

스포츠 용품에 사용되는 엘라스토머 나노복합체 코팅

정 경 호

일반적으로 엘라스토머는 유리전이온도(T_g) 이상에서 사슬들이 매우 유연한 상태로 있기 때문에 가스의 확산을 차단하는 역할이 다소 좋지 않다. 그림 1에는 각종 엘라스토머들의 T_g 와 그들의 산소투과도를 연관시켜 나타냈는데, 일반적으로 T_g 가 높을수록 낮은 투과도를 나타낸다. 타이어와 같은 제품의 경우 매우 낮은 온도에서도 유연성을 유지하기 위해서 재료 선택에 상당한 제약이 따르게 된다. 타이어, 튜브, 막 및 공과 같은 제품들 경우 사용된 엘라스토머의 가스투과도가 매우 중요하다. 촉감과 기민함을 위해 유연성이 요구되는 화학물 보호장갑 같은 다른 적용분야의 경우는 분자확산을 막을 수 있는 재료가 요구된다. 저온에서의 유연성과 더불어 가스등의 확산을 막는 층의 역할이 동시에 요구되는 경우 종종 부틸고무가 선택되어 왔으며, 이들은 타이어와 화학물 보호장갑의 innerliner로 사용되었다. 그러나 부틸고무는 변형을 받을 때 상당한 양의 에너지를 흡수하는

특성 때문에 테니스공과 같은 높은 반발탄성이 요구되는 재료로는 부적절하지만 반발탄성 보다는 우수한 공기 보유력이 더 필요한 축구공과 같은 다른 공에는 사용하기도 한다. 그러나 기계적 물성이 좋지 않은 문제점은 있다.

엘라스토머에 혹은 고기능성 엘라스토머 코팅에 판상 형태의 충전제를 배합하여 가스차단 성능을 향상시키기 위한 두 가지 가능한 접근 방법이 있다.

이상에서 언급한 문제점들을 해결할 수 있는 차단특성과 유연성을 동시에 가지는 엘라스토머 나노복합체 코팅이 개발되었다. 이러한 코팅 재료는 완전한 액상 분산물로 생산되어 지는데 조성은 부틸고무에 매우 큰 중횡비(aspect ratio)를 가지는 운모같은 물질을 블렌딩하여 제조된다. 블렌딩 된 판상의 충전제가 높은 중횡비를 유지하고 확산할 수 있는 분자들이 확산하기 어렵게 되도록 이들을 균일하게 부틸고무에 분산시킴으로써 차단특성이 달성되어 진다. 또한 이러한 차단특성과 더불어 고 충전된 나노복합체 코팅재가 20% 까지 신장되었을 때 어떠한 손상도 없도록 충전제 표면의 반응성을 조절하는 것도 매우 중요하다. 본 기술뉴스에는 엘라스토머 나노복합체 차단 코팅재 (elastomeric nanocomposite barrier coating; ENBC) 로써 부틸고무와 운모로 이루어진 나노복합체에 관해 논의할 것이며 이 기술은 현재 Wilson사에서 생산되는 프리미엄급 테니스공에 적용되고 있다.¹⁾

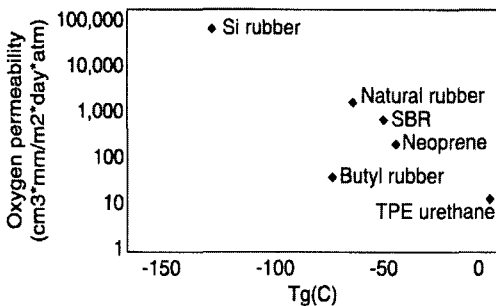


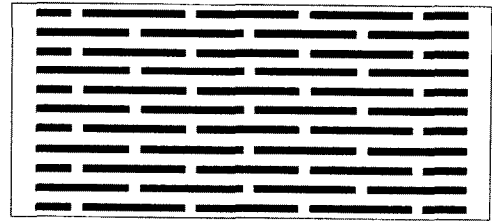
그림 1. Permeability of elastomers

1. 이론적 배경

겉질이 벗겨지는 것과 같은 층으로 된 실리케이트를 포함한 폴리머 나노복합체는 상당한 관심의 대상이 되어왔다. 그러한 복합체를 만들기 위한 하나의 단순한 접근방법은 점토를 겉질 벗겨내듯이 할 수 있는 매질과 동일한 매질에 폴리머를 용해시키는 것이다. 그러한 혼합물로 코팅이 만들어지면 최소한 폴리머 매질상에 큰 중형비를 가지는 판상의 물질이 분산된 나노복합체를 형성할 가능성이 있게된다. 두 가지 성공적인 예가 있는데 첫째는 물에서 겉질이 벗겨지는 점토와 수용성 폴리머의 조합이고,²⁾ 또 다른 예는 폴리카보네이트 유기용액에 유기적으로 기능기를 부여한 운모를 혼합한³⁾ 경우이다.

또다른 성공적인 접근방법은 유기적으로 기능기를 부여한 층상 실리케이트를 모노머와 혼합하는 방법으로써 이들은 모노머가 중합되는 동안 나노복합체를 형성하게 된다. 실제 Toyota에서 이러한 나노복합체를 사용함으로써 나일론의 기계적 물성이 상당히 증진되는 결과를 발표하였다.⁴⁾ 그러나 이러한 접근방법은 적절한 모노머를 찾기 어렵기 때문에⁵⁾ 또한 중합공정의 변화가 필요하기 때문에 다른 폴리머들에 쉽게 적용하기는 어렵다. 더욱 관심을 끄는 접근방법으로는 폴리머 용융물에 유기적으로 기능기를 부여한 점토를 혼합하는 방법으로, Giannelis 등은⁵⁻⁷⁾ 이러한 시스템의 열역학적 거동을 규명하였으며 최근 일부 상업화된 제품들이 출시되었다.⁸⁾

성능이 향상된 차단재료를 개발하기 위한 점토-폴리머 나노복합체의 사용은 잘 알려져 있으며 기본 아이디어는 첨가된 충전제 입자가 분자가 확산하는 통로를 우회시키는 역할을 하는 것이다. 분자확산이 억제되는 정도를 결정하는 가장 중요한 인자들로는 판상 충전제의 중형비 (즉, 두께와 측면 길이의 비)와 분자확산 통로에 수직으로 배열된 정도이다. 중형비가 크



$$\frac{D_o}{D} = 1 + \frac{\alpha^2 \phi^2}{1 - \phi}$$

α = aspect ratio; ϕ = volume loading; D = Matrix diffusion constant; D_o = Composite diffusion constant

그림 2. Cussler model

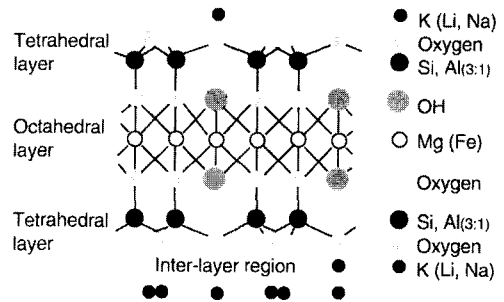


그림 3. The unit cell for vermiculite-a single exfoliated layer has the same thickness as this unit cell, ~1 nm

면 클수록 확산되는 분자는 폴리머 필름 혹은 판을 투과하기 위해 더 긴 거리를 이동하게 된다. Cussler 등은⁹⁾ 이상의 과정을 모델화 하였으며 그림 2에 사용된 중요한 용어들과 함께 나타나 있다. 그들이 제시한 이론에 따르면 차단 성능은 사용된 충전제의 중형비와 충전량의 제공에 비례한다. 따라서 최대의 차단특성은 큰 중형비를 가지는 점토를 가능한 한 많이 사용할수록 달성될 수 있지만, 가공성과 더불어 최종 제품의 유연성과 같은 2차적인 특성들 때문에 한계치가 있을 것으로 생각된다.

폴리머-층상 실리케이트 나노복합체의 최대 단점은 딱딱해서 깨지기 쉽다는 것이다. 그 이유는 아마도 사용된 충전제의 큰 중형비, 큰 비표면적 및 폴리머와 강하게 결합하는 충전제의 높은 모듈러스 때문일 것이다.¹⁰⁾

본 문헌상에 언급된 대부분의 연구들은 용융

가공 될 수 있는 나노복합체를 제조하는데에 주목적을 두고 있다. 이는 나노복합체가 압출 혹은 사출성형이 가능하다는 의미이다. 이러한 공정들은 종종 용융가공시 높은 전단력이 가해지기 때문에 충전제의 중횡비를 감소시켜 그들의 효과를 떨어뜨리게 되지만³⁾ 나노복합체를 코팅 목적에 사용한다면 이러한 어려움은 피할 수 있게 된다.

2. 실 험

두 종류의 가스투과 실험이 수행되었다. 투과분석기를 사용하여 산소투과도를 측정하였는데 장비의 측정범위 내에서 투과속도가 다른 여러 가지 시편을 동시에 측정할 수 있는 장치이다. 이 장비는 0-40℃의 온도범위 0-95%의 상대습도 범위에서 시험할 수 있다.

산소전달속도(oxygen transmission rate; OTR) 측정은 코팅된 재료와 코팅되지 않은 재료를 가지고 행해졌다. 코팅된 두께는 코팅되지 않은 재료와의 무게 차이를 평가하여 결정되었다. 코팅의 산소투과(oxygen permeability; P)는 다음식에 의해 결정되었다.

$$\text{코팅두께}/P = (1/\text{코팅재료의 OTR}) - (1/\text{코팅되지 않은 재료의 OTR})$$

시편이 일축방향으로 조절된 변형을 받을 수 있도록 시편 집계를 사용한 자체개발 장치를 이용하여 추가적인 가스투과도 (헬륨 혹은 공기) 측정을 수행하였다. 측정에 앞서 시편은 진공펌프를 이용하여 철저히 시편내에 존재하는 가스를 제거하였다. 시편의 가스전달 정도는 시편의 한쪽 면을 가스압력을 단계적으로 변화시키면서 노출시키고 압력계로 시편의 다른쪽 면에서의 압력증가를 측정함으로써 결정되었다.

엘라스토머 코팅의 유연성은 상대습도가 조절된 환경에서 시편에 가해지는 이축변형을 증가시키면서 최초 가시적인 손상이 발생하는 것을 광학현미경으로 관찰함으로써 평가된다. 시

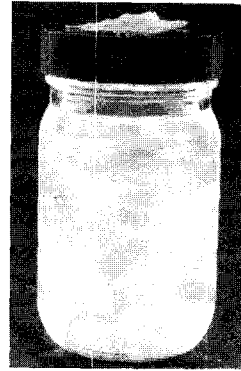


그림 4. 0.02wt.% dispersion of Microlite in water viewed through crossed polarizers showing oriented domain structure

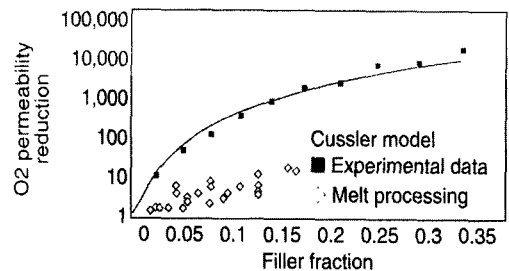


그림 5. Fit of permeability data to Cussler model with aspect ratio = 100

편에 가해지는 변형 정도는 시편상에 표시한 두 개의 작은 점들 사이의 거리 변화로 결정된다. 이러한 변화 과정들은 비디오로 촬영되어 컴퓨터로 전송되고 후에 이를 분석하게 된다. 시편의 기능적인 손상 역시 시편을 변형 혹은 장기간 피로 시험을 행한 후 그들의 투과도의 변화를 측정함으로써 결정된다.

본 연구에서 사용된 모든 조성은 부틸고무와 운모의 현탁물이다. 모든 환경조건에서 우수한 유연성을 제공하기 위한 재료들은 여기서 구체적으로 조성을 나타내지 않았으며 단지 데이터를 위해 이용되었고,^{11,12)} 그 조성은 B2100으로 명명하였다(그림 6). 심지어 0% 상대습도에서 높은 변형에도 견딜 수 있게 조성된 ENBC의 경우는 AD2000과 AD5000 으로 명명하였으며 표 1과 그림 7에 그 결과들이 나타나 있다.

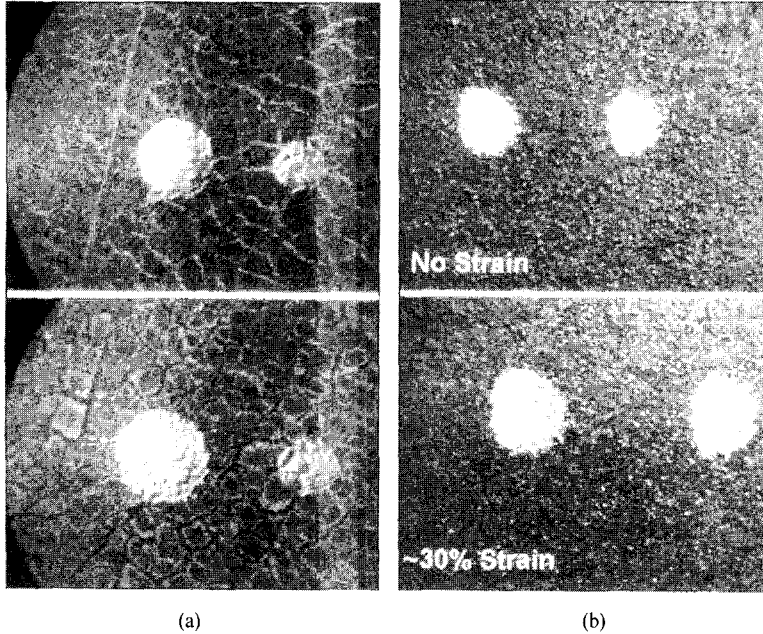


그림 6. (a) Barrier 2100 showing cracking and separated islands. Initial visible damage begins at ~1% strain at 0% RH.
 (b) Air D-Fense 2000-no visible damage through 20% strain, and little damage at even higher strains

표 1. ENBC의 조성

	Weight % Vermiculite	Permeability (cc-mm/m ² -day-atm)	Strain to first damage (%)
B 2100	20	1.0	1
AD 2000	20	3.0	20
AD 5000	50	0.3	12

3. 기술적 접근방법

본 연구팀은 완전한 액상 분산형인 나노복합체 엘라스토머 차단 코팅을 개발하였는데, 다른 일반적인 엘라스토머에 비해 비교적 가스 확산을 막아주는 특성이 우수한 부틸고무를 기본으로 사용하였고 충전제로는 중형비가 매우 높은 운모를 사용하였다. 그림 3에 나타난 운모는 전형적으로 나노복합체를 만들기 위해 사용하는 다층상 실리케이트 중 하나이다. 운모가 완전히 껍질이 벗겨지듯이 분리되면 떨어져나간 운모는 단일층을 이루게 되며 그 두께가 대략

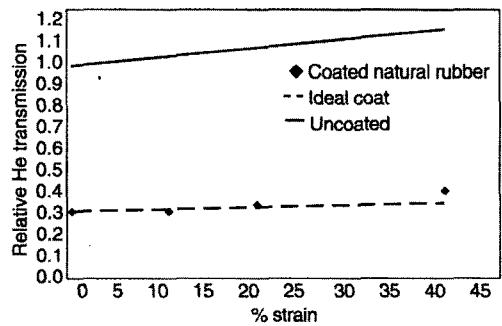


그림 7. The relative(as compared to uncoated, unstrained natural rubber) helium transmission rate for an AD 2000 coated NR substrate-transmission rates go up as expected from strain thinning. At 40% strain, there is a small increase in the helium permeation rate beyond what is expected from strain thinning

1 nm가 된다. 우리가 사용한 껍질이 벗겨질 수 있는 운모는 대략 1 내지 3 nm 정도의 두께를 가지는 시이트이다. 개개 시이트 측방향 크기는

대략 10-30 μm 이며 우수한 차단 특성을 달성하기 위해 높은 중횡비 (대략 10,000)는 필수적이다.

매우 높은 중횡비를 가지는 판상 물질의 유일한 특성은 심지어 꽤 낮은 농도에서도 자발적으로 배열된 구조를 취한다는 것이다. 중횡비가 증가함에 따라 끝부분과 면부분 사이의 상호작용의 중요성은 상대적으로 감소한다. 더불어 그림 4에 나타난 바와 같이 판들은 입체적 현상으로 인해 부분적으로 가지런히 놓일 수밖에 없으며 이렇게 정렬되지 않으면 이러한 농도를 달성할 수 없게된다. 심지어 0.2 wt% 정도의 낮은 농도에서도 cm 정도 크기의 크게 배향된 부분들이 낮은 전단력에 의해서도 쉽게 야기될 수 있다. 그림 4는 교차된 편광기를 통한 희박 운모 분산체를 포함한 유리병을 나타낸 사진이다. 밝고 어두운 영역들은 부분적으로 배향된 도메인 구조와 연관된 복굴절이다. 바로 이러한 배향 특성이 ENBC 기술의 핵심이다. 얇은 코팅이 액상 스스펜전으로부터 형성되었을 때 형성된 필름 두께는 약 300-400 μm 정도이다. 판들이 커다란 배향된 도메인을 형성하는 경향은 바로 우수한 차단특성을 위해 요구되는 방향으로 판들이 배향을 한다는 것을 의미한다. 운모가 잘 분산되어 있고 코팅이 수분 손실이 거의 없는 상태에서 형성될 때 초래되는 필름은 운모가 포함되지 않은 경우에 비해 차단 특성이 크게 증가한다.

겉질이 벗겨지는 운모는 대부분의 다른 필로실리케이트에 비해 매우 큰 판상 크기를 가진다. 몬트모릴로나이트와 다른 벤토나이트와 같은 점토 폴리머 나노복합체에 널리 사용되는 다른 물질들은 대개 판 크기가 0.1 - 0.5 μm 정도이다. 운모의 판 크기가 큰 것이 액상 코팅을 위해 많은 장점을 제공할지라도 왜 그들을 열가소성 나노복합체에 사용하지 않는가를 이해하는 것은 중요하다. Ward 등이³⁾ 이러한 큰 판 크기의 운모가 압출공정을 겪을 때 그들은 깨지게되고 따라서 최종 제품의 특성을 증진시킬 수 없다는 것을 보여주었다.

4. 결과 및 토의

판상의 충전제에 의한 차단 성능의 향상을 설명해주는 Cussler 모델은 충전제 농도가 투과 성능에 미치는 영향을 다소 과장되게 예상하였다. 충전제 농도를 달리한 몇가지 조성들을 준비한 후 이들을 고무에 적용하고 분석기를 사용하여 산소투과도를 측정하였다. 이 결과를 문헌상에 나타난 다른 데이터들과 함께 그림 5에 나타내었다.¹³⁻¹⁶⁾ 문헌상의 데이터들은 용융가공 기술로 차단특성의 향상을 시도한 결과들이다. 그림 5에 나타난바와 같이 데이터들이 Cussler 모델과 잘 일치하는 흥미로운 결과를 얻었지만 실제로는 본래 운모판보다 훨씬 중횡비가 작은 충전제로 얻은 결과이며 그 이유는 현재로서는 명확하지는 않다. 하지만 아마도 판들의 응집, 불완전한 판들의 배향 혹은 판들의 유연성 등이 원인이지 않을까 하고 사료된다.

그림 6은 코팅된 고무 기저재를 이축 연신시키는 동안 찍은 현미경 사진들이다. 왼쪽편 사진들은 작은 변형에서조차 명백한 손상을 보여주는 비교적 깨지기 쉬운 조성인 B2100이며, 오른쪽 사진들은 20% 변형까지도 어떠한 손상도 볼 수 없는 향상된 조성인 AD2000이다.

ENBC AD2000의 가스투과도상에 일축변형의 영향은 그림 7에 나타나 있다. 상대적인 He 투과는 이상적인 코팅일지라도 두께가 얇기 때문에 변형정도에 따라 증가한다. 코팅된 고무 기저재 역시 다소 투과가 증가하지만 크게 고려할만한 사항은 아니다.

이러한 결과들은 ENBC (특히, AD2000)는 매우 많은 양의 잘 분산된 운모를 포함하고 있음에도 불구하고 뛰어난 유연성을 가진다는 것을 명확하게 보여준다. 우리는 충전제를 포함하지 않은 폴리머에 비해 충전제가 포함된 폴리머의 투과도가 크게 감소하는 현상으로 충전제의 분산을 측정할 수 있다. 미충전 폴리머의 투과도는 약 90 cc-min/m²-day-atm 이다. 따라서, AD2000의 경우는 운모가 분산되어 있기 때문에

미충전 폴리머보다 약 30배 가량 덜 투과한다.

동일한 양의 충전제를 포함한 시료들을 비교해보면 기저재의 유연성을 부여하기 위한 조성의 코팅은 분명히 코팅 투과도가 증가한다. 여러 가지 가능한 이유가 있을 수 있지만 현재로서는 정확히 그 이유를 알 수가 없다. 그러나 아마도 경제층의 투과도 증가, 운모배향에 있어서의 변화 및 최종 코팅에서 운모 분산의 변화 등으로 예상할 수 있을 것이다.

5. 결 론

ENBC를 제조하기 위해 사용될 수 있는 많은 양의 겹질이 벗겨지는 형태의 운모를 포함한 액상 코팅 조성이 개발되었고 그를 적용한 코팅의 특성을 조사하였다. 이러한 코팅은 아무런 손상없이 20%까지 신장시킬 수 있기 때문에 향상된 차단성능이 요구되는 고무제품에 응용할 수 있었다.

이러한 코팅중의 하나는 현재 테니스공의 압력을 유지하기 위한 수단으로 상업적으로 사용되고 있다.¹⁾ 더욱 우수한 차단성능을 줄 수 있는 향상된 조성이 실험실적으로 개발되었으며, 이로 인해 다음과 같은 새로운 고무제품이 개발될 수 있을 것이다.

- 압력이 가해지는 포장없이 9-12개월 동안 압력을 유지하는 테니스공

- 축구공의 수명 (약 2년) 동안 바람을 채울 필요가 없는 천연고무 라텍스로 제조된 공

- 바람을 주입하지 않고 몇 년을 유지할 수 있는 농구공

- 1년에 한번 정도 바람을 주입하는 타이어. 이것은 아마도 공기압이 낮은 상태로 운행되는 차량을 감소시켜 연료사용 감소 효과와 더불어 공기압이 낮기 때문에 발생할 수도 있는 관련 사고를 줄여주는 효과도 있을 것이다.

완전한 액상 조성인 ENBC는 인체에 해로운 혹은 휘발성 유기화합물을 포함하고 있지 않다. 코팅 두께는 대략 10-30 μm 이기에 코팅된 제품의 무게 증가는 생각할 필요가 없으며 따라

서 기계적 성능에서의 어떠한 변화도 없다. 이와같이 ENBC는 품질이 뛰어난 다양한 고무제품을 생산할 수 있는 새로운 개념의 코팅이다.

참 고 문 헌

1. Wilson Sporting Goods, www.wilsonsports.com/tennis.
2. T. T. Sakaya, R. I. Kuroda, and T. T. Ogawa, "Gas barrier resin composition and process for producing the same," EP patent #0761739 A1; Dec. 3, 1997.
3. W. J. Ward, G. L. Gaines, M. M. Alger, and T. J. Stanley, "Gas barrier improvement using vermiculite and mica in polymer films", J. of Membrane Science, 55, 173 (1991).
4. A. Usuki, Y. Fukushima, M. Fujimoto, K. Fukumori, Y. Kojima, N. Sato, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Composite material containing a layered silicate", U.S. Patent 4,889,885, 1989.
5. S. L. Burnside and E. P. Giannelis, "Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites", Chemistry of Materials, 7(9), 1995.
6. E. P. Giannelis, "Polymer layered silicate nanocomposites", Adv. Materials, 8, 29(1996).
7. R. A. Vula and E. P. Giannelis, "Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates: Model predictions and experiment", Macromolecules, 30, 8000 (1997).
8. Plastics Additives and Compounding, Jan. 2002, p. 30.
9. E. L. Cussler, S. E. Hughes, W. J. Ward, and A. Rutherford, "Barrier membranes", J. of Membrane Science, 38, 161 (1988).
10. D. Shia, C. Y. Hui, S. D. Burnside, and E. P. Giannelis, "An interface model for the prediction of the Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites", Polymer Composites, 19(5), (1998).

11. C. A. Feeney, "Barrier coating of an elastomer and a dispersed layered filled in a liquid carrier", U.S. Patent 6,087,016, 2000.
12. C. A. Feeney, "Barrier coating of an elastomer and a dispersed layered filled in a liquid carrier and coated articles", U.S. Patent 6,232,389, 2001.
13. W. Chester, "Tactoidal elastomer nanocomposites", U.S. Patent 5,807,629, 1998.
14. T. C. Bissot, "Ethylene vinyl alcohol copolymer containing platelet type mica fillers, processes for preparing same and multilayer containers with layers thereof", U. S. Patent 4,818,782, 1989.
15. P. S. Blatz, "Barrier blends based on amorphous polyamide and ethylene/vinyl alcohol unaffected by humidity", U.S. Patent 5,110,855, 1992.
16. M. Xanthos, Intern. Polym. Proc. XIII, p.58, 1998.

"This article appeared previously in Rubber World Magazine (Vol. 226, No. 5, 2002): Authors are Harris A. Goldberg, Carrie A. Feeney, Douglas P. Karim and Michele Farrell"