

## 초 고비중 탄성체 개발을 위한 매트릭스 탄성체 표면개질 및 충전제 제어기술 기초연구

정 경 호<sup>†</sup> · 이 동 민 · 양 경 모\* · 이 완 술\* · 홍 청 석\*\*  
수원대학교 신소재공학과, \*현대·기아 연구개발본부, \*\*(주)정화폴리테크  
(2005년 1월 12일 접수, 2005년 4월 28일 수정 및 채택)

### Surface Modification of Matrix and Filler for Ultra High Density Elastomeric Material

K. Chung<sup>†</sup>, D. Lee, K. Yang\*, W. Lee\*, and C. Hong\*\*

*Department of Polymer Engineering, The University of Suwon*

*\*R&D Division, Hyundai Motor Co. & Kia Motors Corporation,*

*\*\*Jungwha Polytech Co.*

(Received January 12, 2005, Revised & Accepted April 28, 2005)

요약 : 본 연구에서는 자동차에서 댐핑 재료로 많이 사용되고 있는 스틸 다이내믹 댐퍼를 대체할 수 있는 소재로서 유기탄성체를 사용하였다. 그러나 유기탄성체를 사용하여 스틸 다이내믹 댐퍼를 대체하기 위해서는 스틸 다이내믹 댐퍼에 상응하는 비중의 구현이 가장 중요하고도 해결하기 어려운 과제이다. 본 연구에서는 고비중 구현을 위한 첫 단계로 최적의 매트릭스 탄성체 및 충전제를 선정하여 충전제의 충전량(vol%)에 따른 고무 혼합물의 경화 특성, 인장 강도, 혼련과정중의 고무 혼합물의 온도 변화 및 반발 탄성 등의 특성을 조사하였다. 충전량이 증가할수록 고무 혼합물의  $t_{52}$ 는 감소하였고  $t_{90}$ 는 전반적으로 증가하였다. 또한 인장 강도는 감소하였고 고무 혼합물의 온도는 충전제 입자간의 마찰열로 인하여 증가하였다. 반발탄성은 충전제가 증가할수록 감소하였다. 따라서 초 고비중을 얻기 위해서는 고충전 기술이 선결되어야 하는데 고충전을 할 경우 매트릭스인 유기탄성체의 부피가 상대적으로 감소하기 때문에 기존의 유기탄성체 경화 시스템으로는 경화가 불가능하여 고충전에 부합하는 경화 시스템을 구축하고자 매트릭스의 광화학적 개질을 시도하였고, 개질여부는 FTIR-ATR로 분석을 통해 확인하였다. 충전제의 충전밀도를 높여 매트릭스 탄성체에 충전제의 안정한 분산 및 고충전 기술을 확립하고자 충전제의 개질을 통해 충전제의 입도, 입도 분포도 및 형태를 제어하였다. 입도분석기로 입도 및 입도 분포의 변화를 확인하였고 SEM을 이용하여 충전제의 형태 변화를 확인하였다.

**ABSTRACT** : In this study, surface treatment of the elastomeric matrix was investigated to develop a substituting material for steel dynamic damper of automobile. The key technology is to get ultra high density elastomeric compound in order to substitute steel dynamic damper. The optimum matrix material(chloroprene rubber) and filler(metal powder) were selected for this. The several properties of elastomeric compound were examined. According to the results, the  $t_{52}$  of filled elastomeric compound was decreased with increasing the filler loading whereas the  $t_{90}$  was increased. Also, tensile strength and rebound resilience were decreased with filler loading. To solve the problem of high filler loading,

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : khchung@suwon.ac.kr)

the photo grafting technique was employed on elastomeric matrix. The degree of grafting was determined by FTIR-ATR. Also, the filler surface was modified by chemical etching and the surface morphology was examined by SEM. After chemical treatment of filler, the particle size analyzer was used to examine the particle size, size distribution, and morphology of the modified filler.

*Keywords* : dynamic damper, high loading, ultra high density, photo chemical modification, filler modification

## I. 서 론

본 연구에서 매트릭스 탄성체로 사용된 chloroprene rubber (CR)는 사슬내의 염소 원자가 극성을 부여함으로써 탄화수소에 대한 팽윤 저항성이 우수하고 천연 고무 및 부타디엔 고무 등 범용적인 고무 등에 비해 내후성, 내연소성 및 내열성이 우수하며 금속 같은 극성재료에 대한 접착성이 우수한 재료이다.<sup>1-3</sup> 이러한 특성 때문에 CR의 용도는 공업부품 용도가 주를 이루는데 다른 디엔계 합성 고무에는 없는 특징으로 인하여 전체의 60%가 자동차 부품용도로 사용되어지고 있으며<sup>3</sup> 또한 천연 고무와 어느 정도의 상용성을 가지고 있어<sup>4</sup> 블렌딩을 통해 천연 고무의 내유성, 내후성 향상의 목적으로 사용되어지고 있다.<sup>5-6</sup>

최근 고분자 재료는 뛰어난 물성, 저렴한 가격 및 가공 용이성 등의 우수한 장점으로 인하여 금속이나 세라믹을 대체하거나 혹은 혼용되어 사용되어지고 있다. 이러한 특성에도 불구하고 고분자 재료는 소수성 또는 낮은 표면 에너지를 지니고 있어 응용분야에 대해 상당한 제약을 받고 있다. 따라서 고분자 재료의 벌크 특성은 변화 시키지 않고 표면 개질을 통해 접착력, 젖음성, 생체 적합성, 인쇄 도장성 및 염색성 등을 향상시켜서 응용분야를 넓히고자 하는 연구가 활발히 진행되어져 왔다.<sup>7-10</sup>

고분자의 표면 개질 방법으로는 강산 등을 사용하여 재료표면을 산화시키거나 기저표면에 커플링제를 이용하여 단량체 및 고분자를 고정시키는 화학적 처리 방법과 높은 에너지를 이용한 코로나 방전,<sup>11</sup>  $\gamma$ -ray에 의한 그래프팅,<sup>12</sup> 플라즈마, 전자빔 그리고 이온빔을 이용한 물리적인 처리 방법 등이

있다. 화학적 처리 방법은 고분자 재료의 표면 성질을 향상시키기 위하여 이용된 개질 방법으로서 장비투자비 등이 저렴하여 널리 이용되어지고 있으나 사용하는 약품이 대부분 강한 독성을 지니고 있어서 작업 및 환경오염 문제 때문에 점차 감소하고 있는 추세이며, 물리적 처리 방법인 코로나 방전, x-ray,  $\gamma$ -ray, 전자빔 그리고 이온빔과 같은 이온화 방사(radiation)는 높은 에너지를 이용하기 때문에 재료의 벌크 특성을 손상시키거나 혹은 개질 효과가 일시적이다.<sup>7-8</sup> 이에 반해 UV를 이용한 광 그래프팅은 비용이 적게 들고 사용 장비와 방법이 간단하여 고분자 재료의 표면 개질 반응에 널리 사용되어지고 있다.

기존의 유기탄성체를 매트릭스로 사용 시 초고비중 구현을 위한 가장 필수적인 조건은 충전제의 제어 기술이다. 고비중을 위해 사용된 충전제의 형태 제어 기술 구축을 통해 입도 분포도 및 입도의 배열방법이 달라짐에 따라 매트릭스 탄성체 내의 공극률을 줄임으로서 충전밀도를 높일 수 있다. 미립자 복합체 (particulate composite)의 기계적 특성에 관한 평균 입도 크기, 입도 형태의 영향에 관한 연구가 진행되어져 왔지만<sup>13-15</sup> 입도 분포도와 같은 변수에 대해서는 크게 연구가 진행되지 않았다. A. Siegmann et al의<sup>16-17</sup> 연구에 따르면 서로 다른 입도 분포도를 가지는 분말 혼합물의 충전밀도는 비슷한 크기 범위의 단분산 입도 분포도를 보이는 물질의 충전밀도와는 다르다는 것을 보고하였다. 즉, 충전밀도는 입자의 크기 및 입도 분포도의 영향을 받는다고 보고하였다.

현재 자동차 엔진룸이나 머플러 등에 댐핑 재료로 사용되어지고 있는 스틸 다이내믹 댐퍼가 가지고 있는 문제점을 해결할 수 있는 대체 재료로 유

기탄성체는 가장 이상적인 재료라고 할 수 있다. 그러나 기존의 유기탄성체 및 충전제로는 스틸 다이나믹 댐퍼에 상용하는 비중의 구현은 불가능하다. 기존의 유기탄성체를 매트릭스로 사용하여 댐핑의 기능 및 고비중 구현을 위해서는 높은 비중을 가지는 충전제를 선정하고 이의 고충전 기술을 확보하여야 한다. 따라서 초 고비중 탄성체를 개발하기 위한 가장 중요한 기술로는 매트릭스 탄성체의 선정도 중요하지만 앞서 기술한 바와 같이 충전제의 고충전 기술이 핵심이 된다. 그러나 이 경우 매트릭스 탄성체의 사용량이 충전제에 비해 무게 대비 소량이기 때문에 기존의 경화 시스템으로 매트릭스를 경화시키는 것은 불가능할 것으로 판단되어 본 연구에서는 탄성체의 광화학적 개질을 시도하였다. 개질에 앞서 충전제의 충전율이 매트릭스 탄성체의 경화특성, 인장특성 및 반발탄성 등에 미치는 영향에 대해 알아보았고, 또한 충전제의 화학적 처리조건에 따른 입자 크기, 입도 분포도 및 입자의 형태 변화에 관해서도 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 재료 및 기본 조성

본 연구에서 매트릭스 탄성체로 사용된 CR은 DENKO사의 SHOPRENE® 이었고 가교제로는 ZnO를 사용하였다. Dong-San C&G에서 구입한 Stearic Acid는 배합물의 가공성 및 가교 특성을 개선하기 위한 가공조제로 사용하였다. CR 배합물의 기본 조성은 Table 1에 나타내었다. 기본 배합 조성에 따라 Internal Mixer와 Open Mill상에서 CR을 충분히 소련시킨 후 ZnO와 Stearic Acid를 배합하였고 고무 혼합물의 안정화를 위해 상온에서 24시간 이상 방치, 보관하였다. 충전제로는 미립자 형태의

금속분말을 사용하였다.

### 2. 경화특성 및 기계적 물성

배합을 마친 고무 혼합물은 충전제인 금속분말의 충전율에 따라 고무용 레오미터 (GOTECH, rotorless type)를 이용하여 160 °C의 조건하에서 스코치시간( $t_{52}$ )과 90% 경화시간( $t_{90}$ ) 등의 경화거동을 측정하였다. 고무 혼합물의 인장 시험은 KS M-6518에 의거하여 아령형 3호 시험편을 제작한 후 UTM(Dae Kyung Engineering)을 사용하여 500 mm/min의 시험 속도로 상온에서 실시하였다. 충전율에 따른 고무 혼합물의 반발 탄성은 ASTM D-2632에 따라 불 낙하 실험을 이용하여 일정한 높이에서 고무 시험편에 강철 공을 떨어뜨린 후 튀어오르는 높이를 측정하여 상대적 반발탄성을 평가하였다.

### 3. CR의 광화학적 표면 개질

본 연구에서는 간단하고 환경오염이 적으며 경제적인 방법인 광화학적 처리 즉, UV조사를 이용하여 매트릭스 탄성체의 벌크 특성에는 영향을 미치지 않으면서 수수성의 매트릭스 탄성체의 표면에 반응성 단량체의 그래프팅을 시도하였다.

UV 램프로는 가장 일반적인 자외선 원으로 1000 W의 중압수은램프(>300nm, Jeil UV)를 사용하였다. 광 개시제로는 benzophenone(BP, Acros Organics)을 사용하였고 반응성 단량체로는 maleic anhydride (MAH, Samchun Chemical)를 사용하였다. 원료 고무를 Open Mill을 이용하여 소련시켜 얇은 sheet형태로 제조한 후 일정한 크기로 자른 다음 증류수가 담겨 있는 초음파 세척기에서 30 min 동안 표면의 오염물을 제거한 후 CR에 존재하고 있는 수분과 MAH의 반응을 차단하기 위해 건조오븐에서 충분히 건조하였다. BP와 MAH를 아세톤에 용해시킨 후 건조된 원료 고무를 아세톤 용액에 12 h동안 함침시키고 꺼내어 다시 건조하여 UV 조사를 통해 그래프팅 반응을 진행하였다. BP는 0.02 mol을 사용하였고 MAH는 1 mol과 2 mol을 용해시켜 두 가지 용액을 준비하였다. 그래프팅을 위한 UV 조사시간은 10, 20, 30, 40 min이었다.

Table 1. Basic Formulation of CR Compound

material	source	amounts (phr)
CR	DENKO	100
ZnO	Han-II Chemical	10
Stearic Acid	Dong-San C&G	1

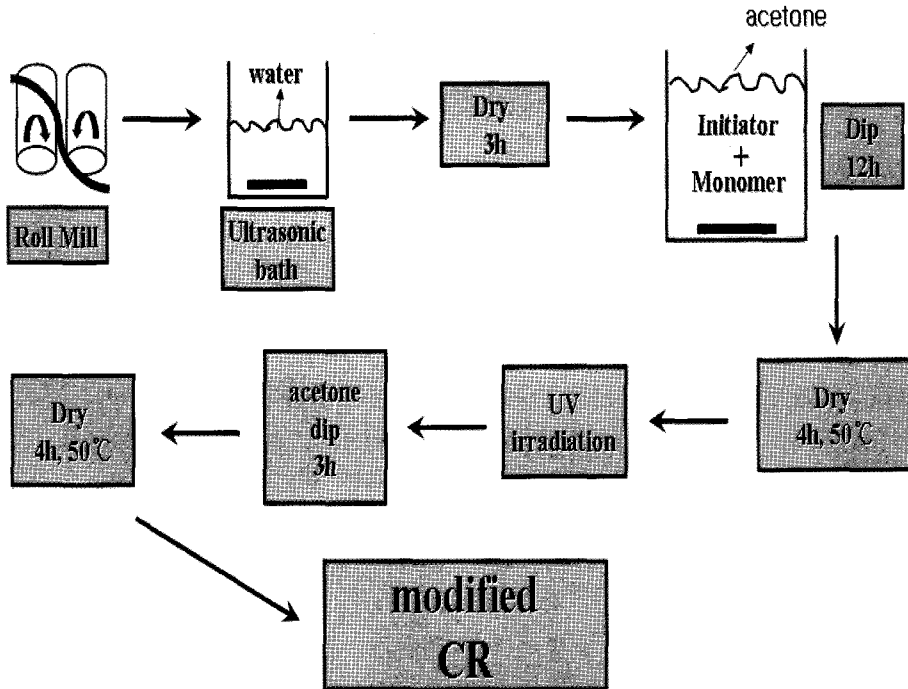


Figure 1. Surface modification process of CR.

UV가 조사된 고무는 고무 표면에 존재하는 미반응 단량체 및 단일 중합체를 제거하기 위해 아세톤에 함침 시킨 후 건조하여 개질 된 CR을 얻었다. 개질시킨 고무의 표면 성분을 분석하기 위해 FTIR-ATR(NEXUS, Nicolet Instrument Corp.)을 사용하였다. Figure 1에 CR의 UV를 이용한 개질 과정을 나타내었다.

#### 4. 충전제의 표면처리

사용한 고비중 충전제인 금속분말의 형태 및 입도 분포도를 제어하기 위해 질산을 사용하여 금속분말 표면의 화학적 개질을 시도하였다. 질산 1 ml에 금속분말을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 g의 비로 농도를 달리하여 침지시킨 후 자력 교반기로 24 h동안 교반 시켰다. 중화 후 증류수로 세척 된 각각의 금속분말은 건조 오븐에서 건조하였다. SEM (JSM-5200, JEOL)을 이용하여 입자의 형태를 관찰하였고 입도 변화는 Particle Size Analyzer(Mastersizer Microplus, Malvern Instrument Ltd.)를 이용하여 충

전제의 입도 및 입도 분포도를 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 충전제 충전율(vol%)에 따른 매트릭스 탄성체의 기계적 거동

매트릭스 탄성체와 충전제의 개질 없이 초 고비중 탄성체에 부속되는 최적의 경화 시스템 및 고충전 기술 구축을 위해 충전제의 증량에 따른 매트릭스 탄성체의 경화 특성, 인장 특성 및 반발탄성에 대한 영향을 조사하였다.

본 연구에서 고비중을 구현하기 위하여 사용된 충전제는 내열금속으로 고온에 잘 견디며 내마모성이 높은 금속분말로서 고비중 구현뿐 아니라 열전도성이 낮은 고무 혼합물에 충전 시 고무 혼합물의 열 전도성을 증가시켜 어느 정도의 충전율까지는 경화 시간을 줄여주고 두꺼운 고무 혼합물에 균일한 경화 특성을 부여해 줄 것으로 예상하였다. Table 2에 충전율(vol%)에 따른 경화 특성 및 혼련

**Table 2. Curing Behavior and Temperature of CR Compound Containing Metal Powder**  
(Curing Temperature; 160°C)

Amounts of metal powder (vol.%)	Open Mill			Internal Mixer		
	t <sub>s2</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	Temp. of Compound (°C)	t <sub>s2</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	Temp. of Compound (°C)
0	2.80	8.20	40~50	2.95	8.96	40~50
10	0.50	16.35	80~90	0.60	10.05	80~85
20	0.70	20.77	80~90	0.57	14.03	90~95
30	0.55	23.55	80~90	0.83	27.03	90~100
40	0.48	13.33	90~100	×	×	×
50	0.55	15.42	90~100	×	×	×

(note) t<sub>s2</sub>; scorch time, t<sub>90</sub>; 90% cure time

방법에 따른 고무 혼합물의 온도를 나타내었다. 혼련 장비로는 Open Mill과 Internal Mixer를 이용하였다.

Table 2에 나타난 바와 같이 충전제의 첨가로 고무 혼합물의 열전도도가 증가되어 t<sub>s2</sub>는 감소의 거동을 보였으나 t<sub>90</sub>은 충전제의 증량에 따라 30 vol%까지는 충전되지 않은 고무 혼합물에 비해 증가의 거동을 보이다가 40 vol%, 50 vol%에서 다시 감소의 거동을 보였다.

매트릭스 탄성체 상에 금속분말의 충전에 의해 고무 혼합물의 배합 시 스코치를 방지하기 위해 매트릭스 탄성체에 금속 분말을 충전시킨 후 상온에서 고무 혼합물을 충분히 냉각 시킨 다음 Open Mill상에서 가교제로 사용된 ZnO를 첨가하였다. 그러나 ZnO를 첨가하기 전 충전된 고무 혼합물을 Open Mill에 밴딩(banding) 시 이미 충전되어진 금속입자간의 마찰열에 의한 열 발생으로 인하여 ZnO의 첨가가 짧은 시간 내에 신속히 이루어지다 보니 고무 혼합물 내에서 ZnO의 분산이 불균일하게 이루어져 t<sub>90</sub>가 충전제의 증량에 따라 불규칙적인 거동을 보인 것으로 판단된다.

또한 혼련 방법을 달리하여 충전제의 함량 증가에 따른 고무 혼합물의 온도를 측정함으로써 혼련 장비에 따른 배합의 용이성 및 충전율의 한계를 평가하였다. 매트릭스 탄성체 내에 충전제의 충전은 Open Mill과 Internal Mixer를 이용한 혼련 방법을 선정하여 고무 혼합물을 제조하였다. 두 방법

모두 충전제의 충전 시 급격한 온도 상승을 보였고 Open Mill의 경우 충전제의 증량에 대해서 개방된 환경에서 스코치 방지를 위해 냉각수로 온도를 유지해주면서 몇 차례에 걸쳐 충전제를 첨가하였기 때문에 큰 차이를 보이지는 않았으나 40 vol% 이상의 충전 시 혼련 시간의 증가 및 충전제 입자간의 마찰에 의한 열 발생으로 무게 대비 소량인 매트릭스 탄성체의 벌크 특성 저하 및 스코치에 영향을 준 것으로 사료되었으며, Internal Mixer를 이용한 혼련 시 Open Mill과 같은 경향을 보였고 밀폐된 환경에서의 혼련이어서 동량의 충전율에도 불구하고 Open Mill에서 보다 다소 높은 온도를 나타내었으며 40 vol% 이상부터는 상당한 열 발생으로 인해 더 이상의 충전은 불가능하였다.

충전제의 충전율에 따른 혼련 시간의 증가 및 충전제 입자간의 마찰에 의한 열 발생을 줄이기 위해 매트릭스 탄성체의 유동성을 증가 시킨 후 혼련 공정을 통하여 충전제 증량에 따른 경화 거동 및 혼련 방법에 따른 고무 혼합물의 온도 변화를 Table 3에 나타내었다. CR의 유동성의 증가를 위해 CR을 용매인 벤젠에 침지 시킨 후 수거하여 혼련을 실시하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 고무 혼합물의 경화 거동은 앞서의 결과와 유사하였지만 혼련 공정 시 혼련 방법에 따른 고무 혼합물의 온도는 용매에 침지 시켜 어느 정도의 유동성을 부여한 상태에서의 혼련 공정이 벌크 상태의 혼련 방법에 비해 다소 감소함을 확인할 수 있었

**Table 3. Curing Behavior and Temperature of Solvent Treated CR Compound Containing Metal Powder**  
(Curing Temperature; 160°C)

Amounts of metal powder (vol %)	Open Mill			Internal Mixer		
	t <sub>s2</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	Temp. of Compound (°C)	t <sub>s2</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	Temp. of Compound (°C)
0	2.80	8.20	40~50	2.95	8.96	40~50
10	0.70	19.25	65~70	0.82	16.25	75~80
20	0.60	12.35	70~80	0.75	27.62	80~85
30	0.64	27.23	70~80	0.78	19.64	85~95
40	0.57	22.30	80~90	×	×	×
50	0.46	16.32	80~90	×	×	×

(note) t<sub>s2</sub>; scorch time, t<sub>90</sub>; 90% cure time

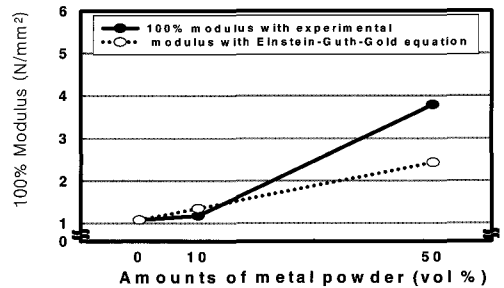
다. 따라서 매트릭스 탄성체의 화학적 개질 및 다른 탄성체와의 블렌딩을 통해 매트릭스 탄성체에 유동성을 부여해준다면 고충전시 열 발생에 의한 벌크 특성의 저하 및 스코치를 어느 정도 감소시켜 고충전에 부합하는 경화 시스템을 구축할 수 있으리라 사료된다.

Figure 2에는 금속 분말의 충전율에 따른 고무 혼합물의 100% 모듈러스, 신장률, 인장강도 및 Einstein-Guth-Gold 식을 이용하여 계산된 이론값인 모듈러스와 본 실험에서 얻어진 결과를 비교하였다. 사용한 Einstein-Guth-Gold 식은 다음과 같다.

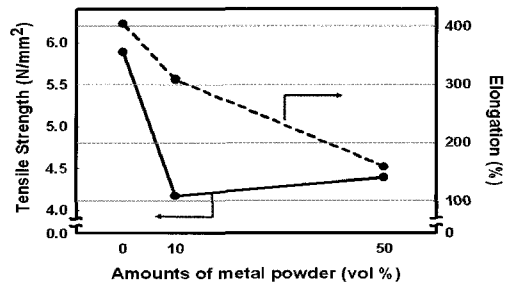
$$E = E_0 (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2)$$

여기서 E는 충전된 고무 혼합물의 모듈러스이고, E<sub>0</sub>는 충전시키기 전의 매트릭스 탄성체의 모듈러스이며, ϕ는 충전제의 부피분율을 의미한다. 위의 식에 따르면 고무 혼합물의 벌크 특성인 모듈러스는 충전제의 충전율이 높아질수록 증가한다.

Figure 2(a)에 나타낸 바와 같이 충전제의 충전율이 높아질수록 모듈러스는 충전시키기 전에 비해 상승효과를 보였다. 충전율이 높아질수록 실험적으로 얻어진 모듈러스는 Figure 2(a)에 점선으로 나타낸 Einstein-Guth-Gold식에 의해 얻어진 이론값보다 증가 정도가 더 높았다. 이는 Einstein-Guth-Gold 식은 매트릭스와의 젖음성이 높고 구형의 형태를 가지는 충전제의 분율 및 모듈러스에 관한 식으로 본 연구에서 사용한 다소 불규칙한 형태를 가지는 금속분말의 충전 시 10 vol%까지는 위의 식의 적



(a)



(b)

**Figure 2.** Tensile properties of rubber compound with respect to the amounts of metal powder: (a) 100% modulus, (b) elongation and tensile strength.

용이 가능하다. 그러나 충전율이 높아질수록 매트릭스와의 접촉면적의 증가 이외에 응집체 생성으로 인하여 응집체의 표면 및 공극 사이로 유입되어 고분자 사슬의 움직임이 제한되어 고무 자체가 가지고 있는 벌크 특성보다는 충전제로서 거동을 보이는 유입고무(occluded rubber)로 작용하여 이론

식에 의해 얻어진 모듈러스와는 다소 차이를 보인 것으로 사료된다. 인장강도는 Figure 2(b)에 나타난 바와 같이 금속분말이 충전되지 않은 고무 혼합물의 인장 강도가 충전된 고무 혼합물의 인장 강도보다 더 높게 나타났는데 이는 가교제로 사용되어진 ZnO가 금속분말 입자 자체의 응집력에 의하여 생성된 응집체 속으로 흡수되어짐으로서 가교제의 분산이 불균일해지고 가교 반응에 충분히 참여하지 못하였기 때문으로 판단된다. 충전율이 높아질수록 한정된 매트릭스 내에서 금속분말의 접촉이 용이해져 더 많은 응집체가 형성되며 금속분말과 매트릭스 사이의 접촉 면적 및 계면 결합력 부족으로 인장 강도는 감소하게 된다. 또한, 충전율이 높아질수록 상대적으로 매트릭스 탄성체 분율의 감소 및 고무 사슬의 움직임 제한으로 인하여 탄성을 잃게 되어 고무 혼합물의 신장률은 점차 감소되었다.

불 낙하 시험을 이용하여 고무 혼합물의 반발 탄성과  $\tan\delta$ 를 측정하였고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 매트릭스 탄성체에 충전제가 첨가되면 고무 혼합물의 모듈러스가 증가하여 점탄성 특성이 변하게 된다. Figure 3에 나타난바와 같이 충전제의 충전율이 증가할수록 반발 탄성은 감소하며  $\tan\delta$ 는 증가하였다. 이는 충전율이 높아지면 불규칙한 형태를 가지는 금속 입자의 공극 부피 사이로 유입되어지는 고무의 양이 많아져 고무 사슬의 움직임이 제한되며 상대적으로 매트릭스 탄성체의 분율이 낮아짐에 따라서 반발 탄성이 감소하는 것으로 사료된다.  $\tan\delta$ 는 초기 높이와 자유 낙하 후

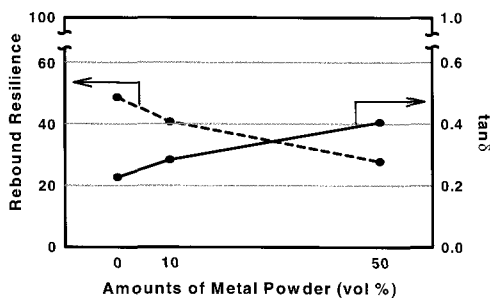


Figure 3. Resilience and  $\tan\delta$  of rubber compound with respect to the amounts of metal powder.

되튀어 오른 최고 높이를 이용하여 구하였다. 충전율이 높아질수록  $\tan\delta$ 는 증가하였다. 댐퍼는 움직이는 물체에 대항하는 힘으로 점점 움직임을 감소시키기 때문에 가해진 충격에 대하여 최소한의 변형으로서 성능을 유지시키며 반발력을 최소화하는 초기 감쇄 기능이 있어야 한다. 본 연구에서는 매트릭스 탄성체에 충전제의 충전율이 높아질수록 고무 혼합물의 모듈러스 증가와 함께 초기 감쇄 기능의 향상 및 동시에 변형에 대해 견딜 수 있는 강성을 증가시켜 스틸 다이내믹 댐퍼를 대체할 수 있는 재료가 될 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

## 2. 매트릭스 탄성체의 광화학적 개질

초 고비중 탄성체에 부합하는 최적의 경화 시스템을 구축하고자 UV를 이용한 반응성 단량체의 광 그래프팅을 시도하였다. 반응성 단량체로 사용된 MAH는 상대적으로 친수성이 높은 두 개의 carboxyl group이 있고 다른 functional group과 반응할 수 있는 anhydride group을 가지고 있다.<sup>18-19</sup> 표면 광 그래프팅 개질에 반응성 단량체로 MAH를 이용한 Wan-Tai Yang et al의<sup>19</sup> 연구에 따르면 광개시제의 사용 없이 용이하게 저밀도폴리에틸렌(LDPE) 표면에 광 그래프팅이 일어난다고 보고 되어졌다. 따라서 본 연구에서는 CR의 표면 개질을 위해 반응성이 높고 단일 중합체의 생성이 적은 MAH를 반응성 단량체로 도입하였다.

Figure 4에는 MAH, CR, CR-g-MAH의 FTIR-ATR 스펙트럼을 나타내었다. Figure 4(a)는 MAH의 스펙트럼으로서 1850  $\text{cm}^{-1}$  와 1780  $\text{cm}^{-1}$  영역 대에서

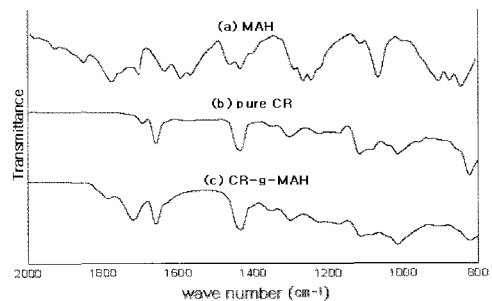


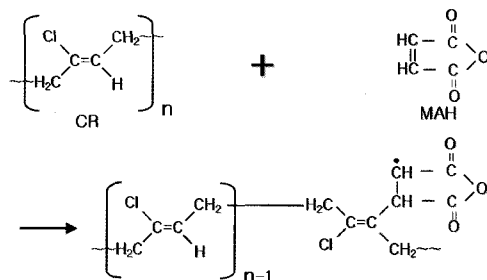
Figure 4. FTIR-ATR spectrums of : (a) MAH, (b) pure CR, (c) CR-g-MAH.

anhydride의 carbonyl peak를 확인할 수 있었고 1710  $\text{cm}^{-1}$  영역 대에서의 peak는 anhydride group이 대기 중의 수분과의 반응에 의해 생성된 약한 carboxyl acid의 carbonyl peak라고 사료되어진다. Figure 4(b)는 순수한 CR의 peak이고, (c)는 MAH의 그래프팅 반응 후의 스펙트럼으로 anhydride의 1850  $\text{cm}^{-1}$ 의 특정 peak가 사라지고 1785  $\text{cm}^{-1}$ 와 1720  $\text{cm}^{-1}$  영역 대에서 peak가 생성이 되었다.

UV조사 시 사용되어진 광 개시제에 의하여 여기된 MAH는 CR에 succinic anhydride(SAH)의 형태로 CR 표면에 grafting된다. CR 표면에 SAH의 grafting 정도는 SAH의 1860  $\text{cm}^{-1}$ 와 1785  $\text{cm}^{-1}$  영역대의 carbonyl peak의 생성유무로 grafting의 진행 정도를 확인하여야 한다. 그러나 Figure 4(c)에 나타난 바와 같이 grafting이 되면 세기가 약한 1860  $\text{cm}^{-1}$  영역 대에서의 peak는 거의 사라지고 세기가 강한 1785  $\text{cm}^{-1}$  영역대의 carbonyl absorbance peak가 약하게 생성되었기에 정량화를 위한 상대적인 그래프팅 비율의 비교에는 용이하지 않았다. Grafting 후 1785  $\text{cm}^{-1}$  영역 대에서 강한 세기를 가지는 peak가 형성되지 않고 오히려 MAH가 대기 중의 수분과의 반응에 의하여 약하게 생성된 1710  $\text{cm}^{-1}$  영역대의 maleic acid의 carbonyl absorbance peak가 1720  $\text{cm}^{-1}$  영역대로 이동하면서 좀 더 넓고 강한 세기를 가지는 succinic acid의 carbonyl absorbance peak가 생성 되었다. 이는 UV 조사 시 발생된 열과 수분에 의하여 MAH의 개환 반응이 일어나서 SAH의 형태보다는 succinic acid의 형태로 CR 표면에 grafting 되는 정도가 높은 것으로 판단된다.

UV 조사 후 여기된 BP 라디칼에 의한 CR과 MAH의 반응 메커니즘을 Scheme 1에 나타내었다. Scheme 1에 제시한 바와 같이 CR과 MAH의 반응 생성물인 CR-g-MAH는 여기된 BP의 라디칼에 의해 MAH의 이중결합이 깨지면서 형성된 succinic anhydride가 CR의 주 사슬에 그래프팅 된다.

앞서 기술한 바와 같이 FTIR-ATR 스펙트럼에서 1785  $\text{cm}^{-1}$ 와 1720  $\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 succinic anhydride와 succinic acid의 carbonyl peak를 확인함으로써 광 그래프팅 반응이 진행되었다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 FTIR-ATR 스펙트럼만으로는



Scheme 1. Reaction mechanism of CR and MAH by BP radical after UV radiation.

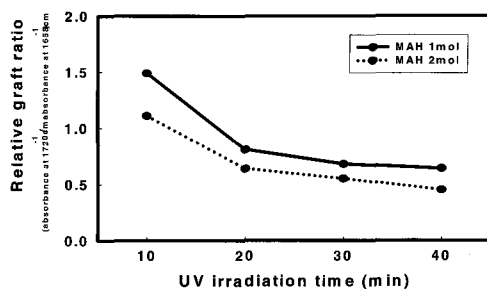


Figure 5. Relative graft ratio with respect to monomer concentration and UV irradiation time.

반응성 단량체의 농도나 UV 조사 시간에 따른 반응의 진행 정도를 절대적으로 정량화 시킬 수 없다. 따라서 MAH의 특성 peak인 1785  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 carbonyl absorbance peak와 1600~1660  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 CR의 C=C 특성 absorbance peak 비로 상대적인 그래프팅 비율을 나타내고자 하였다.

1785  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 carbonyl peak의 세기가 너무 낮아 열과 수분과 반응하여 얻어진 1720  $\text{cm}^{-1}$ 의 peak를 이용하여 상대적인 그래프팅 비율을 구하였고 이를 Figure 5에 나타내었다. 광 개시제로 사용되어진 BP의 농도는 0.02 mol로 고정시키고 MAH의 농도는 1 mol과 2 mol로 두 조건의 농도로 나누어서 UV 조사 시간에 따른 상대적인 그래프팅 비율을 조사하였다. Figure 5에 나타난 바와 같이 UV 조사 시간이 증가함에 따라 상대적인 그래프팅 비율은 점점 감소하였다. 조사 시간의 증가와 함께 상대적인 그래프팅 비율의 감소는 조사 시간이 10 min이 지나면서 MAH 단량체가 고무

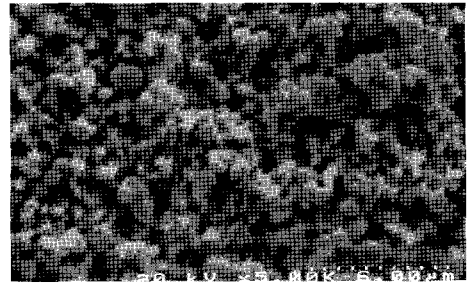


표면에 반응하는 것보다 단량체끼리 반응하여 단일 중합체가 더 많이 생성되어졌다고 사료되며 조사 시간이 20, 30, 40 min 같은 경우에는 상대적인 그래프트 비율의 차이가 10 min과 20 min의 조사 시간의 차이보다 적었는데 조사 시간이 20 min이 넘어서부터는 단량체끼리의 반응이 점점 줄어들어 이와 같은 결과를 보였다고 판단된다. 같은 조사 시간에서 단량체 농도에 대한 상대적인 그래프트 비율의 영향은 단량체 농도가 작을수록 높은 상대적인 그래프트 비율을 보였다. 농도에 대한 영향도 농도가 높아질수록 단일 중합체의 생성이 더욱 많아져서 조사 시간에 대한 결과와 같은 결과를 보였을 것으로 사료되고 단량체 농도와 조사 시간의 상대적인 그래프트 비율에 대한 영향은 10 min 조사 시 단량체 농도에 대한 상대적인 그래프트 비율의 차이는 0.38이고 이에 반해 단량체 농도 1 mol에 대해서 조사 시간 10 min과 20 min의 상대적인 그래프트 비율의 차이는 0.68로서 조사 시간이 길어질수록 반응성 단량체가 고무 표면과의 반응보다는 단일 중합체의 형성에 더 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

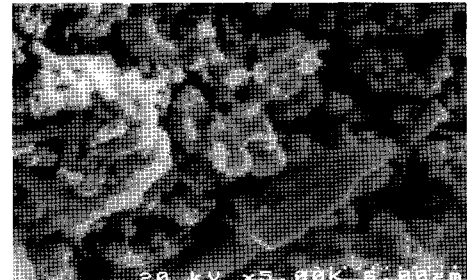
### 3. 충전제의 화학적 처리

초 고비중 구현을 위한 가장 필수적인 조건은 충전제의 제어 기술이다. 상대적으로 무게 분율이 낮은 한정된 매트릭스 내에서 일정수준 이상의 고충전을 위해서는 충전제의 형태 제어 기술이 확립되어야 한다. 충전제 제어 기술을 통해 충전제의 입도 사이즈 및 형태를 다양화하여 충전제 입자간의 공극 부피를 줄임으로서 충전제의 충전 밀도를 높이면 충전제의 분산이 매트릭스 내에서 균일하고 안정화될 것으로 사료되어진다. 또한 충전제의 화학적, 물리적 처리를 통한 충전제의 제어 기술을 이용하여 입자의 비표면적 및 유입고무의 함량을 높일 수 있는 고차원 형태의 금속 입자를 제조하면 고무와 금속 입자간의 접착력이 향상되어 고무 혼합물의 기계적 특성도 개선될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 일차적으로 충전제의 표면 개질을 위해 질산을 사용하였다. 충전제의 표면 개질 후 입자 형태의 변화를 Figure 6에 나타내었다. 사



(a)

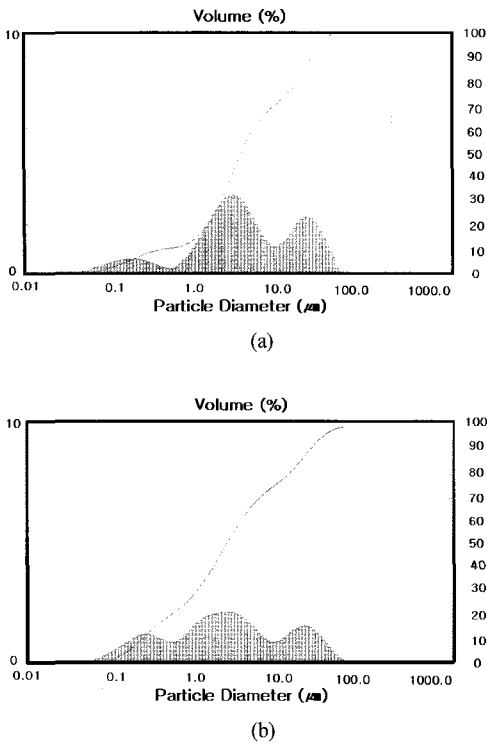


(b)

**Figure 6.** The change of morphology of metal powder by chemical treatment : (a) before treatment, (b) after treatment.

용된 금속 분말은 화학적 처리 전에는 불규칙한 구형 형태를 가지고 있었으나 화학적 처리를 통해 막대 형태의 입자들이 일부 생성되었음을 확인할 수 있었다. 표면 처리 된 금속 분말의 고무 혼합물 내의 충전 효과는 현재로서는 조사되지 않았고 향후 더 다양한 농도 조건하에서 처리하여 입자의 형태를 변화시키면서 조사할 예정이다.

입자의 형태 변화와 함께 입자의 크기 및 입도 분포도 변화는 고충전을 위한 충전제의 개질에 중요한 요소이다. 충전제의 화학적 처리에 따른 입자 크기 및 입도 분포도의 변화를 Figure 7에 나타내었다. 본 연구에 사용되어진 금속분말은 질산을 이용한 화학적 처리 전에도 미세한 입자 및 어느 정도의 조대 입자도 포함하는 다분산한 입도 분포도를 가진다. 그러나 처리 후 금속분말은 한쪽으로 치우치지 않은 더욱 다분산한 넓은 분포를 보임으로서 향후 금속분말을 다양한 조건에서 처리를 하여 형태제어를 구축한다면 매트릭스 탄성체 내에



**Figure 7.** Particle size and distribution of metal powder by chemical treatment : (a) before treatment, (b) after treatment.

서의 충전밀도를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 스틸 다이내믹 댄퍼의 대체를 위해 Chloroprene Rubber를 매트릭스 탄성체로 하고 고비중을 가지는 금속분말을 충전제로 선정하여 충전체의 물리적, 화학적 처리 없이 50 vol%까지 충전을 시도하였다. 결과에 따르면 충전율이 증가할수록 고무 혼합물의 열 전도성의 증가로 인하여 충전되지 않은 고무 혼합물에 비해  $t_{s2}$ 는 감소하였으나  $t_{90}$ 는 배합 과정 중 혼합물의 과도한 열 발생에 의한 스크치 발생 및 가교체가 금속분말 입자의 응집체 속으로 흡수되어 가교 반응에 제대로 참여하지 못하여  $t_{90}$ 는 오히려 전반적으로 증가하였다. 혼련 방법에 따른 고무 혼합물의 온도는 개방된 환경 하에서 Open Mill을 이용한 혼련이

Internal Mixer의 혼련 시 보다 더 낮은 온도를 나타내었다. 충전율의 증가에 따라 혼합물의 모듈러스는 증가하였고 신장률은 감소하였으며 인장 강도는 금속분말 입자의 응집체 형성에 의해 가교체의 가교 반응이 균일하지 못하여 비 충전시보다 낮았다. 충전율에 따른 반발 탄성은 상대적으로 매트릭스 탄성체의 분율이 낮아짐에 따라 고무 사슬의 움직임이 제한되어 충전율이 증가할수록 감소하였다. UV를 이용한 반응성 단량체의 광 그래프팅은 MAH 농도가 낮을수록 상대적인 그래프팅 비율이 높았고 조사 시간에 대해서는 시간이 짧을수록 더 높은 상대적인 그래프팅 비율을 보였다. 매트릭스 탄성체 내 안정된 금속분말의 충전밀도 조절을 위해 질산을 이용하여 화학적 처리를 시도하였다. 질산 처리에 따라 SEM과 Particle Size Analyzer를 이용하여 rod 형태의 입자 형태 및 polydisperse적인 broad한 입도 분포도를 확인하였다. 따라서 충전제 처리 조건에 따라 입자 형태 및 크기를 제어할 수 있기 때문에 개질된 충전제의 적절한 조합비를 조성하여 매트릭스 탄성체 내에 안정하게 분산 시킨다면 고충전을 달성할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 (주)엔지비의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다. 또한 수원대학교 환경정정연구센터(CECT)의 부분지원과 이동민 학생에게 장학금을 지급해주신 한국고무학회에도 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

1. A. N. Gent, "Engineering with Rubber", 2nd ed., p. 90, Hanser Publisher, Newyork, 2000.
2. K. Nagdi, "Rubber as an Engineering Materials: Guide Line for Users", 1st ed., p.112, Hanser Publisher, Munich, 1993.
3. 青沐一臣, "High-Performance Compounding Technique of Chloroprene Rubber", *Elastomer*, **31**, 256 (1996).

4. J. B. Gardiner, "Studies in the Morphology and Vulcanization of Gum Rubber Blends", *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 370 (1970).
5. B. K. Kim and I. K. Kim, "Blends of Epoxidized Natural Rubber with Chloroprene Rubber", *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **32**, 167 (1993).
6. H. Ismail and H. C. Leong, "Curing Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber / Chloroprene Rubber and Epoxidized Natural Rubber / Chloroprene Rubber Blends", *Polymer Testing*, **20**, 509 (2001).
7. J. J. Yu and S. H. Ryu, "Surface Modification and Application". *Elastomer*, **31**, 213 (1996).
8. J. P. Deng, W. T. Yang and B. RANBY, "Surface Photografting Polymerization of Vinyl Acetate, Maleic Anhydride, and Their Charge Transfer Complex. I. VAC(1)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1513 (2000).
9. J. J. Yu and S. H. Ryu, "Ultraviolet-Initiated Photografting of Glycidyl Methacrylate onto Styrene-Butadiene Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1733 (1999).
10. S. H. Oh and J. H. Lee, "Surface Modification of Polymer Films by Vapor Phase Photografting of Functional Monomers", *Adhesion and Interface*, **1**, 23, (2000).
11. D. M. Brawis, "Surface and Pretreatment of Plastics and Metals", 1st ed., p.199, Applied Science Publisher, London, 1982.
12. J. Harris and J. Arthur, "Radiation-Initiated Graft Copolymerization of Binary Monomer Mixtures Containing Acrylonitrile with Cotton Cellulose", *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 3113 (1970).
13. J. Jancar, "Influence of Filler Particle Shape on Elastic Moduli of Polypropylene(PP) / Calcium Carbonate and PP / Magnesium Hydroxide Composites. Part I. "Zero" Interfacial Adhesion", *J. Mater. Sci.*, **24**, 3947 (1989).
14. B. B. Boonstra, "Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates" *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 115 (1963).
15. S. Ahmed and F. R. Jones, "A Review of Particulate Reinforcement Theories for Polymer Composites", *J. Mater. Sci.*, **25**, 4933 (1990).
16. T. Kauly, B. Keren, A. Siegmann and M. Narkis, "Highly Filled Particulate Thermoplastic Composites. Part I. Packing Density of Irregularly Shaped Particles", *J. Mater. Sci.*, **32**, 693 (1997).
17. T. Kauly, B. Keren, A. Siegmann, and M. Narkis, "Highly Filled Particulate Thermoplastic Composites. Part II. Effects of Particles Size Distribution on Some Properties", *Polymer Composite*, **17**, 806 (1996).
18. G. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd., p. 281, John Willey & Sons, New York, 1991.
19. J. P. Deng and W. T. Yang, "Self-Initiating Performance of Maleic Anhydride on Surface Photografting Polymerization", *J. Polym. Sci.*, **39**, 3246, (2001).