



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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

클로로프렌 고무에 있어서
유기화클레이가 기계적 특성과
동적 특성에 미치는 영향



2011 년 2월

부경대학교 대학원

고분자공학과

황 태 준

공 학 석 사 학 위 논 문

클로로프렌 고무에 있어서
유기화클레이가 기계적 특성과
동적 특성에 미치는 영향

지도교수 박 찬 영

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.



2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

황 태 준

황태준의 공학석사 학위논문을 인준함.

2011년 2월 25일



주 심 공학박사 민 성 기 (인)

위 원 공학박사 박 상 보 (인)

위 원 공학박사 김 주 현 (인)

Contents

Contents.....	i
List of Table.....	iv
List of Figure.....	v
Abstract.....	ix
제 1 장 서론.....	1
제 2장 이론적 배경.....	4
2-1. 고무의 가교.....	4
2-1-1. 클로로프렌 고무의 금속산화물 가교.....	4
2-2. 무기 층상 실리케이트의 구조.....	6
2-3. 층상 실리케이트의 분산.....	10
2-3-1. 층상 실리케이트의 유기화 반응.....	10
2-3-2. 층상 실리케이트의 분산 방법.....	12
제 3장 실험.....	15
3-1. 실험 재료.....	15
3-1-1. 클로로프렌고무.....	15
3-1-2. 보강제.....	17
3-1-3. 첨가제.....	19
3-1-4. 가교제 및 가교촉진제.....	20
3-2. 실험 장치.....	21

3-2-1. Kneader.....	21
3-2-2. Roll mill.....	21
3-2-3. Hot press machine.....	21
3-2-4. Oscillating disk rheometer.....	21
3-2-5. 경도계.....	21
3-2-6. 비중계.....	22
3-2-7. Universal testing machine.....	22
3-2-8. 데마티어 시험기.....	22
3-2-9. Abrasion tester.....	22
3-2-10 Mooney viscometer.....	22
3-2-11 Dynamic mechanical analysis.....	23
3-2-12 X-ray diffractometer(XRD).....	23
3.3. 실험 방법.....	24
3.4. 물리적 특성.....	28
3-4-1. 경도.....	28
3-4-2. 인장강도/인장응력/신장율.....	30
3-4-3. 인열강도.....	33
3-4-4. 내마모성.....	35
3-4-5. 균열 성장 저항성.....	38
3-4-6. 무늬 점도.....	40
제 4 장 결과 및 고찰	41
4-1. Organically modified layered silicate(OLS) 첨가에 따른 클로로프렌 고무(Chloroprene rubber)의 특성.....	41
4-1-1. 가황 특성.....	44
4-1-2. 기계적 강도.....	48

4-1-3. Mooney viscosity.....	53
4-1-4. Compression set property.....	55
4-1-5. Dynamic mechanical property.....	57
4-1-6. Crack growth test.....	59
4-1-7. X-RD 회절 패턴.....	61
제 5 장	
결론.....	63
Reference.....	64



List of Table

Table 1. 마모용 기준물(흑색물)의 배합과 조건.....	36
Table 2. Arrangement recipe of Organically modified layered silicate(OLS) in Chloroprene Rubber(CR).....	42
Table 3. Arrangement recipe of Organically modified layered silicate(OLS) in Chloroprene Rubber(CR).....	43



List of Figure

Figure 1. 금속 산화물에 의한 클로로프렌 고무의 가교 메카니즘.....	5
Figure 2. 실리카 tetrahedron 과 실리카 sheet의 모형 그림.....	7
Figure 3. 알루미나 octahedron 과 알루미나 sheet.의 모형 그림.....	8
Figure 4. Montmorillonite의 모형 그림.....	9
Figure 5. 암모늄 시리즈에서 개질제의 유형.....	11
Figure 6. (A) 전형적인 클레이(B) 삽입된 클레이 (C) 박리된 클레이(D) 고분자-클레이 나노복합체에 박리된 형태 묘사.....	14
Figure 7. 클로로프렌 고무의 구조.....	16
Figure 8. OLS-15A의 개질제의 유형.....	18
Figure 9. Figure 9. OLS-30B의 개질제의 유형.....	18
Figure 10. 산화방지제의 구조.....	19
Figure 11. 에틸렌 치오우레아(ETU)의 구조.....	20
Figure 12. 프레스 몰딩에 의한 데마티어 sheet를 위한 몰드 모형.....	25
Figure 13. 프레스 몰딩에 의한 시편 제작을 위한 몰드 모형.....	26
Figure 14. 클로로프렌 고무 컴파운드 제조를 위한 실험 공정.....	27
Figure 15. 경도 측정을 위한 경도계 유형 A의 모형.....	29
Figure 16. 인장강도 시편의 표준.....	32
Figure 17. 인열강도 시편의 모형.....	34
Figure 18. NBS 시편의 모형.....	37
Figure 19. 데마티어 시편의 모형.....	39
Figure 20. OLS 별 5 phr 첨가 시 가교 곡선.....	45
Figure 21. OLS 별 5phr 첨가 시 t_{90} 과 t_{10}	45
Figure 22. OLS 별 5phr 과 충전제 카본블랙 35 phr을 함께 첨가했을 경우 가교 특성.....	46

Figure 23. OLS 별 5phr 첨가와 충전제 카본블랙 35phr을 함께 첨가 하였을 때 최적 가황시간(t_{90}) 과 스코치 시간 (t_{10}).....	46
Figure 24. 충전제 카본 블랙(40, 37, 35, 30phr)과 함께 OLS-15A 0, 3, 5, 10 phr 첨가 시 t_{90} 과 t_{10}	47
Figure 25. OLS 유형 별 5 phr 첨가 시 Strain - stress 곡선.....	50
Figure 26. OLS 유형 별 5 phr 첨가 시 인장 강도 측정 값.....	50
Figure 27. OLS 유형 별 5 phr 첨가 시 인열 강도 측정 값.....	51
Figure 28. OLS 유형 별 5 phr 첨가 시 300% 모듈러스 측정 값.....	51
Figure 29. OLS 유형 별 5 phr 첨가 시 NBS 마모 측정 값.....	52
Figure 30. OLS 유형 별 5 phr 첨가 시 무늬 점도 측정 값.....	54
Figure 31. 클로로프렌 고무, 클로로프렌 고무-클레이, 클로로프렌 고무-개질된 클레이의 영구압축줄음을 측정 값.....	56
Figure 32. 다른 유형의 OLS로 보강된 클로로프렌고무와 보강되지 않은 클로로프렌 고무의 다양한 저장 탄성을 측정값.....	58
Figure 33. 다른 유형의 OLS에서 클로로프렌고무와 온도의 동적 손실 탄젠트 값의 영향.....	58
Figure 34. 다른 유형의 OLS로 보강된 클로로프렌 고무와 클로로프렌 고무의 데마티어 특성 측정 값.....	60
Figure 35. 다른 유형의 OLS로 보강된 클로로프렌 나노복합체의 XRD 분석.....	62

List of Figure

Figure 1. Mechanism of Chloroprene rubber by Metal oxide.....	5
Figure 2. Sketch map of silica tetrahedron and silica sheet.....	7
Figure 3. Sketch map of alumina octahedron and alumina sheet.....	8
Figure 4. Diagrammatic sketch of MMT.....	9
Figure 5. Type of modified agent in ammonium series.....	11
Figure 6. Schematic illustrations of (A) a conventional; (B) an intercalated; (C) an ordered exfoliated; and (D) a disordered exfoliated polymer-clay nanocomposite.....	14
Figure 7. Structure of Chloroprene Rubber.....	16
Figure 8. Type of modified agent OLS-15A.....	18
Figure 9. Type of modified agent at OLS-30B.....	18
Figure 10. Structure of Anti-oxidant.....	19
Figure 11. Structure of Ethylene thiourea.....	20
Figure 12. Shape of a mold for demattia sheet by pressing molding.....	25
Figure 13. Shape of a mold for Vulcanizing sheet by pressing molding.....	26
Figure 14. Procedure for preparation of Chloroprene rubber compound.....	27
Figure 15. Shape of durometer type A hardness tester.....	29
Figure 16. Standards of Tensile strength specimen.....	32
Figure 17. Shape of Tear strength specimen.....	34
Figure 18. Shape of NBS specimen.....	37
Figure 19. Shape of demattia specimen.....	39
Figure 20. Cure characteristics of each OLS 5phr.....	45
Figure 21. t_{90} and t_{10} at each OLS 5phr.....	45
Figure 22. Cure characteristics of each OLS 5phr	

with carbon black loading(35phr).....	46
Figure 23. t_{90} and t_{10} at each OLS 5phr with carbon black loading(35phr).....	46
Figure 24. t_{90} and t_{10} at each OLS-15A 0, 3, 5, 10 phr with carbon black loading(40, 37, 35, 40 phr).....	47
Figure 25. Strain - stress curves types of OLS 5phr.....	50
Figure 26. Tensile strength types of OLS 5phr.....	50
Figure 27. Tear strength types of OLS 5phr.....	51
Figure 28. 300% modulus types of OLS 5phr.....	51
Figure 29. NBS abrasion types of OLS 5phr.....	52
Figure 30. Mooney viscosity types of OLS 5phr.....	54
Figure 31. Compression set property of CR, CR-clay, CR-modified clay compound.....	56
Figure 32. Variation of storage modulus with temperature in chloroprene rubber reinforced with different types of OLS.....	58
Figure 33. Effect of different kinds of nanofiller on the dynamic loss tangent of Chloroprene rubber with temperature.....	58
Figure 34. Demattia property of chloroprene rubber reinforced with different types of OLS.....	60
Figure 35. XRD analysis of the OLS filled CR nanocomposites.....	62

Effect of organically modified layered silicate(OLS) on mechanical properties
and dynamic mechanical properties of chloroprene rubber

Tae Joon Hwang

Department of Polymer, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Chloroprene rubber has high modulus, good weather resistant, good ozone resistant, thermal degradation resistant and low gas permeability. Chloroprene rubber is used to gasket and seal products.

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 hydrophilic 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 chloroprene rubber.

CR-nanocomposite cure rate was characterized by oscillating disk rheometer(ODR). The state of intercalation and exfoliation was characterized by X-ray diffraction(XRD). Each of tensile strength, modulus, elongation, tear strength characterized by universal test machine(UTM). Flex resistant characterized by demattia test. Dynamic mechanical property characterized by dynamic mechanical analysis(DMA).

1. 서론

나노기술은 21세기의 연구기술에서 가장 전도유망한 분야 중에 하나이다. 나노기술과 나노과학의 연구는 약 40여 년 전부터 시작되었지만 지난 10년 전에는 이런 기술들의 큰 주류가 화학분야에서 생물분야로, 재료과학분야에서 전기공학분야로 다양하게 전개되었고, 여러 가지 제조 방법들이 새로 만들어지고, 전문적 기술은 연구실험실로부터 나노기술을 인도하여 실용화된 시장으로 까지 확대되었다.

“나노기술”이라는 용어는 적어도 일차원적으로 나노미터크기의 모든 형태의 충전제를 말한다. 조금 더 자세하게 말하면, 경질형 무기/유기 입자로 보장되어 있는 고분자인 경우, 적어도 한쪽길이나 나노미터 크기로 되어있으면 이것은 고분자 나노복합체라고 부른다. 이러한 유기-무기 혼성 재료는 구조 복합체로서 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 매트릭스(matrix)충전제와 충전제 입자간의 계면 상호작용을 최적화 할 수 있는 가장 좋은 예로 표현할 수 있다. 이와 같은 강력한 고분자-충전제 계면은 혼성(hybrid) 재료의 제작에 매우 중요한 방법으로 여겨진다. 이런 유기-무기 혼성재료에 대한 관심의 증가로부터 초기 준비단계에서 나노구조로 된 재료를 조절 할 수 있는 능력을 가지게 되었고 이것이 분자수준 즉, 10억분의 1의 길이까지 이어질 수 있었다. 이러한 유기-무기간 상호작용의 수준에 의존하여 혼성재료들은 약한 반 데르 발스 결합(van der vaals), 수소 결합 또는 정전기적 상호작용을 가질 수도 있고, 강한 화학결합으로 이루어질 수도 있다. 충전제가 나노복합체에 물성에 미치는 영향을 결정하는데 매개 변수들은 충전제의 크기, 모양, 중횡비와 충전제-매트릭스(matrix) 상호작용들이다. 나노충전제는 나노수준이고 비표면적이 매우 크다. 나노 충전제의 보장 특성이 나노복합체에 따라 다르고, 심지어는 무게 비율이 10% 미만인 경우처럼 매우 낮은 비율에서도 뚜렷하게 나타나는 이유가

바로 비표면적 때문이다. 대표적인 나노복합체의 물성은 matrix와 충전제 간의 벌크 물성에 의하여 표현된다. 복합체의 물성과 충전제의 물성간의 관계는 저 신장율과 강성을 이끌어낸다. 특히 나노복합체에서는 재료의 물성과 계면은 서로 관계가 있다. “결합 고분자”와 “상계면”이라는 전문용어 모두 계면에 관계된 고분자를 표현하는데 사용되었다. 극히 높은 비표면적을 가진 나노충전제로 보강된 고분자내에서의 계면구조와 벌크구조는 다르다고 알려져 있다. 만약 계면에서 상호작용이 강한 고분자이면, 또는 계면에서의 고분자 구조가 벌크(bulk) 상태와 매우 다르다면 대개 이런 경우의 재료는 다른 물성들이 측정되어진다. 이러한 변화들은 기본적으로 거시적 또는 미시적인 복합체 내에서 발견되는 변화와는 다르다. 왜냐하면 계면에서의 부피는 전체 부피의 일부분이기 때문이다. 또한 이러한 차이들은 기존 충전제와 나노 충전제 사이에서 그들의 충전제의 중형비와 입자경에서 나타난다. 이러한 나노기술이 고무 산업에서도 활발히 진행되어 연구·보고되어지고 있다.¹⁻⁹ 클로로프렌 고무는 오랜 역사를 지니는 합성 고무로써 1930년대에 합성되어 오늘날에는 그 수요가 증가하여 많은 양을 소비하고 있다. 클로로프렌 고무는 측쇄의 -Cl기에 의하여 내후성, 내오존성, 내열노화성이 뛰어나고 내유성 및 내약품성이 좋으며 호모폴리머로 본질적으로 난연성을 지니고 가스투과성이 낮다. 클로로프렌의 마이크로 구조는 trans-1,4 결합이 85%이상 cis결합이 10% 정도이며, 그 외에 소량의 3,4- 또는 1,2- 결합을 함유하지만, 그 비율은 중합 조건에 의해 약간 변화한다. 또 분자구조는 비교적 규칙성에 풍부한 전형적인 결정성의 폴리머이기 때문에 보강제를 배합하지 않은 순 고무 배합이라도 상당 정도의 역학물성을 나타내며 응집력도 커서 접착력이 강한 특징도 있다. 위에서 언급한 특성 하나하나에 관하여 말하면, 특수 목적으로 개발된 특수 고무가 훨씬 뛰어나지만 특수성능 고무는 대부분 특정 성질에서 우수한 특징은 있어도 다른 성질에서는 오히려 낮은 경향을 보이는 것이 대부분이다. 그만큼, 모든 성질에서 우수한 성능을 지녔다고 할 수 있다^{10,11}.

본 연구에서는 클로로프렌 고무에 나노스케일의 충전제 OLS(Organically modified layered silicate)를 개질되지 않은 충전제와 개질제를 사용하여 개질된 충전제를 첨가하여 함량 별로 용융 삽입법으로 제조한 고무 시험편의 가교 특성과 기계적 특성, 동적 특성 등을 관찰하였고, 카본블랙과 병행하여 사용하였을 때의 가교 특성 및 기계적 특성 그리고 동적 특성을 관찰하였다.



Ⅱ. 이론적 배경

2.1. 고무의 가교

2.1.1. 클로로프렌 고무의 금속산화물 가교

클로로프렌 고무를 가교 시킬 시 주로 산화아연에 산화마그네슘을 병용하여 가교시킨다. 클로로프렌의 금속산화물에 의한 가교 메카니즘을 Figure 1에서 나타내었다.



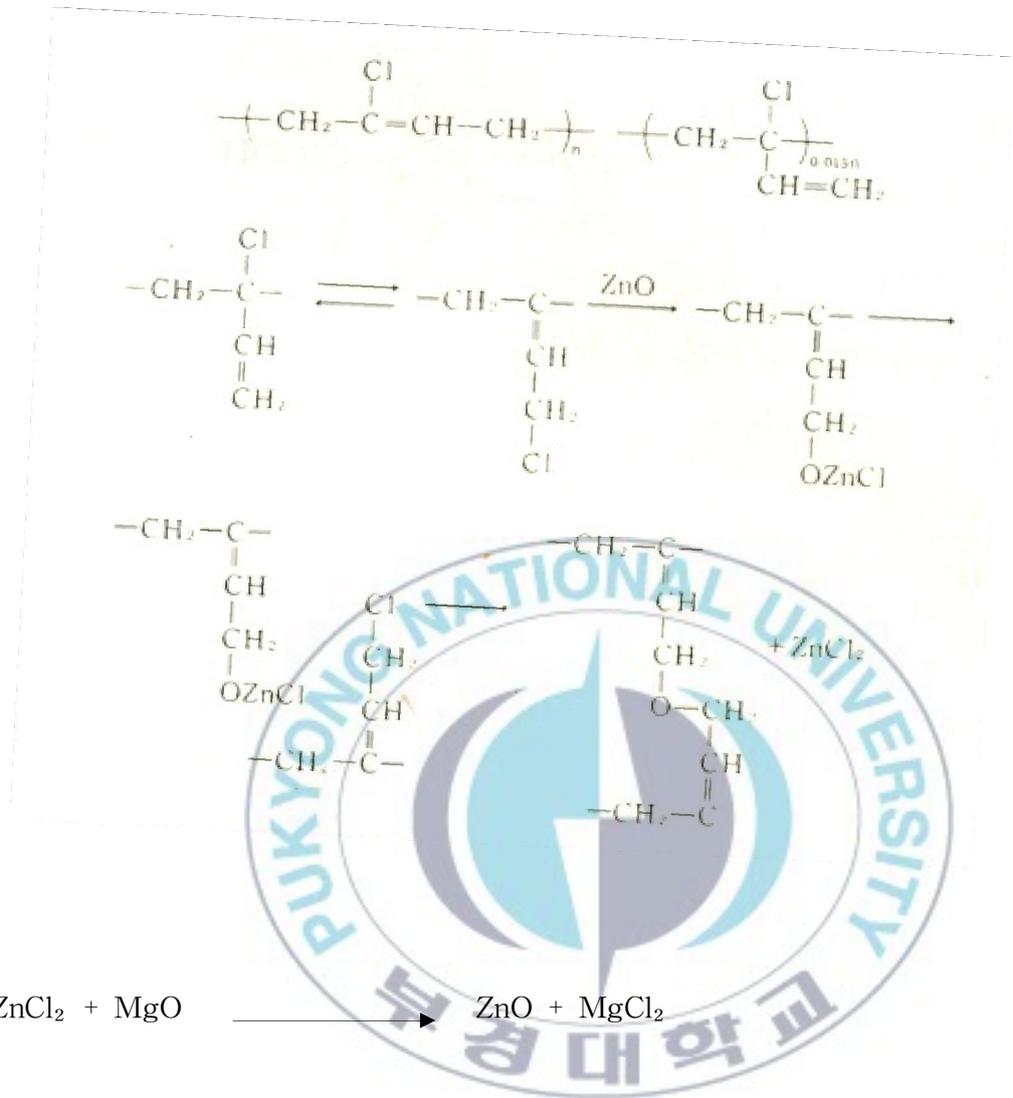


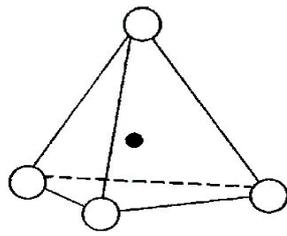
Figure 1. 금속 산화물에 의한 클로로프렌 고무의 가교 메카니즘

2.2 무기 층상 실리케이트의 구조

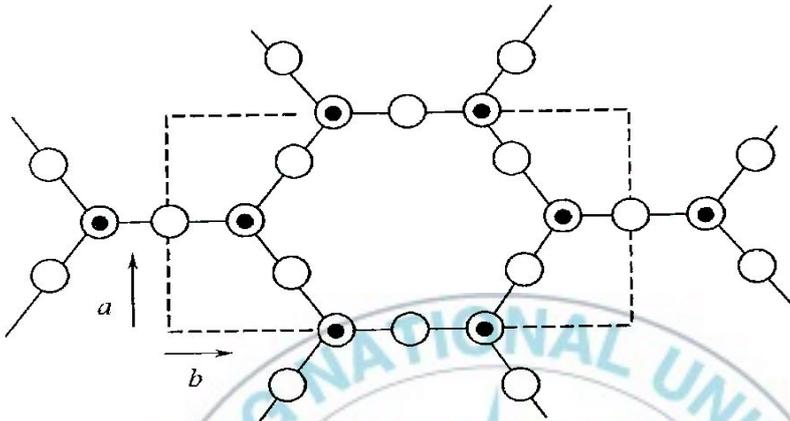
통상적으로 고분자 나노복합재료에 사용되는 나노클레이는 대략 $750\text{m}^2/\text{g}$ 넓이와 표면적과 50 이상의 큰 종횡비(aspect ratio)를 가지는 층상 실리케이트(phyllsilicate)로서 한 층의 두께가 약 1nm인 판상구조이다.

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.¹²⁻¹⁴ 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.

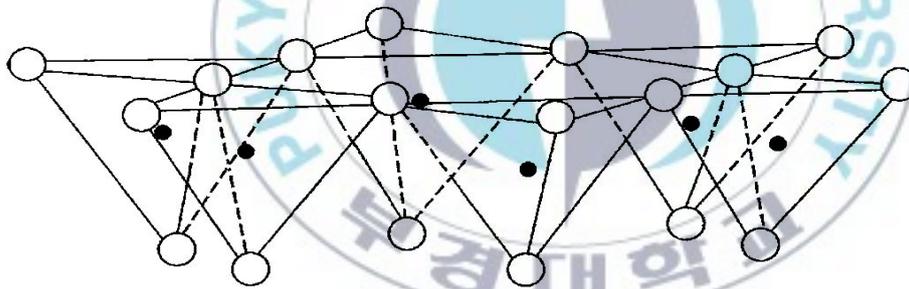
따라서 montmorillonite는 전체적으로 음전하를 띠고 있으며 치환된 정도에 따라 순수 전하량이 다르게 나타난다. 천연 상태의 montmorillonite는 전하의 평형을 맞추기 위하여 실리케이트 층 사이에 K^+ , Na^+ 나 Ca^{2+} 와 같은 양전하가 존재한다.



(a) silica tetrahedron



(b) silica sheet (planform)



(c) silica sheet (stereodiagram)



Figure 2. 실리카 tetrahedron 과 실리카 sheet의 모형 그림

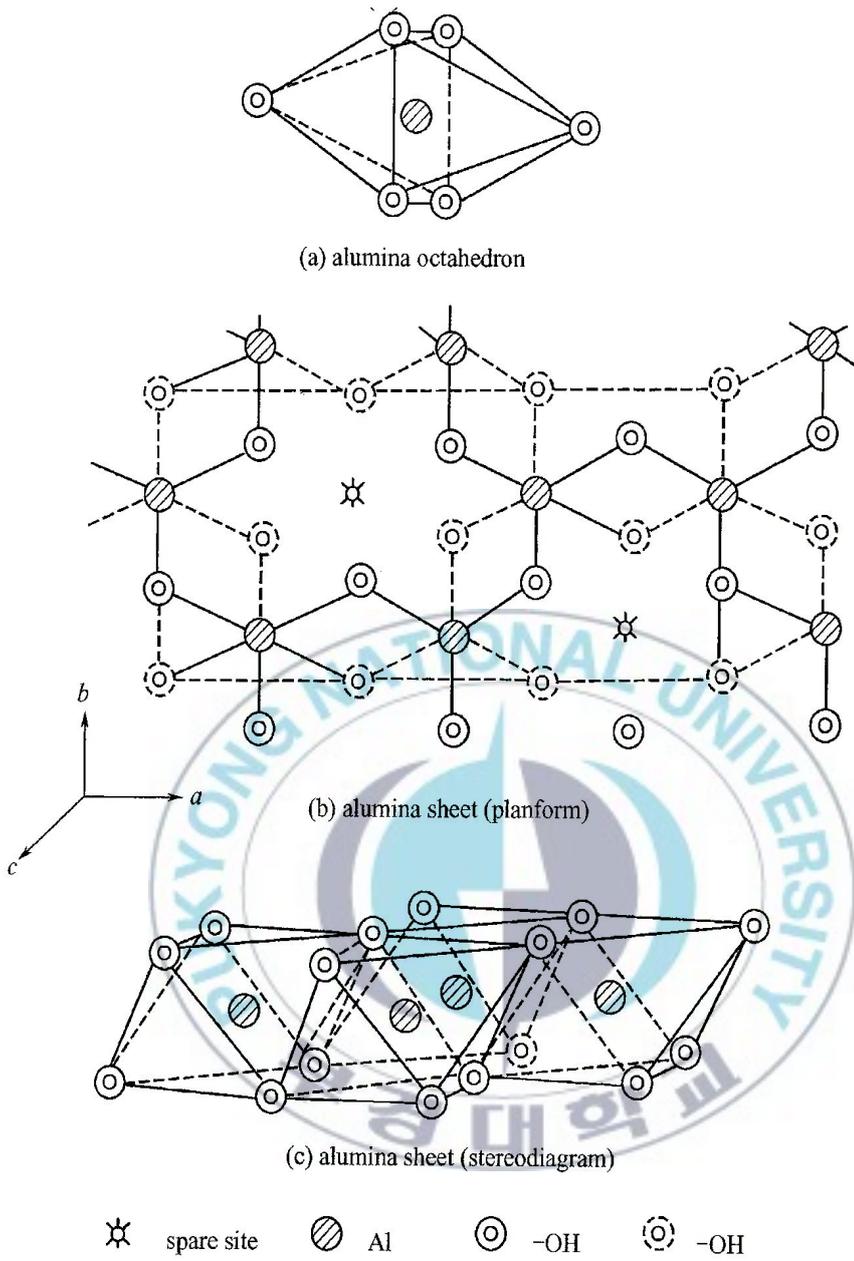


Figure 3. 알루미나 octahedron 과 알루미나 sheet.의 모형 그림

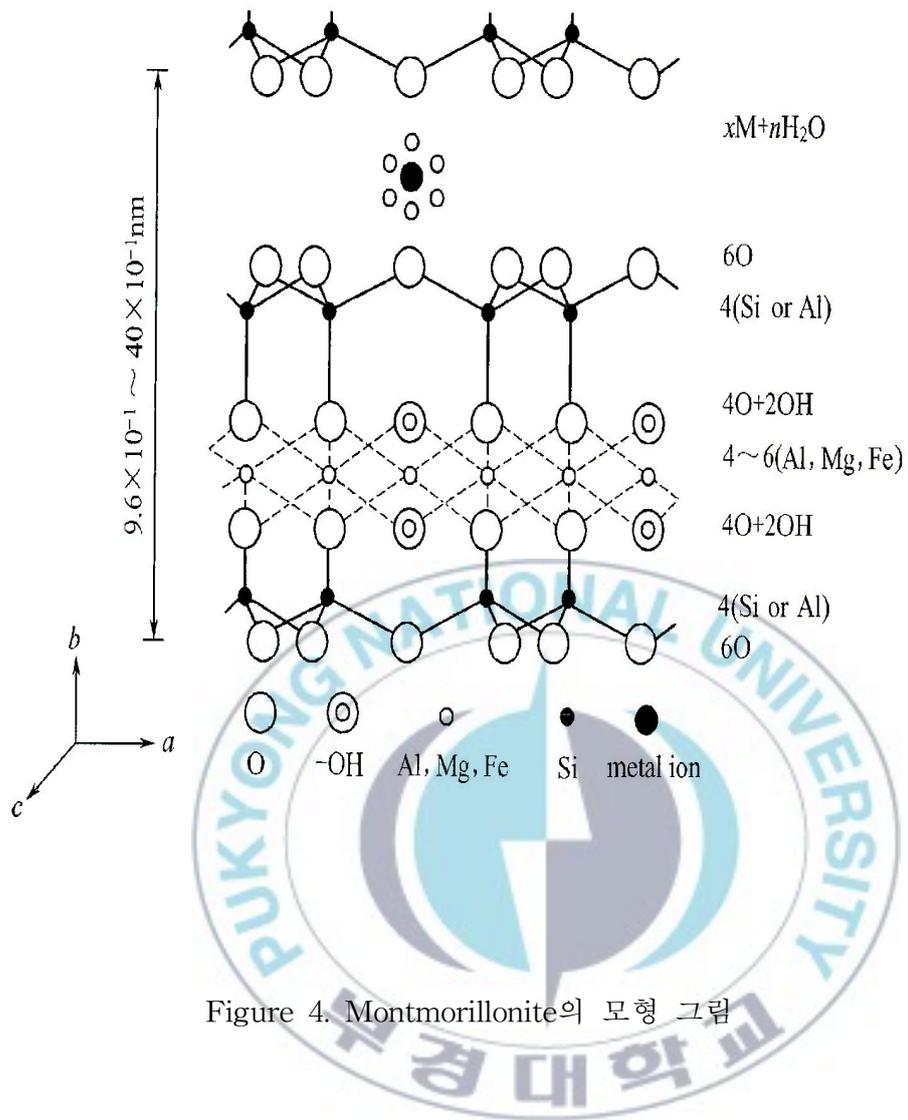


Figure 4. Montmorillonite의 모형 그림

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 나노복합재를 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 유기 성분과의 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.

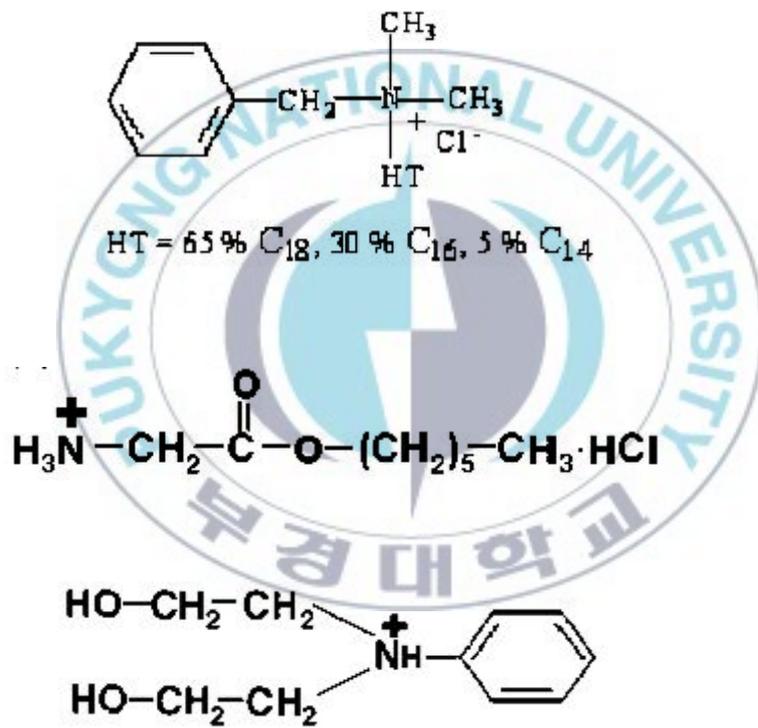
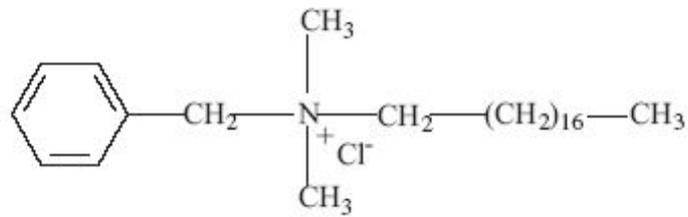


Figure 5. 암모늄 시리즈에서 개질제의 유형

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^{15,16}, 용융 혼합법¹⁷⁻²⁰ 그리고 중합법²¹⁻²⁵이 대표적이다. 이들 방법에 의해 삽입과 박리가 일어나게 되는데 그 형상은 Figure 6에 나타내었다.

첫 번째 방법으로는 일본 도요다(Toyota) 연구진²⁶⁻²⁸들에 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 제조 공정이 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.



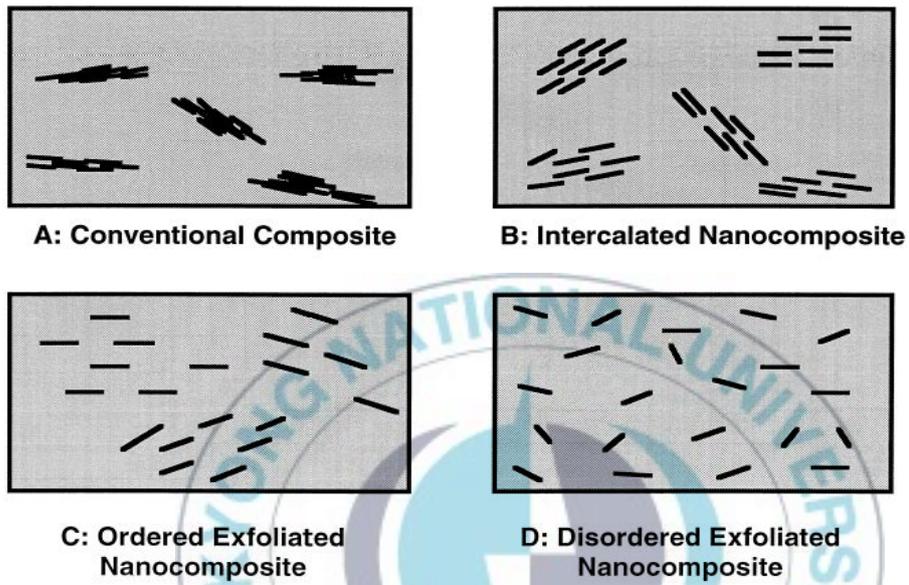


Figure 6. (A) 전형적인 클레이(B) 삽입된 클레이 (C) 박리된 클레이(D) 고분자-클레이 나노복합체에 박리된 형태 묘사

Ⅲ. 실험

3.1 실험 재료

3.1.1 클로로프렌 고무(Chloroprene rubber : M-40)

클로로프렌 고무(M-40)은 2-클로로부타디엔의 호모폴리머로써 trans -1,4 결합이 85%이상 cis 결합이 10%를 점유하고 소량의 3,4- 또는 1,2- 결합을 함유 하며 분자 구조식은 Figure 7에 나타내었다. 분자 구조는 비교적 규칙성이 풍부한 전형적인 결정성 폴리머이기 때문에 보강제를 배합하지 않은 순 고무 배합이라도 상당한 정도의 역학물성을 가지고 있으며, 내후성, 내오존성, 내열노화성이 뛰어나고 내유성, 내약품성이 우수하며, 본질적으로 난연성이고, 가스 투과율이 적다. 이들 성질 전부가 측쇄의 -Cl에 의한 주 사슬의 보호효과에 기인한 것이다. 본 연구에서 사용한 CR은 Denka사에서 제조한 M-40으로 점도가 (ML 1+4[@100℃] 48±5)로 중간 정도의 결정화 속도로 결정화 시킨 고무이다.

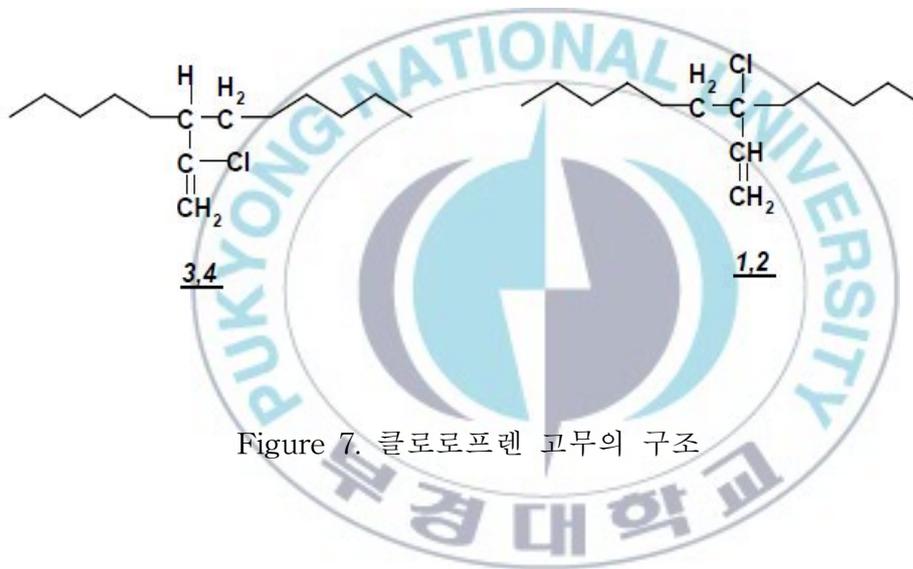
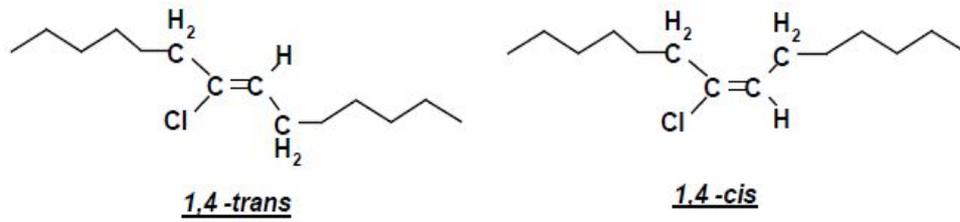
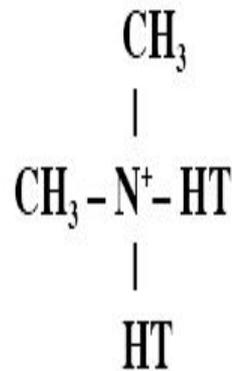


Figure 7. 클로로프렌 고무의 구조

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 9에 나타내었다.





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

Figure 8. OLS-15A의 개질제의 유형.



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

Figure 9. OLS-30B의 개질제의 유형

3.1.3 첨가제 (Additives)

가교제와 병용하여 그 촉진효과를 완전하게 하기 위하여 (주)길천에서 제조된 백색분말의 고무용 1호 무기계 금속산화물인 Magnesium Oxide(MgO)를 사용하였으며 Kneader와 Roll에서의 원활한 가공, filler의 분산도의 증가와 가황 촉진효과를 위해 상온에서 엽상결정이고, OLS의 원활한 분산을 도와주기 위하여 윤활제인 분자량 4000의 Poly ethylene glycol과 프로세스 오일 P-3 Oil 을 사용하였다.

클로로프렌의 점도변화의 방지와 물리적 성질의 변화를 방지하기 위하여 자주 사용되는 송원산업(주)에서 제조된 백색 분말이며, 순도 98%의 1차 산화 방지제 Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate의 Songnox 1076를 사용하였다.

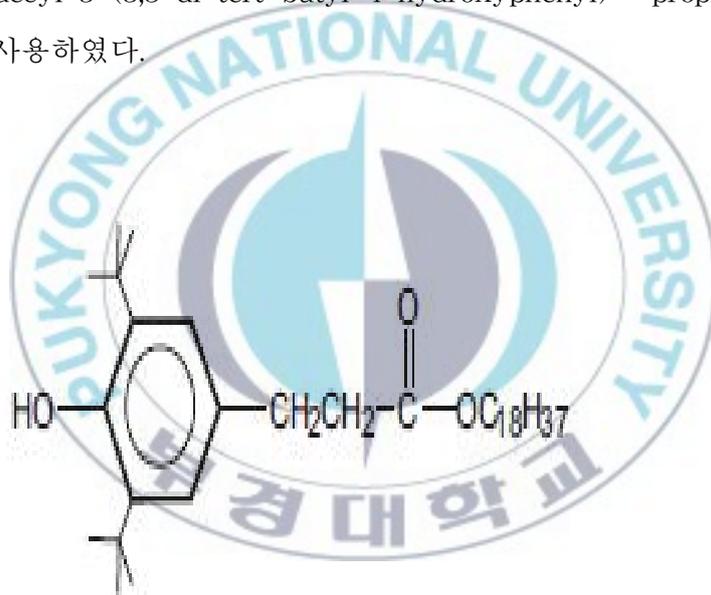


Figure 10. 산화방지제의 구조

3.1.4 가교제 및 가교촉진제

(주)길천에서 제조된 백색분말의 고무용 1호 무기계 금속산화물인 Zinc Oxide(ZnO)를 사용하였다.

가교 촉진제로는 강신산업(주)에서 제조한 Ethylene thiourea(ETU-NA 22)을 사용하였으며, 가교 속도를 촉진 시켜주고 인장 강도, 압축 줄음 및 열 저항성을 개선 시켜 주는 효과가 있다.



Figure 11. 에틸렌 치오우레아(ETU)의 구조

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 적정가황조건을 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)을 사용하였다.

3.2.10 Mooney Visco Meter

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

3.2.11 Dynamic Mechanical Analysis

고무 시험편의 동적 특성(storage modulus, loss modulus, tangent delta)을 측정하기 위해서 WorldDacTMs의 Dynamic mechanical analysis(Model : TA-Q800)을 사용 하였다.

3.2.12 X-Ray Diffractometer(XRD) (X-선 회절분석기)

고무 시험편 내에서 OLS의 박리 및 삽입의 유무를 측정하기 위해 X-Ray Diffractometer(Model : PHILIPS(Netheland)사의 (X'Pert-MPD System))를 사용하였다.



3.3 실험방법

고무를 Kneader에 투입 후 일정시간의 소련작업을 거쳐 첨가제, 충전제 등을 투입하여 약 12분간 혼련시켰다. 이때 Kneader의 내부온도는 약 100 ~ 105℃ 범위로 유지하였다.

이와 같이 제조한 compound를 open roll mill에서 가교제와 가교촉진제를 넣고 약 5분간 Mixing후 compound를 4 ~5mm두께로 sheet를 제조하였다. Compound 일부로 ODR을 이용하여 160℃에서 가공 토크 값 및 최적가황시간 즉 t_{90} 을 측정후 그에 따라 120kg/cm²압의 press를 이용하여 평탄 시험용 시편을 제조하였다.

본 실험에서 demattia test를 위하여 사용된 press용 금형은 Figure 12에 나타내었고, mechanical properties 측정을 위한 금형은 Figure 13에 나타내었다. Figure 14은 고무 sheet를 제조하는 공정을 간단하게 나타낸 것이다.



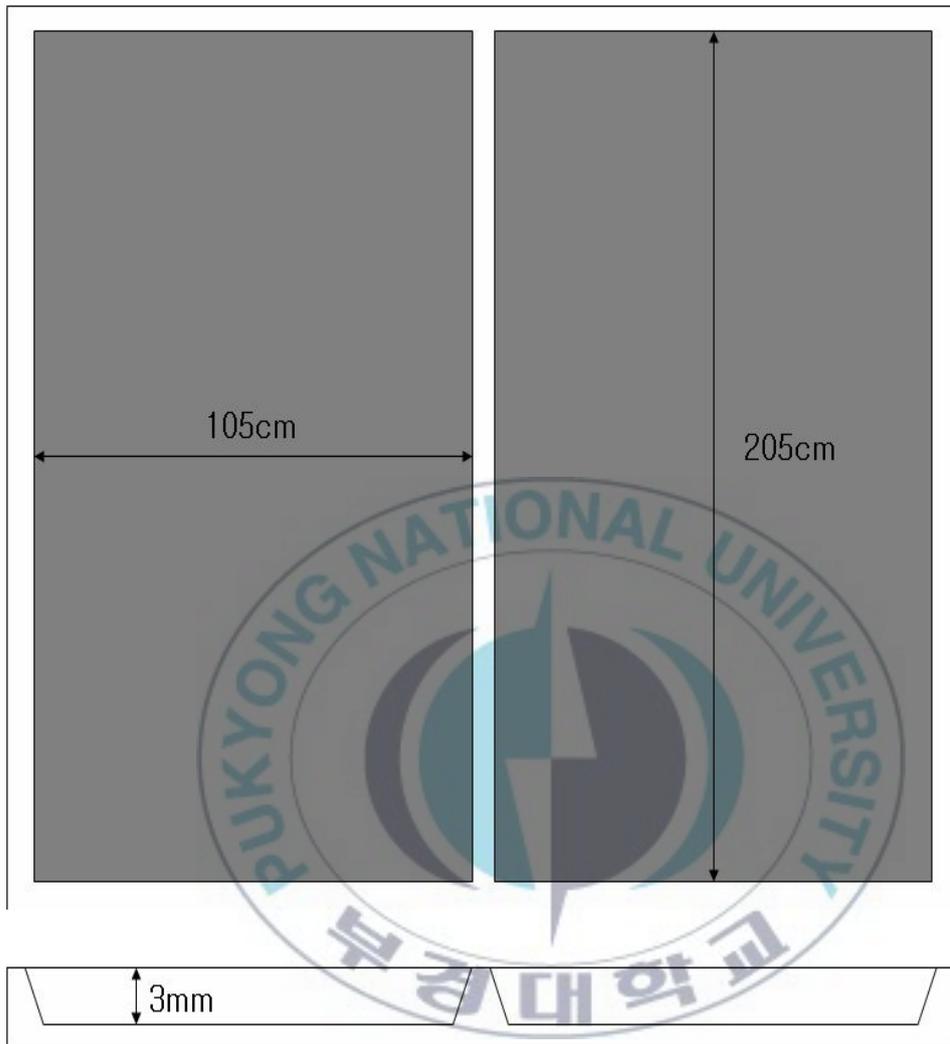


Figure 12. 프레스 몰딩에 의한 테마티어 쉬트를 위한 몰드 모형

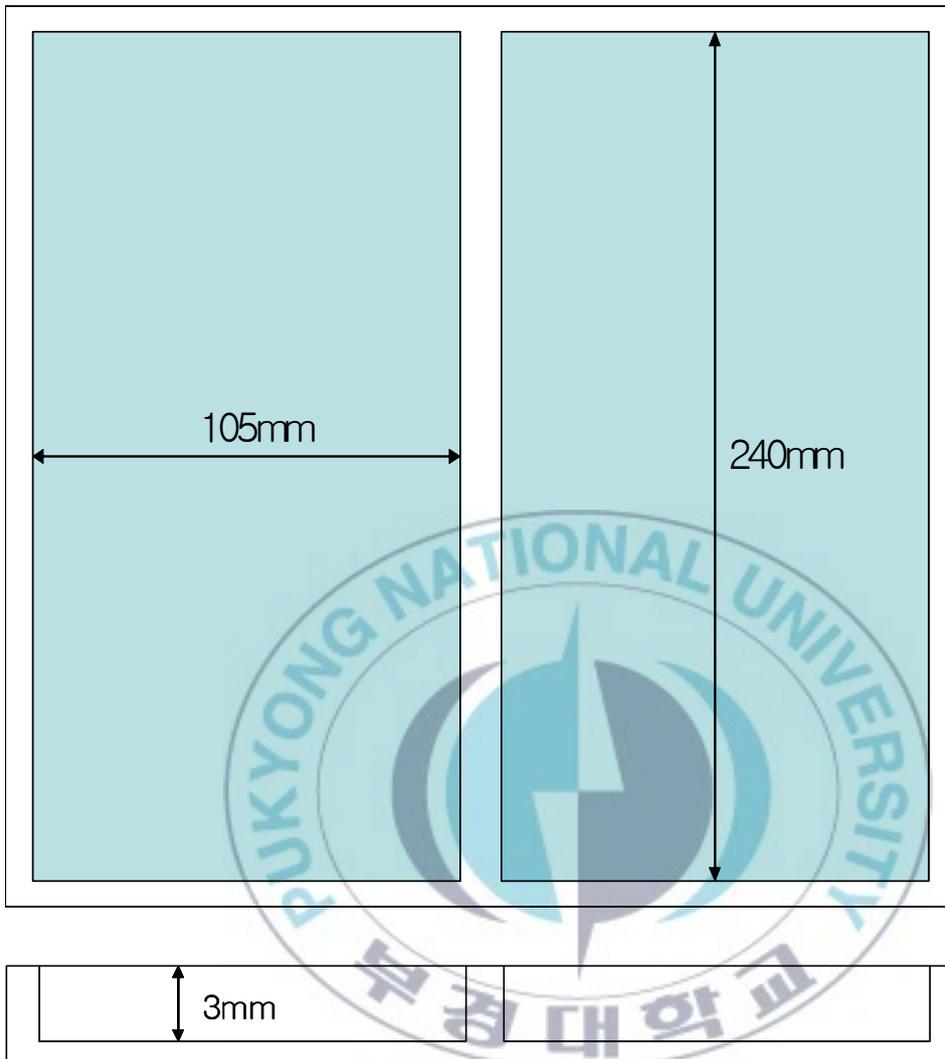


Figure 13. 프레스 몰딩에 의한 시편 제작을 위한 몰드 모형

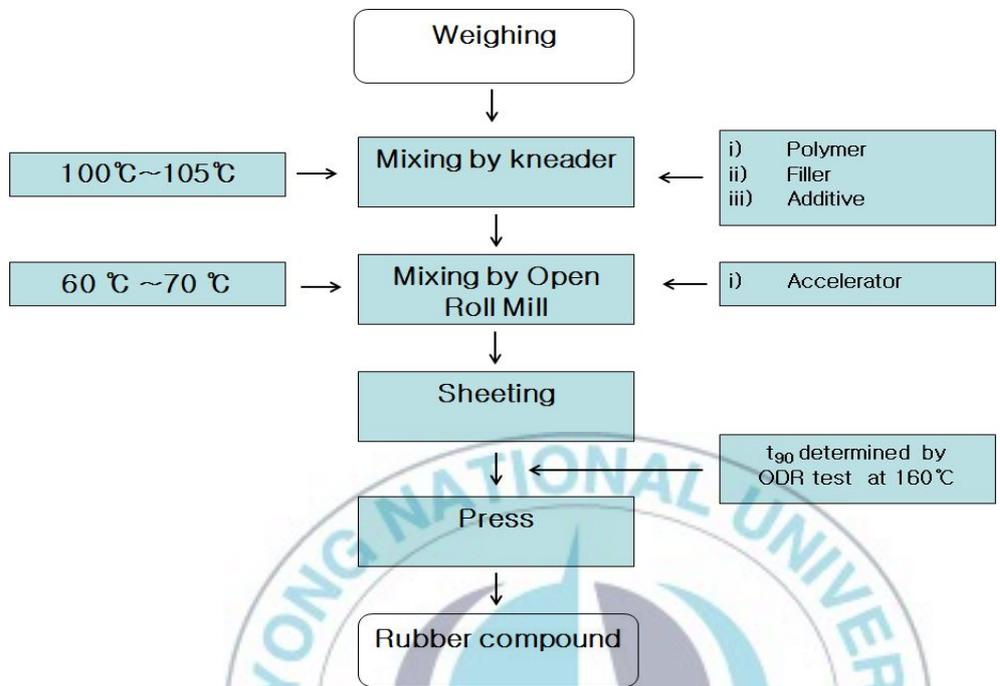


Figure 14. 클로로프렌 고무 컴파운드 제조를 위한 실험 공정

3.4 물리적 특성

3.4.1 경도(Hardness)

경도는 KS M 6518 에 준하여 Figure 15과 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.



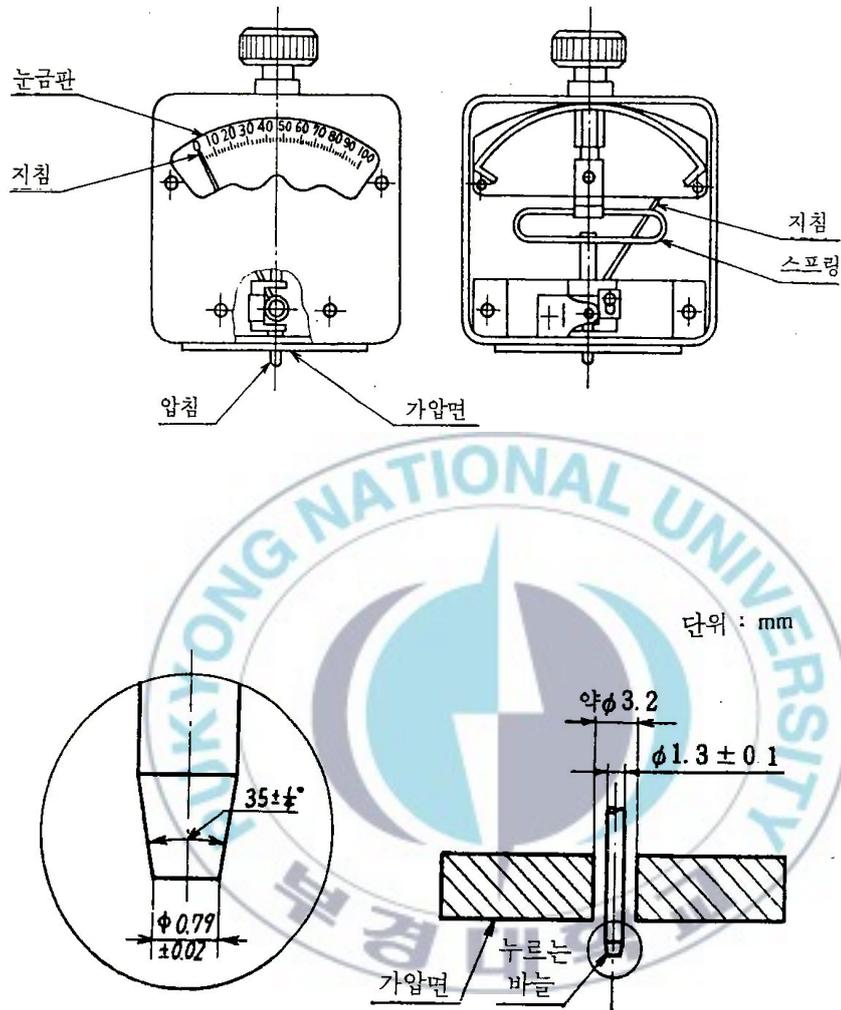


Figure 15. 경도 측정을 위한 경도계 유형 A의 모형

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

고무 시편을 KS M 6518에 준하여 3mm내외의 두께로 Figure 16과 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 는 절단될 때의 표선 사이의 길이(mm)이다.

다. 인장응력

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

M_n 은 인장응력[kgf/cm^2 {MPa}], F_n 은 특정한 신장율(%)에서의 하중 [kgf {N}], A 는 시험편의 단면적(cm^2)이다.



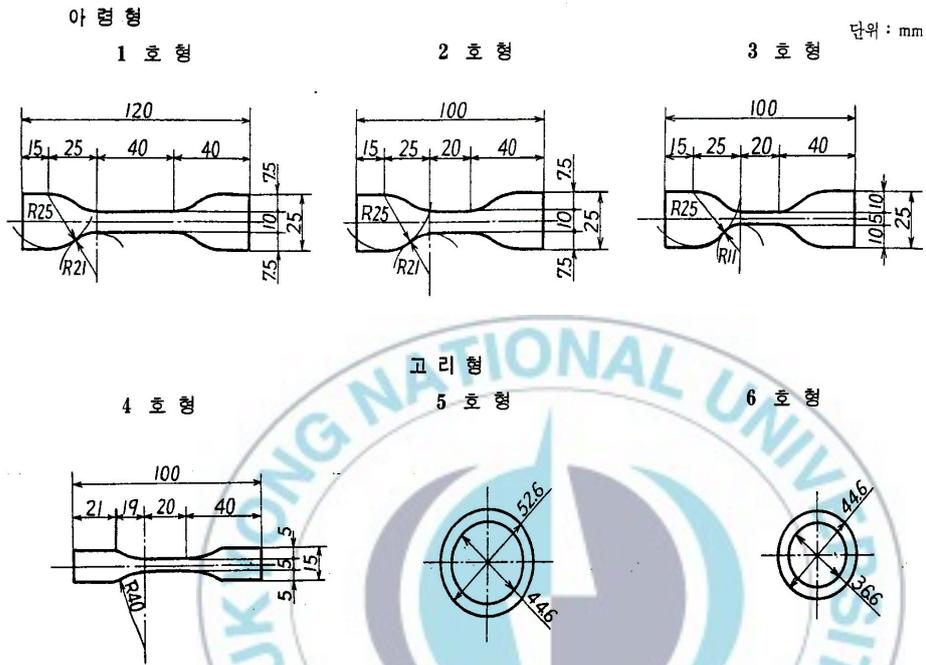


Figure 16. 인장강도 시편의 표준.

3.4.3 인열강도(Tear strength)

고무 시편을 KS M 6518에 준하여 두께 2.3 ~ 2.8mm의 두께로 Figure 17의 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.



단위 : mm.

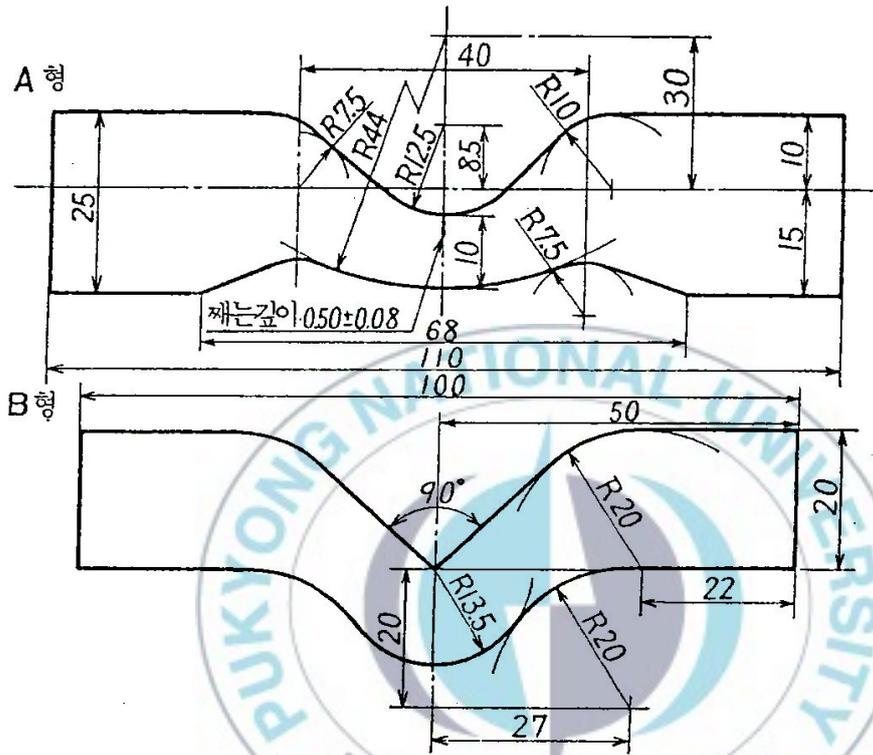


Figure 17. 인열강도 시편의 모형.

3.4.4 내마모성(Abrasion resistance : NBS, Akron)

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

KS M 6625 규격에 준하여 Figure 18과 같이 두께가 6.3mm, 한변의 길이가 25.4mm인 정사각형으로 시편을 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



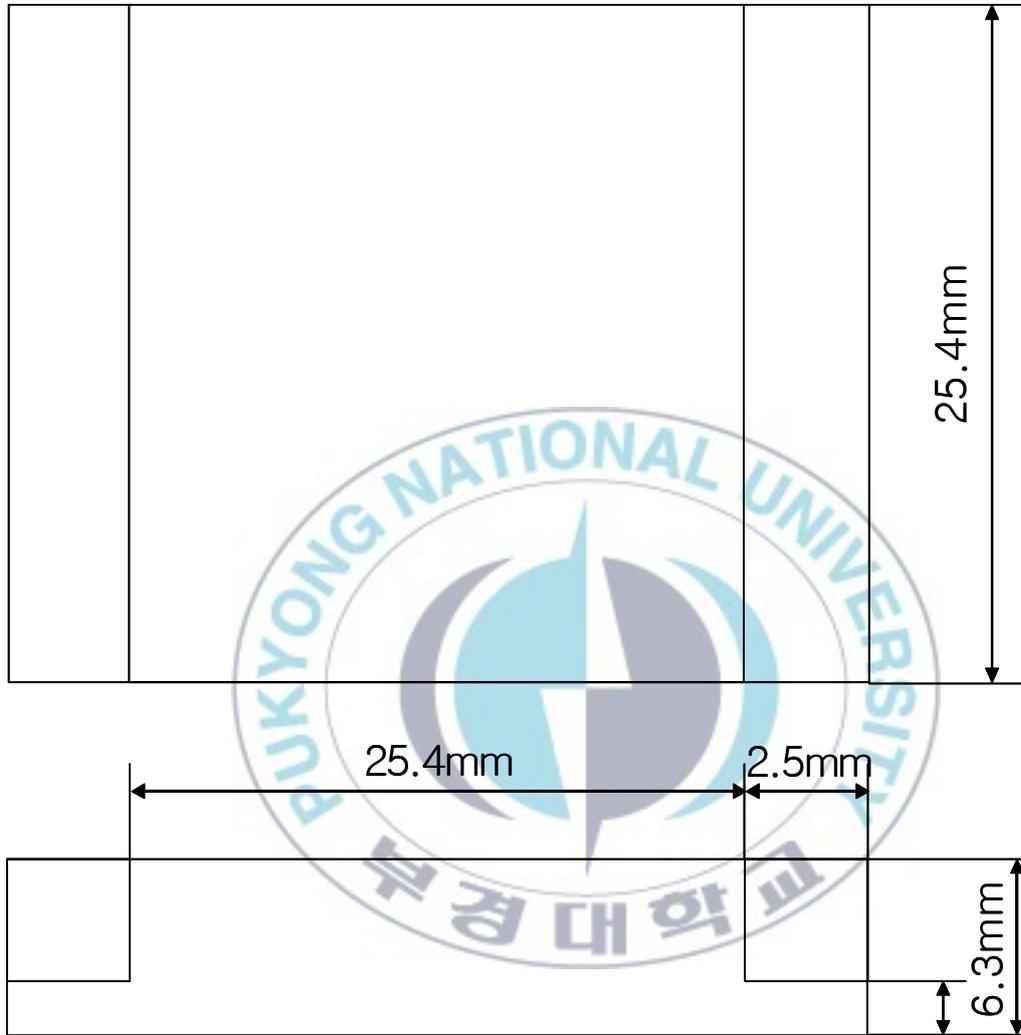


Figure 18. NBS 시편의 모형

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

KS M 6695 규격에 준하여 시험편의 모양 및 치수를 Figure 19와 같이 제작하여 3개의 시험편을 분당 굴곡 횟수 300회로 하여 균열이 일어나는 굴곡횟수를 측정하였다.



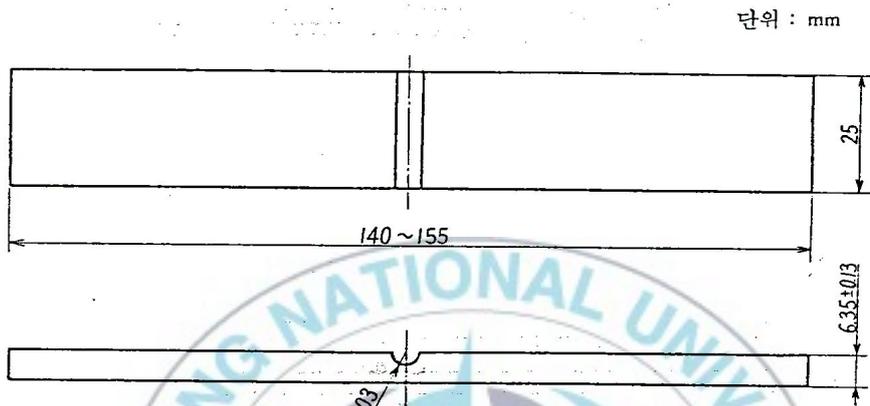


Figure 19. 데마티어 시편의 모형

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 클로로프렌 고무(Chloroprene Rubber)의 특성

실험에 사용한 시편은 클로로프렌 고무 100phr에 산화아연(ZnO) 5phr, 산화 마그네슘(MgO) 5phr, 산화 방지제(Songnox 1076) 1phr, 윤활제(PEG4000) 4phr, 프로세스 오일(P-3 oil) 4phr을 넣고 OLS(Organically modified layered silicate)별로 5phr을 투입하고, OLS 중 가장 좋은 물성을 나타내는 Cloisite 15A를 3, 5, 10 phr 변량 투입하였다. 설정된 배합은 Table 2 과 Table 3과 같다.



Table 2. Arrangement recipe of Organically modified layered silicate(OLS) in Chloroprene Rubber(CR)

	GC1-1	GC1-2	GC1-3	GC1-4	GC1-5	GC1-6	GC1-7	GC1-8
CR	100	←	←	←	←	←	←	←
ZnO	5	←	←	←	←	←	←	←
MgO	4	←	←	←	←	←	←	←
St/A	1	←	←	←	←	←	←	←
ISAF(N220)	-	-	-	-	40	35	35	35
Na ⁺ MMT	-	5	-	-	-	5	-	-
Cloisite 15A	-	-	5	-	-	-	5	-
Cloisite 30B	-	-	-	5	-	-	-	5
PEG4000	4	←	←	←	←	←	←	←
Songnox 1076	1	←	←	←	←	←	←	←
P-3	4	←	←	←	←	←	←	←
NA22(ETU)	1	←	←	←	←	←	←	←

Table 3. Arrangement recipe of Organically modified layered silicate(OLS) in Chloroprene Rubber(CR)

	GC2-1			GC2-2			GC2-3			GC2-4		
CR	100			-			-			-		
ZnO	5			-			-			-		
MgO	4			-			-			-		
St/A	1			-			-			-		
ISAF	40			37			35			30		
Cloisite 15A	0			3			5			10		
PEG4000	4			-			-			-		
Songnox 1076	1			-			-			-		
P-3 Oil	4			-			-			-		
NA22	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5

4.1.1 가교 특성

Table 2 와 Table 3의 배합표에 따라 OLS별 가교 곡선을 Figure 20 ~ Figure 23에 나타내었다. 충전제가 첨가되지 않은 CR에 비하여 OLS가 포함된 OLS Na⁺, 15A, 30B의 최적가황시간이 모두 빨라진 것을 볼 수 있다. 이는 클레이 개질에 사용된 양이온 또는 유기 암모늄 양이온이 클레이층에서 분해되어 가교 촉진효과 및 두께(0.5~1nm)에 비해 넓은 면적(200~300nm)을 가지는 클레이 판상의 독특한 형태로 인한 높은 열전달 특성에 기인한 것으로 판단된다.

OLS가 첨가될수록 가교도가 증가하는 것을 가교 곡선의 토크(toque)값의 상승으로 알 수 있다. 이는 OLS의 클레이층의 물성 보강 효과와 촉진제로 첨가한 Ethylene thiourea의 질소 원자가 전기적으로 음성인 산소원자와 수소결합을 통한 상호작용으로 결합력의 상승으로 판단된다.

OLS별 가교 속도를 비교할 때 OLS 15A가 가장 빠른 가교 속도를 보이고 함량별로 비교 해보았을 때 5phr 이상 일 때, 최적 가황 시간의 촉진 효과가 둔화되는 것을 알 수 있다. Figure 24에 OLS 15A 함량 별 최적 가황시간을 나타내었다.

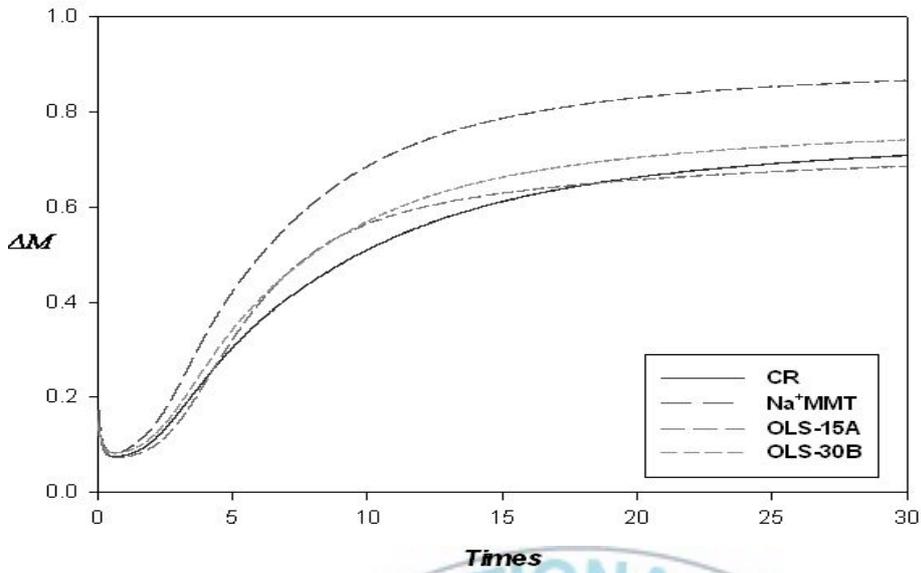


Figure 20. OLS 별 5 phr 첨가 시 가교 곡선.

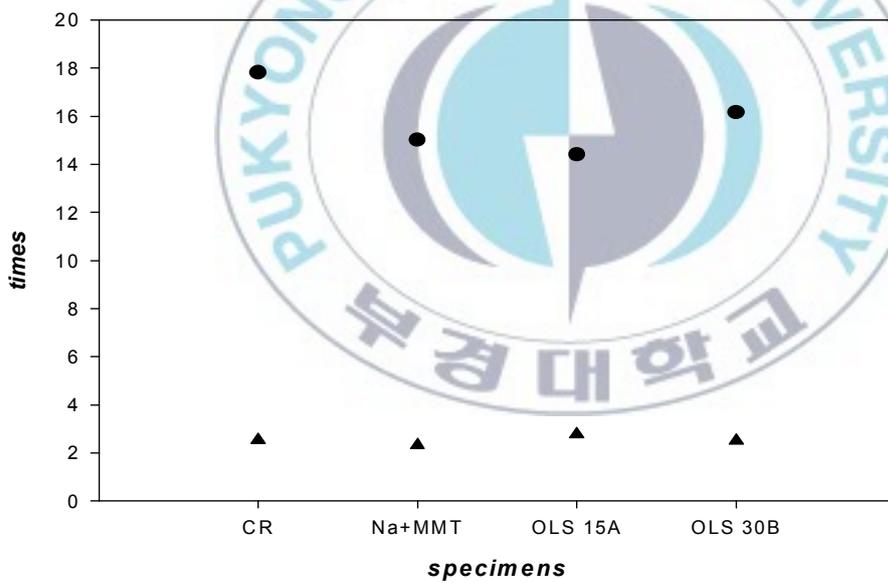


Figure 21. OLS 별 5phr 첨가 시 t₉₀ 과 t₁₀.

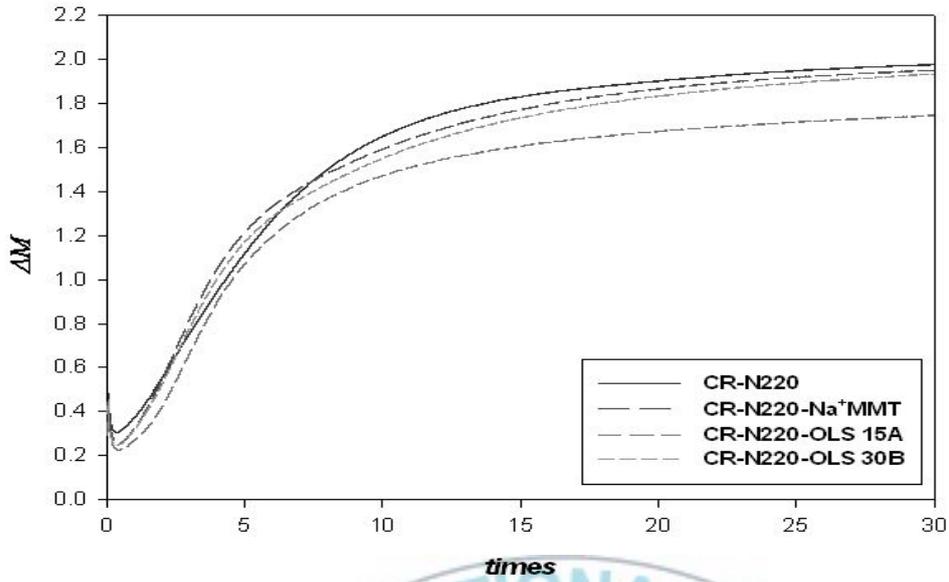


Figure 22. OLS 별 5phr 과 충전제 카본블랙 35 phr을 함께 첨가했을 경우 가교 특성

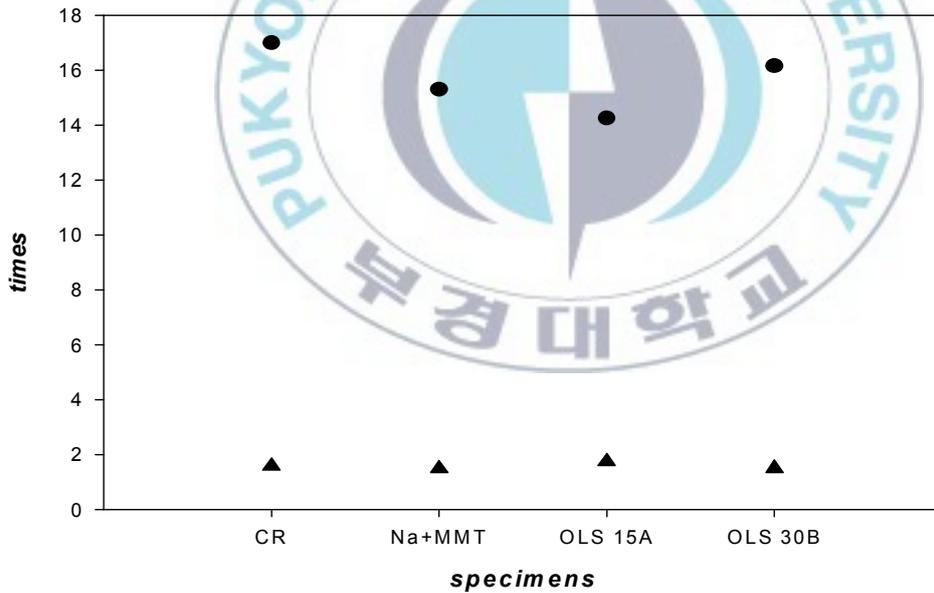


Figure 23. OLS 별 5phr 첨가와 충전제 카본블랙 35phr을 함께 첨가하였을 때 최적 가황시간(t_{90}) 과 스코치 시간 (t_{10}).

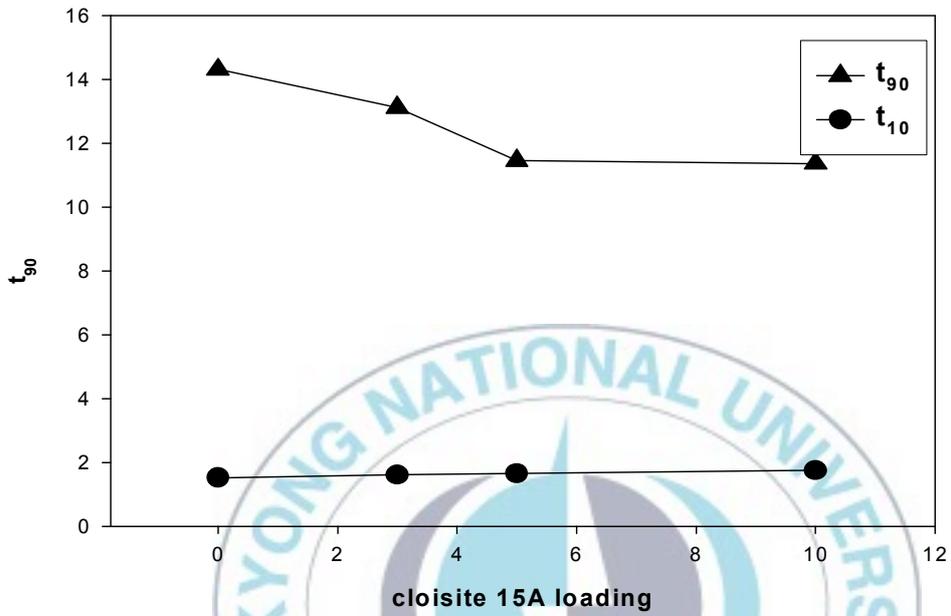


Figure 24. OLS-15A 0, 3, 5, 10 phr 첨가 시 t_{90} 과 t_{10} .

4.1.2 기계적 강도

컴파운드법에 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.

클로로프렌 고무에 OLS별 첨가 시 strain-stress 곡선과 인장강도, 모듈러스(modulus)의 수치 값을 Figure 25 ~ Figure 28에 나타내었다. OLS를 첨가할 경우 strain-stress 곡선의 기울기가 증가함을 알 수 있다. 수치적으로 볼 때, 인장 강도 및 모듈러스(modulus)가 증가함을 알 수 있는데, 클레이 층의 전기적으로 음성인 산소원자와 가교 촉진제로 사용한 Ethylene thiourea에서 thiourea의 질소 원자와 붙어있는 수소원자가 수소 결합을 하여 극성을 가지는 고분자 사슬의 Cl기와의 강한 인력의 작용으로 인한 높은 상호작용의 영향과 OLS의 무기클레이 particle에 의한 보강 효과 때문으로 판단된다. OLS 중 OLS-15A가 가장 높은 기계적 물성 향상을 보이는데 이는 개질제에 의한 삽입과 박리정도의 증가로 판단된다. Na⁺-MMT는 실리케이트 시트 간에 존재하는 강력한 반 델 발스(van der walls) 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. 하지만 유기화제를 이용한 개질된 OLS의 물성증가효과는 첨가량이 5phr 이상인 경우 둔화되기 시작하는데 이는 컴파운드법의 한계성을 나타내는

것으로 판단된다. 컴파운딩법은 기존의 제조법과 동일하게 가공설비를 이용할 수 있어 상업적인 면에서 가장 바람직한 방법이지만 오직 기계적 혼합에만 의존하기 때문에 hydrophobic한 성질의 고분자 물질을 hydrophilic한 층간 사이에 삽입시키기가 매우 어려워 과량의 OLS 첨가에 한계를 가지고 있어 기존 충전제인 카본 블랙이나 실리카와의 대체를 기대하기 어렵고 혼성 충전제 (hybrid filler)로 소량의 첨가로만 사용이 가능할 것으로 판단된다.

Figure 27에 나타낸 인열 에너지를 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. 29에 나타내었다. NBS test에서 OLS-15A가 다른 OLS 및 첨가되지 않은 클로로프렌에 비해 약간의 향상을 확인할 수 있으나 높은 보강제 비표면적에 의한 보강성을 감안한다면 앞서의 기계적 물성의 향상도에 비추어 크게 나아진 점이 없음을 알 수 있다.

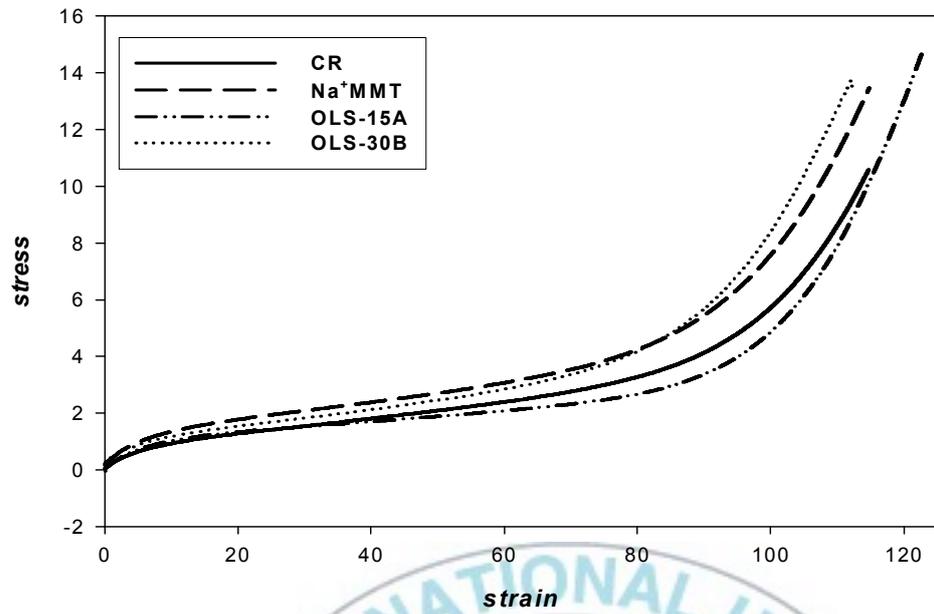


Figure 25. OLS 유형 별 Strain - stress 곡선.

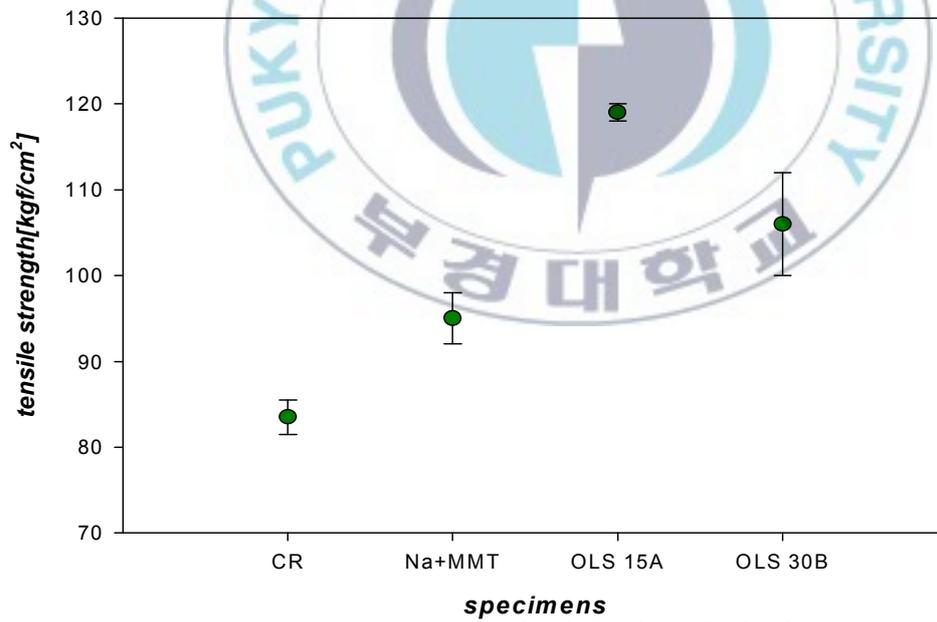


Figure. 26 OLS 유형 별 인장 강도 측정 값.

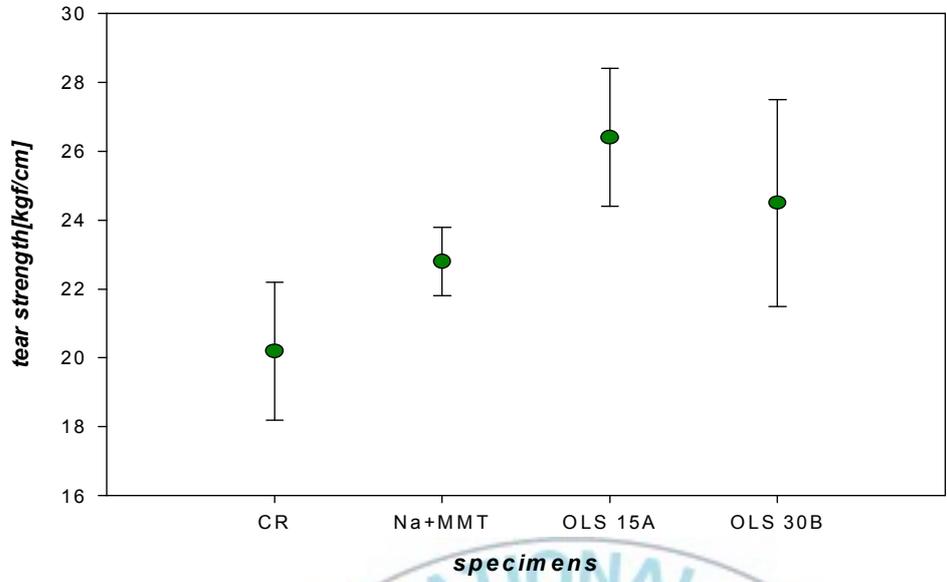


Figure 27. OLS 유형 별 인열 강도 측정 값

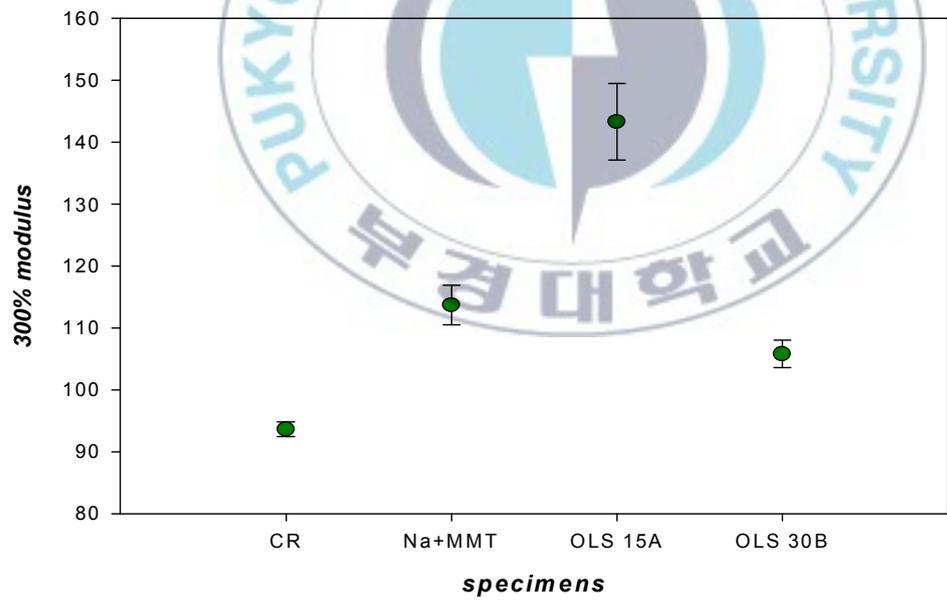


Figure 28. OLS 유형 별 300% 모듈러스 측정 값.

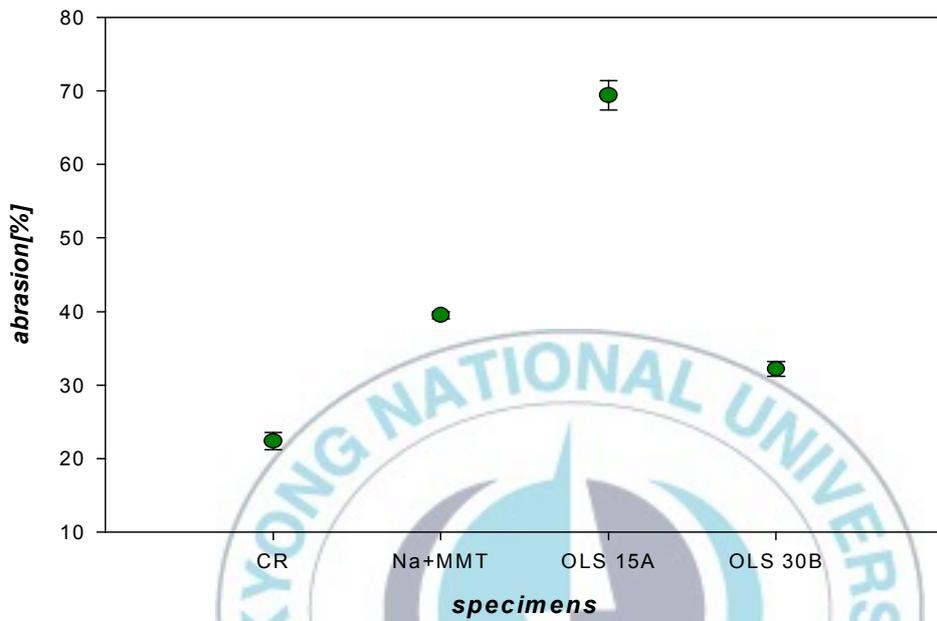


Figure 29. OLS 유형 별 NBS 마모 측정 값.

4.1.3 Mooney viscosity

Figure 30에 OLS별 무늬 점도를 나타내었다. OLS 첨가 시 물성 보강효과로 인하여 점도가 상승하지만 OLS-15A의 경우 감소하는데 이는 실리케이트 층의 박리 및 삽입 정도를 증가시키기 위해 첨가된 modified agent인 quaternary ammonium salt가 과량으로 첨가되어 고무 사슬사이의 윤활제작용을 하여 흐름성을 증가시킨 것으로 판단된다.



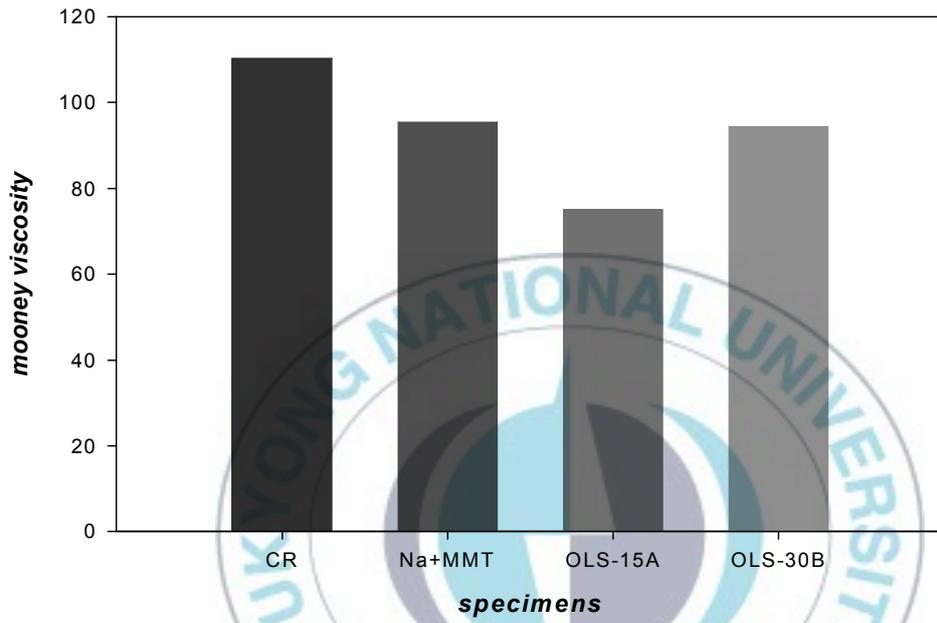
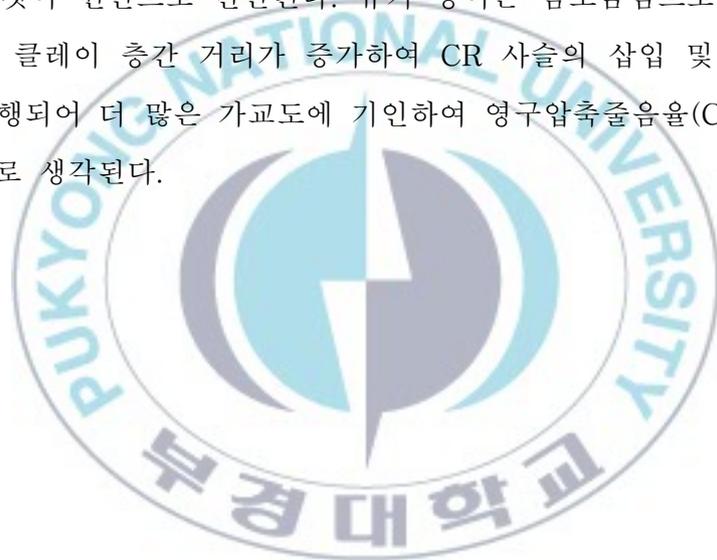


Figure 30. OLS 유형 별 무늬 점도 측정 값.

4.1.4 영구압축줄임율(Compression set property(Cs))

클로로프렌 고무는 일반적으로 좋은 영구압축줄임율(Cs) 성질을 가지고 있다. Figure 31.에서는 CR에 OLS를 첨가하였을 때 영구압축줄임율(Cs)을 나타내었다. 고무 매트릭스(matrix) 안으로 OLS가 부가되어 그 영향이 가시적으로 나타난다. 이것은 고무 내에 첨가된 OLS의 부피분율로 이야기되어진다. OLS 별로 같은 5phr이 첨가되었지만 영구압축줄임율(Cs) 성질이 차이가 나는 것은 OLS별 밀도가 다르기 때문이다. 높은 부피분율은 부피에 대해서 높은 가교 밀도를 의미하고 탄성력이 증가한다. 클레이층이 가지는 적층된 판상입자의 끝 부분에서 극성 -OH 그룹이 클로로프렌 고무에서 전기음성인 Cl기와 수소 결합을 형성하는 것이 원인으로 판단된다. 유기 양이온 암모늄염으로 개질된 OLS-15A의 경우 클레이 층간 거리가 증가하여 CR 사슬의 삽입 및 박리가 더 효과적으로 진행되어 더 많은 가교도에 기인하여 영구압축줄임율(Cs) 성질이 증가하는 것으로 생각된다.



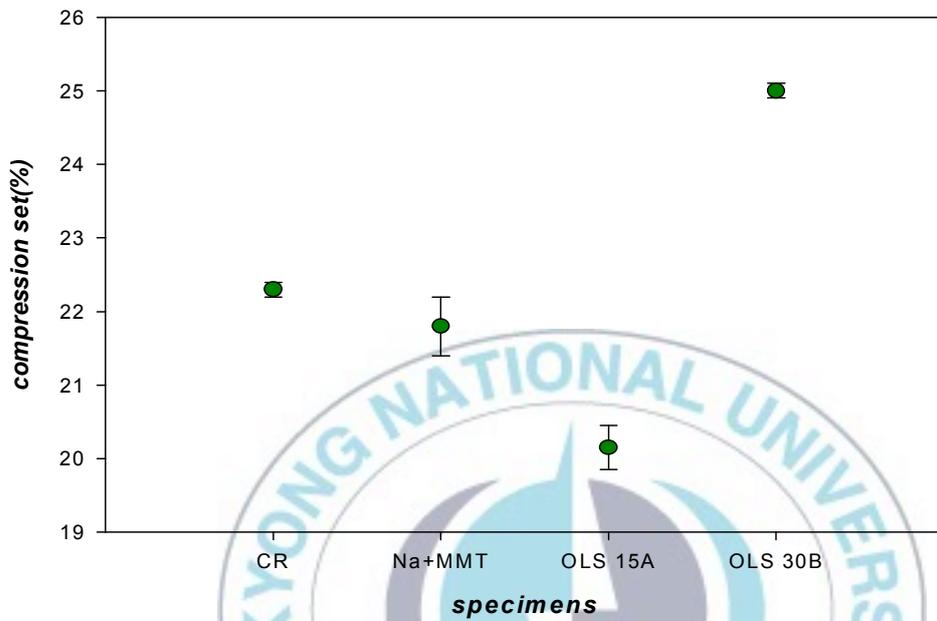
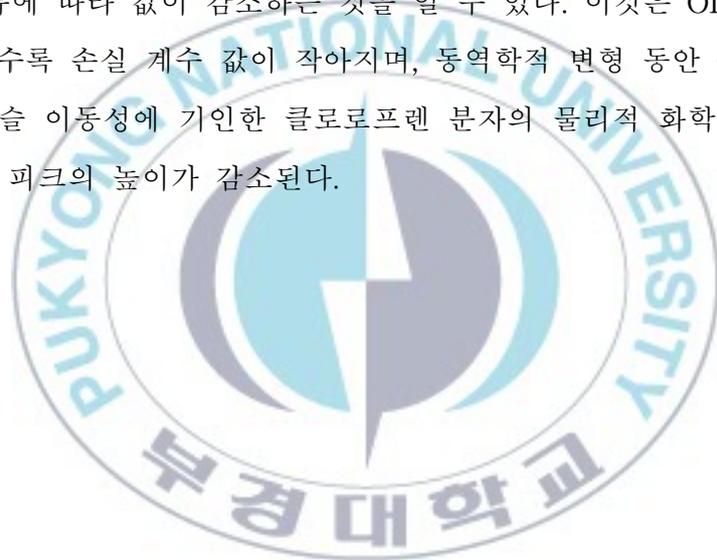


Figure 31. 클로로프렌 고무, 클로로프렌 고무-클레이, 클로로프렌 고무-개질된 클레이의 영구압축줄음을 측정 값.

4.1.5 Dynamic Mechanical Properties

고무 시험편의 동적 특성을 측정하기 위해 Dynamic mechanical analysis를 이용하여 저장 탄성률(storage modulus) 및 손실 계수($\tan \delta$) 값을 관찰하였다.

Figure 32.에서 나타난 것과 같이 OLS가 첨가될 시 저장 탄성률이 증가하게 되는데 이것은 결정 도메인의 용융 영역에서 저장 탄성률 값이 손실에 반영된 OLS가 결정 형성을 촉진시키고, filler-filler 상호 작용으로 인한 filler-filler 네트워크 형성 과, OLS의 보강 효과에 기인한 것으로 판단된다. Figure 33.에서 손실 계수 $\tan \delta$ 를 보면 OLS를 첨가하지 않았을 때의 손실 계수 값이 가장 높고 OLS 종류에 따라 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 OLS의 보강 효과가 증가할수록 손실 계수 값이 작아지며, 동역학적 변형 동안 OLS 표면에서 줄어든 사슬 이동성에 기인한 클로로프렌 분자의 물리적 화학적 흡착 때문에 손실 계수 피크의 높이가 감소된다.



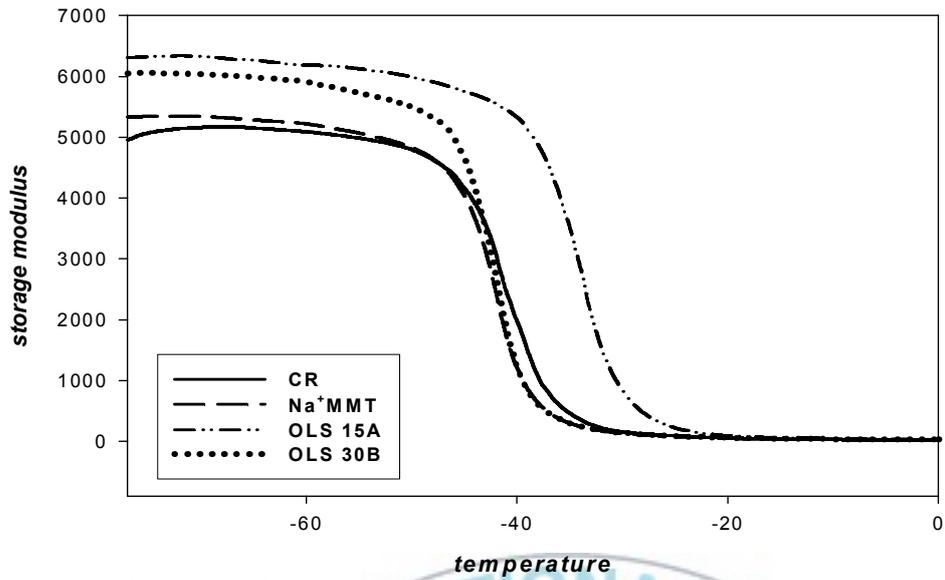


Figure. 32 다른 유형의 OLS로 보강된 클로로프렌고무와 클로로프렌고무의 다양한 저장 탄성을 측정값.

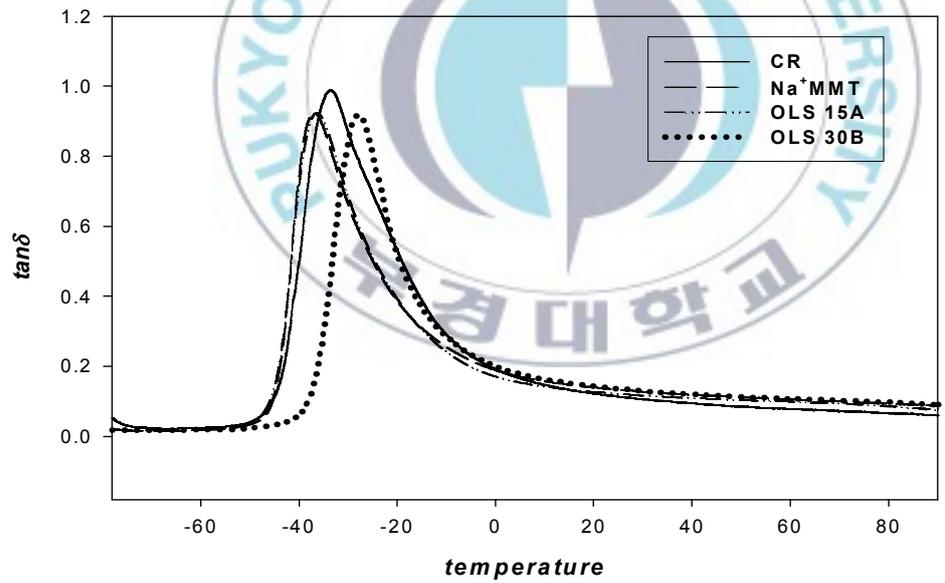


Figure. 33 다른 유형의 OLS에서 클로로프렌고무와 온도의 동적 손실 탄젠트 값의 영향

4.1.6 Crack growth test

크랙성장저항성을 알아보고자 OLS별에 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.

OLS 인열 강도 측정시 높은 인열 강도를 가지고 있으며, 충전제 계면에 강한 극성을 가지는 OH⁻기를 가지고 있어 충전제-충전제간 상호작용이 매우 높으며 filler-filler 망상구조를 형성함으로써 이 망상구조를 깰 때 높은 에너지가 필요하므로 크랙의 성장이 늦어지게 된다. Figure 34.에서 나타나듯이 OLS가 첨가되지 않은 클로로프렌 고무보다 첨가된 고무가 성장속도가 느린 것을 알 수 있다. 이 중 OLS-15A가 가장 크랙 성장 속도가 느린데 이는 OLS-15A의 개질제에 의한 OLS의 높은 분산성에 기인한 높은 보강효과로 인열강도의 증가에 의해서 크랙 성장속도가 느린 것으로 판단된다.

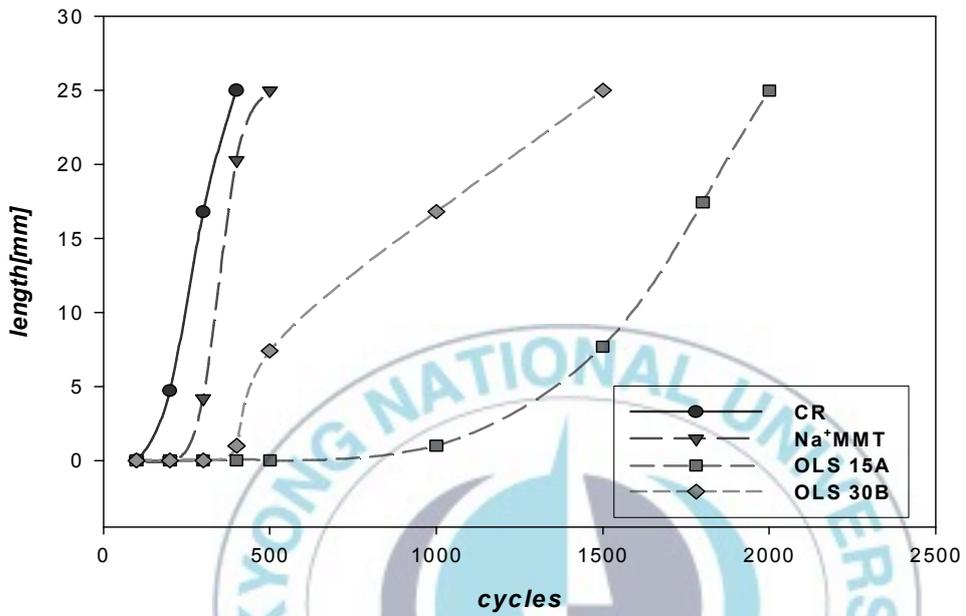
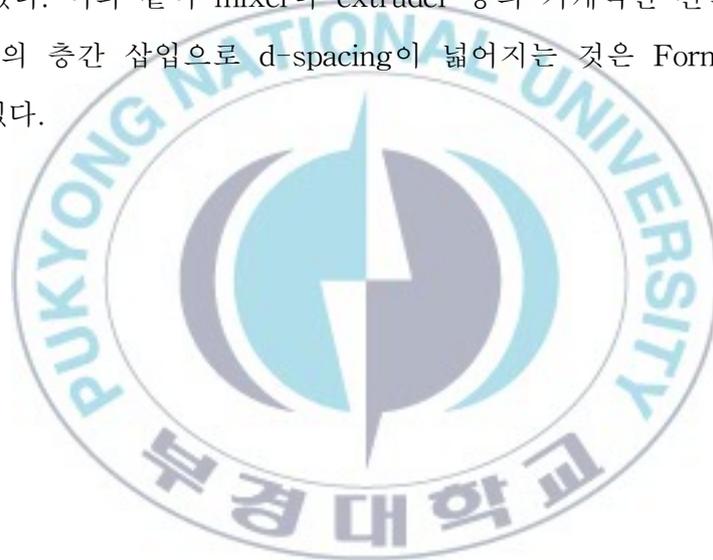


Figure 34 다른 유형의 OLS로 보강된 클로로프렌 고무와 클로로프렌 고무의 데마티어(demattia) 특성 측정 값.

4.1.7 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, 균열성장 등의 물성비교를 통해 CR에 있어서 최적 OLS를 확인하였으며 그에 따른 X-RD를 측정하였다. Figure 36을 보면 컴파운딩법에 의한 OLS의 d-spacing 변화를 관찰할 수 있으며 이를 통해 CR에 OLS의 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.



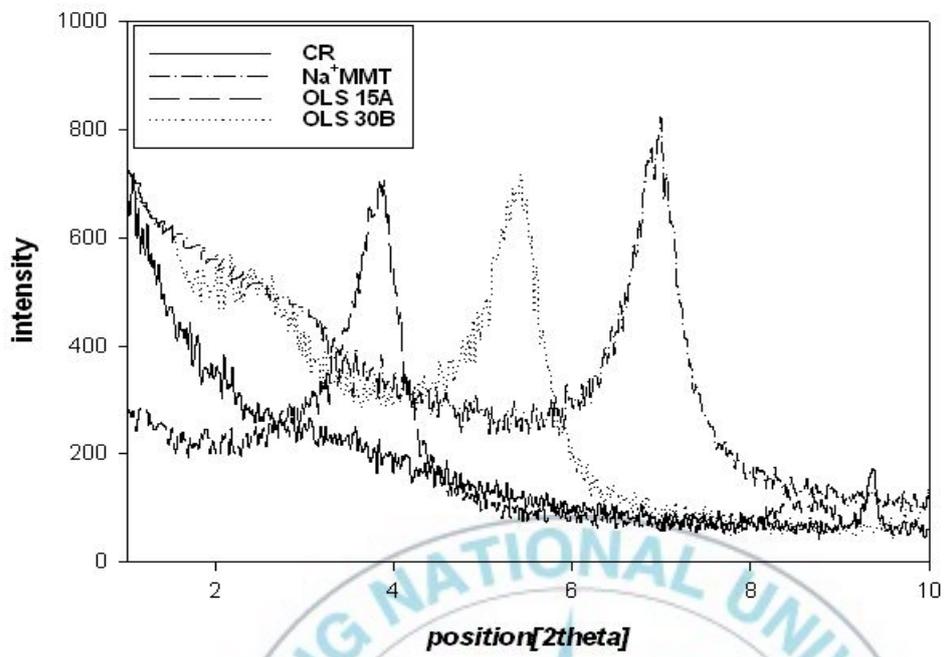


Figure 35. 다른 유형의 OLS로 보강된 클로로프렌 나노복합체의 XRD 분석.



V. 결 론

컴파운딩법(compounding method)을 이용하여 organically modified layered silicate(OLS)로 보강된 CR nanocomposite을 제조하여 OLS별, 함량별로 삼입과 박리정도에 따른 기계적 특성 변화와 동적 특성을 연구하였다.

CR nanocomposite는 OLS의 소량의 첨가에서 중요한 변화를 보여주었다. 층상 실리케이트에 의해 좋은 영구압축줄음을 성질을 보여 주었는데 이것은 클로로프렌 고무 산업 응용에서 자주 사용되는 sealing 제품에 매우 중요하다고 할 수 있다.

그러나 개질되지 않은 나노필러의 경우 고분자 내에 박리 삼입의 정도가 제한적이어서 아주 뛰어난 보강 효과를 보여주진 못 하였다. 양이온 종류에 의해 클레이의 표면 개질은 박리 삼입의 증가로 인한 분산성의 장점에 의해서 물리적 특성 및 동적 특성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

하지만 첨가할 수 있는 양은 제한적으로 5phr 이상 첨가할 경우 기계적 전단력만으로는 분산에 한계성을 드러내어 물성 보강효과가 감소하고 응집된 부분이 발생하여 오히려 감소하는 경향도 나타났다. OLS의 단독적인 사용보단 카본블랙과 실리카같은 충전제와 혼용하여 하이브리드 형태로 사용하였을 경우 더욱 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- 1 T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, "Polymer-clay Nanocomposites", John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- 2 C. Zilg, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 611 (1999)
- 3 Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Krauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem.* 32, 983 (1993).
- 4 Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 10, 3769 (1998).
- 5 P. B. Messersmith and C. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 6, 1719 (1994).
- 6 M. W. No and D. C. Lee, *polym. Bull.* 42, 619 (1999).
- 7 J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.* 15, 31 (1999).
- 8 M. Kawaumi, A. Hasegawa, A. Usuki, and A. Okada, *Appl. Clay Sci.* 15, 93 (1999).
- 9 T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 6, 573 (1994).
- 10 Amit Das, Francis Reny Costa, Udo Wagenknecht, Gert Heinrich, *European Polymer Journal* 44, 3456 (2008)
- 11 Basic Principle of Rubber Technology Wonje Jo, Seyoung Choi, Jongsun Yu, P68-70
- 12 E. P. Gianbelis, *adv. Mat.*, 8, 29 (1996).
- 13 G. Lagaly, *Appl. Clay. Sci.*, 15, 1 (1999)
- 14 P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay. Sci.*, 15, 11 (1999)
- 15 M. Ganter, W. Gronski, P. Reichert, R. Mulhaupt, *Rubber Chem. Technol.* 74 (2000) 221-233.

- 16 J. Ma, J. Xu, J.h. Ren, Z.Z. Yu, Y. W. Mai, *Polymer* 44 (2003) 4619-4624
- 17 R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 28, 8080 (1995)
- 18 A. Usuki, A. Tukigase, M. Kato, *Polymer* 42 (2002) 2185-2189
- 19 J. -T. Kim, T. -S. Oh, D. -H. Lee, *Polym. Int.* 52 (2003) 1203-1208
- 20 S. Varghese, J. Karger-Kocsis, K. G. Gatos, *Polymer* 4 (2003) 3977-3983
- 21 S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 7, 1579 (1995).
- 22 R. A. Vaia, R. A. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater*, 6, 1017(1994).
- 23 J. Heuchen, R. Jerome and P. Teyssie, *J. Polym. Sci., Part A, Phys. Ed.*, 27, 523 (1989)
- 24 A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polym. Prep.*, 28, 447 (1987)
- 25 H. Jiang, T. Chen, and J. Xu, *Macromolecules*, 30, 2839 (1997).
- 26 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)
- 27 Kawasumi M, Kohzaki M, Kojima T, Okada A, Kamigaito O. United States Patent Number 4810734; 1989 (assigned to Toyoto Motor Co., Japan)
- 28 Fukushima Y, Inagaki S. *J Incl Phenom* 1987;5:473-82