motor Co., Japan)
- 31 Fukushima Y, Inagaki S. *J Incl Phenom* 1987;5:473-82

