

## Organoclay로 보강된 NR/BR Blends의 기계적 특성

김 상 균 · 김 상 권 · 정 경 훈 · 변 지 영 · 김 원 호<sup>†</sup>

부산대학교 화학공학과

(2004년 1월 16일 접수, 2004년 3월 11일 수정 및 채택)

## Mechanical Properties of Organoclay Filled NR/BR Blends

S. K. Kim, S. K. Kim, K. H. Chung, J. Y. Byun, and W. Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Pusan National University

(Received January 16, 2004, Revised and Accepted March 11, 2004)

**요 약 :** 본 연구에서는 organoclay를 혼합한 NR/BR blend의 가황특성, 동적점탄성 및 기계적 물성을 carbon black 및 silica를 함유한 배합고무와 비교 평가 하였다. Solution 혼합법을 이용함으로써 광범위한 나노 복합체를 제조할 수 있었으며, 충전제의 함량은 10phr로 고정하였다. XRD 실험으로 clay의 삽입 및 박리정도를 측정하였다. 통상적인 혼합법을 이용할 경우 clay의 박리 또는 삽입정도가 미약한 반면 solution 혼합법을 이용할 경우 광범위한 박리형태의 clay 배합고무를 얻을 수 있음을 확인하였다. Clay 배합고무는 carbon black 및 silica를 함유한 배합고무에 비해 높은  $\tan \delta$  값을 나타내며, solution 혼합법을 이용할 경우 통상적인 혼합법에 의해 제조된 clay 배합고무에 비해 우수한 기계적 물성을 가짐을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT :** The cure, viscoelastic and mechanical characteristics of organoclay filled NR/BR blends were studied and compared with the properties of carbon black and silica filled NR/BR blends. The nanocomposites with extensive exfoliation state can be fabricated by a solution mixing method. In the composites, the amount of filler content was fixed to 10 phr. Degree of intercalation and exfoliation was characterized by X-ray diffraction (XRD). XRD results indicated exfoliation of the silicate layers into the rubber matrix. While the degree of intercalation and exfoliation is lowered by the conventional mixing method, extensive exfoliation can be obtained by the solution mixing method. It was found that the clay filled NR/BR compound showed better viscoelastic ( $\tan \delta$ ) and mechanical properties than the carbon black or silica filled NR/BR compounds.

*Keywords :* organoclay, nanocomposites, NR/BR blends,  $\tan \delta$ , hysteresis

### I. 서 론

고무 배합물에서 보강재의 효과는 이전부터 많은 관심의 대상이었으며 이 중 보강재의 morphology나 보강재와 matrix사이의 상호작용에 관한 연구는 지속적으로 이루어져 왔다. 일반적으로 보강 효과가 가장 우수한 충전제로는, 카본블랙과 실리카를

들 수 있으며 높은 보강을 필요로 하지 않을 경우 실리카이트, 점토, 칼슘 카보네이트 등을 많이 사용해 오고 있다. 카본블랙의 입자크기 및 구조에 따른 연구나 실리카와 matrix사이의 상호작용을 향상시키기 위한 coupling agent의 적용과 같은 연구들에서 알 수 있듯이 matrix와 보강재 사이의 계면은 보강재의 보강정도에 지대한 영향을 미침을 알 수 있으며 보강재와 matrix를 배합하였을 때 계면의 면적이 증가 할수록 보강 효과는 증대됨을 알

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : whkim@pnu.edu)

수 있다.

이와 같은 결과들로 인해 최근 나노소재를 이용한 보강에 대한 관심이 높아지고 있으며 그에 따른 연구 또한 활발히 이루어지고 있다. 나노보강재료는 입자가 미세하여 그 분산에 어려움이 있으나 결합 표면적의 증대로 인해 작은 함량에도 불구하고 matrix와 입자간 상호작용이 현저히 증가하여 종래의 보강재에서 보다 우수한 물성을 나타낸다. 이러한 나노 보강재의 장점으로는 열적 안정성의 향상, 내용제성의 향상, 난연성의 향상, 가스차단성의 향상, 인장강도의 향상 및 인열강도의 향상 등이 있으며 이러한 연구들은 현재 다양한 고분자를 대상으로 이루어지고 있다.<sup>1-5</sup>

Montmorillonite(MMT)는 친수성을 나타내어<sup>6</sup> 소수성을 나타내는 고분자 matrix 내에 분산시킬 경우 층끼리 뭉쳐진 복합체를 형성하게 된다. 이런 이유로 인해 고분자 나노복합체에는 MMT의 양이온을 적용목적에 따라 적절한 유기염으로 이온교환시켜 MMT의 층 사이에 유기사슬을 삽입한 organo-MMT를 사용하게 된다. 이러한 organo-MMT를 사용할 경우 고분자 matrix와의 상용성이 우수할 뿐만 아니라 층간 간격이 증가되고, 유기고분자 내에 분산시 층간 사이로 고분자 사슬이 끼어들 수 있어 분산효과를 향상시킬 수 있다. 이러한 층상 구조를 가지는 MMT의 분산은 크게 세 가지 상태로 구분 할 수 있다.<sup>7</sup> 먼저, 고분자 사슬이 MMT 집합체의 외부에 접촉(unintercalated)하고 있는 상태, 단일 고분자 층이 MMT층 내에 삽입(intercalated)되어 있는 상태, MMT 집합체의 각 층이 고분자 연속상 내에서 판상으로 완전히 박리된(exfoliated) 상태이다.

고분자 연속상 내에서 완전히 박리된 형태를 가지면 MMT의 크기에 비해 표면적이 매우 증대하여 가스차단성의 향상, 인장강도의 향상 및 인열강도의 향상 등의 결과를 얻을 수 있다.<sup>1-5,8</sup>

Clay의 층간 구조 사이에 고분자를 삽입하는 방법은 크게 3가지로 분류 할 수 있는데, 용액법(solution method), 중합법(polymerization method), 컴파운딩법(compounding method)이 있다. 이중 용액법의 경우 clay의 높은 박리를 얻을 수 있다는 장

점이 있으며 용액법을 이용한 유기염의 구조에 따른 물성변화<sup>9</sup> 및 clay의 비등방성(anisotropic) 형태에 따른 독특한 점탄성 특성과 히스테리시스(hysteresis) 특성연구<sup>10,11</sup> 결과들을 토대로 본 연구에서는 통상적인 혼합법과 solution 혼합법을 이용하여 organoclay로 보강된 NR/BR blends의 물성을 비교하였다. 또한 silica 및 carbon black 충전 배합고무와 solution 혼합법을 이용한 clay 충전 배합고무의 가황 특성, 동적점탄성 특성(tan δ) 및 기계적 물성을 비교 평가 하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

NR과 BR은 SVR-3L과 KBR-01(분자량 250,000, 무니점도 ML1+4(100°C) 45, Cis-1,4-polybutadiene이 96%)을 각각 사용하였으며 카본블랙은 ISAF(N220)을, montmorillonite(MMT)는 Southernclay product사의 organo-MMT (Cloisite-15A)를 사용하였다.

산화아연(ZnO), 스테아린산(Stearic acid), 오일 등의 1차 배합 첨가제와 2차 배합 첨가제인 황 및 가황촉진제(Dibenzothiazyl Disulfide(DM), Tetramethylthiuram Monosulfide(TS))를 사용하였다. 또한, 실험에 적용한 충전제 함량은 10phr로 고정 하였다.

### 2. 시편제조

마스터 배치를 제조할 때, 통상적인 혼합법을 이용한 경우는 고무와 충전재를 banbury mixer에서 5분간(80°C) 혼합한 후, 10 inch two-roll mill에서 5분간(60°C) 추가 혼련을 실시하였다.

Solution 혼합법을 이용할 경우 다음과 같이 단계배합을 실시하였다. 먼저 고무와 MMT를 각각 toluene에 팽윤시키고 이를 24시간 교반시킨 후 110°C 진공상태에서 2시간동안 용매를 제거한 후 10 inch two-roll mill에서 5분간(60°C) 혼련을 실시하여 마스터 배치를 제조하였다.

Silica 배합고무의 경우, 고무와 충전제를 banbury mixer에서 5분간(80°C), SI-69를 투입하고 2분간(80°C) 혼합한 후, 10 inch two-roll mill에서 5분간(60°C) 추가혼련을 실시하여 마스터 배치를 제조 하

**Table 1. Compounding Formulations Used in the Study** (Amount : phr)

	Conventional mixing				Solution mixing
	C1	C2	C3	C4	N1
NR	35	35	35	35	35
BR	65	65	65	65	65
filler	unfilled	Carbon Black	Silica	Nanoclay	
	0	10	10	10	10
SI-69	0	0	1	0	0
ZnO	4	4	4	4	4
S/A	1	1	1	1	1
BHT	1	1	1	1	1
Oil	5	5	5	5	5
S	2	2	2	2	2
DM	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TS	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

였다.

충전제 외에 첨가제는 산화아연, 스테아린산, 산화방지제, 황 그리고 가교촉진제 순으로 첨가하여 마스터 배치와 함께 two-roll mill에서 10분간(60℃) 최종 혼합공정을 거치면서 혼합의 효율을 극대화하였다.

배합물은 Curometer(Zwick, Model; Torsional Thrust Vulcanometer)를 이용하여 160℃에서 미가황 고무시편의 토크 값을 측정하여 적정 가황시간( $t_{90}$ )을 결정 한 후, 160℃의 유압 고온 프레스에서 적정 가황 시간( $t_{90}$ )동안 가압하여 가황물을 제조하였다. 상술한 바에 따른 실험 배합표를 Table 1에 나타내었다.

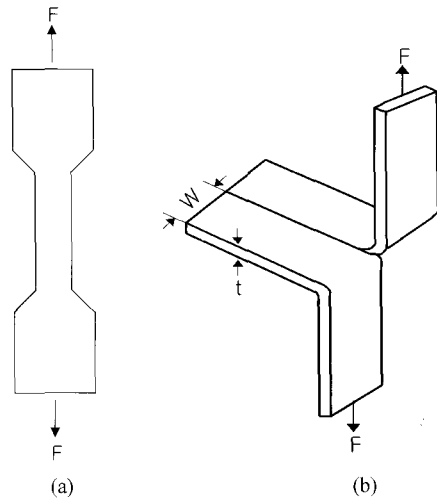
### 3. 시험방법

#### 3.1 Organoclay의 박리정도 측정

실험에 사용된 organoclay의 삽입 정도 및 박리 정도의 측정은 X-ray diffractometer,(일본 Rigaku사, Model; D/MAX 2200)를 사용하였으며 실온에서 1°/min의 속도로 2θ의 범위를 1.5°부터 10°까지 측정하였다.

#### 3.2 점탄성적 특성 조사

가교된 시편의  $\tan \delta$  측정(독일 GABO사, Model;



**Figure 1.** Geometry of specimens ; (a) Tensile test, (b) Trouser test.

EPLEXOR 150/1500N) strain 2%, frequency 11Hz와 승온속도 2℃/min의 조건으로 -100℃부터 100℃의 온도범위에서 실시하였다.

#### 3.3 모듈러스 및 왕복 인장시험

Figure 1의 (a)와 같은 dumbbell형 시편을 만들어 UTM(Universal Testing Machine, Instron 4485, USA)에서 1000N의 load cell로 500 mm/min의 속도를 적용하여 100%와 300% modulus, 파단시 인장강도를 각각 측정하고 그에 따른 신장율을 측정하여 기계적 물성을 평가하였다. 왕복 인장시험은 동일한 장비로 50 mm/min 속도를 적용하여 100%신율에서 zero stress까지 3회 실시하였다.

#### 3.4 인열강도 측정

Figure 1의 (b)와 같은 시편을 만들어 trouser 인열시험을 실시하여 MMT의 삽입 또는 박리형태에 따른 인열에너지를 측정하였다.

인열에너지(tearing energy :  $G_T$ )는 다음과 같은 식으로 계산하였다:

$G_T = 2F/t$ ; 여기서, F는 측정된 힘이고 t는 시편의 두께이다.

#### 3.5 내마모성 측정

본 연구에 사용된 칼날형 마모시험기를 사용하였으며, 마모속도는 고무시편의 원래 무게에서 마

모시험 후 시편의 마모된 부스러기를 제거한 시편 무게의 차이를 마모회전수로 나누어 계산하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. XRD pattern 및 가황특성

배합 방법에 따른 배합고무 내부에서의 organoclay (o-clay)의 층간 거리의 변화를 관찰하였으며 Figure 2에 Cloisite-15A와 통상적인 혼합(c-mixing)법과 solution 혼합(s-mixing)법에 의한 BR/Clay의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. C-mixing법(C4)의 경우 층간 거리가 Cloisite-15A의 29.17Å에서 32.48Å으로 증가하여 약간의 삽입된 형태를 가짐을 알 수 있으며 s-mixing법(N1)의 경우 회절 피크가 나타나지 않아 광범위하게 박리된 상태임을 알 수 있다. C-mixing법의 경우, Cloisite-15A 자체가 가지는 층간 거리에 기계적인 전단응력에 의한 고분자의 삽입으로 층간 간격이 넓어진 것이라 볼 수 있으며, 이는 Fornes등에 의해 보고된 바 있다.<sup>12</sup>

ODR로 측정된 실험 formulations의 가황곡선을 Figure 3에 나타내었다. 충전제가 투입되지 않은 C1에 비해 충전제가 투입된 C2 및 N1의 경우가 최적가황시간 및 스크치시간이 빨라짐을 알 수 있다. 이는 N1의 충전제가 포함된 4급 암모늄 염이 황의 개환속도를 촉진하기 때문이라고 알려져 있으며,<sup>10</sup> 특히, carbon black의 경우 표면에 존재하는 관능기 중 퀴논기의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다.

충전제가 충전된 C2(carbon black 배합고무)와 N1(organoclay 배합고무)을 비교할 때 N1의 경우 최적가황시간 및 스크치시간이 더욱 더 빨라짐을 알 수 있다. 이는 clay층 내의 유기 암모늄 양이온에 의한 가교의 촉진효과<sup>13</sup> 및 두께(0.5~1 nm)에 비해 넓은 면적(200×300 nm)을 가지는 clay판상의 독특한 형태로 인한 높은 열전달 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

토크 값의 차이(최대 토크 값 - 최소 토크 값)는 고무-충전제 사이의 화학결합에 의한 가교밀도를 나타낸다.<sup>14,15</sup> Clay 배합고무의 경우 충전제 보강이 없는 C1과 비슷한 값을 나타내며, 이는 hydrophilic

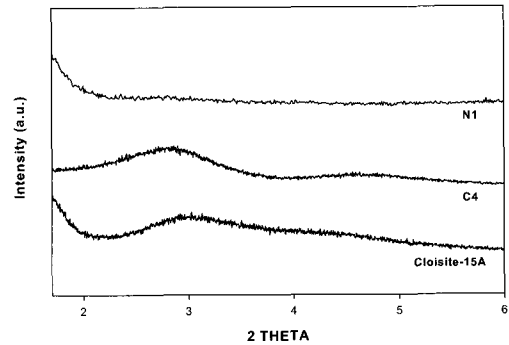


Figure 2. XRD patterns for Cloisite-15A and NR/BR/organoclay (Cloisite-15A) compounds with different mixing methods : N1 ; solution mixing, C4 ; conventional mixing.

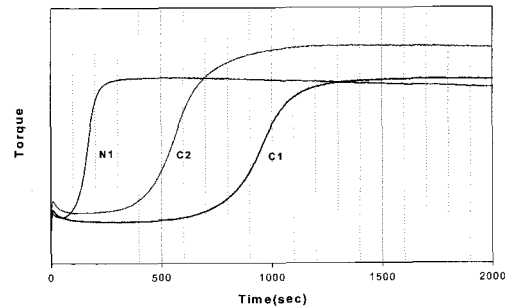


Figure 3. Cure characteristics of various compounds; N1 ; solution mixing, C2 ; conventional mixing (C/B), C1 ; conventional mixing (non-filler).

성격을 나타내는 clay와 hydrophobic 성격을 나타내는 고무와의 낮은 반응성 및 배합고무 내부에 미세하게 남아있는 solvent에 의한 영향이라 판단된다.

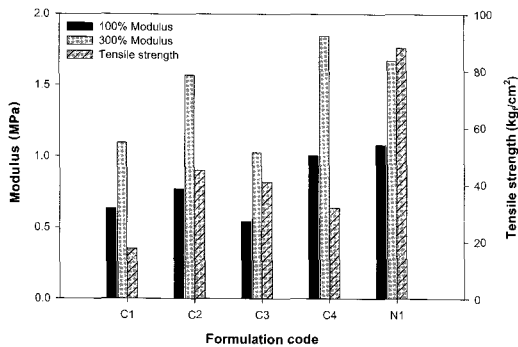
#### 2. 기계적 강도 평가

S-mixing방법에 따른 clay의 박리정도를 XRD 회절패턴으로 확인하였으며 그에 따른 모듈러스(100%, 300%), 인장강도, 파단신율, 인열에너지 그리고 마모속도를 측정하였다.

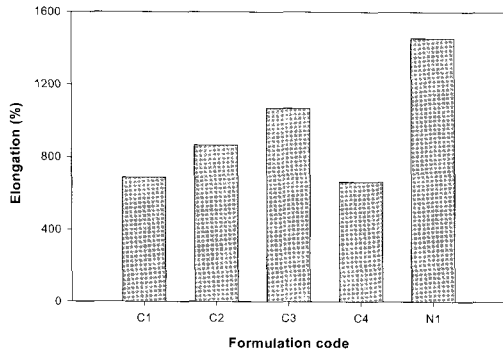
Figure 4에 나타난 인장강도 및 모듈러스를 살펴보면, 충전제의 첨가 및 혼합방법 변경에 따른 인장강도의 향상을 볼 수 있다. C-mixing법을 사용할 경우, 낮은 삽입 정도 및 박리 정도에도 불구하고 카본블랙 충전 컴파운드나 실리카 충전 컴파운드

대비 높은 모듈러스 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 clay가 가지는 독특한 비등방성(anisotropic)구조 및 삽입 상태의 clay들이 폐쇄 고무와 같이 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 이러한 c-mixing 법에 의한 clay 분산은 clay의 aggregate상태에서 이루어지며 이는 낮은 비표면적을 가지게 된다. 또한 clay 자체가 가지는 hydrophilic 성질로 인해 낮은 인장강도를 가지는 것으로 판단된다.

N1(s-mixing clay compound)의 경우 C2, C3, C4에 비해 월등히 높은 인장강도를 가짐을 알 수 있다. Hydrodynamic 보강은 충전제 부피 분율 및 형



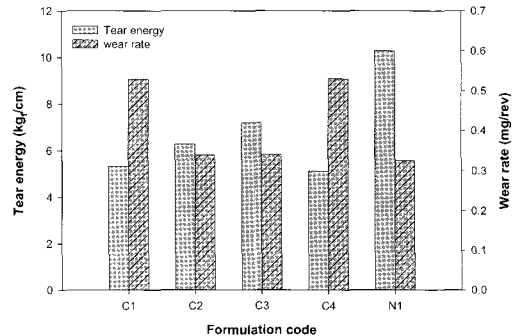
**Figure 4.** Modulus(100%, 300%) and tensile strength of various compounds : C1 ; unfilled mixing, C2 ; conventional mixing (C/B), C3 ; conventional mixing (silica), C4 ; conventional mixing (nanoclay), N1 ; solution mixing



**Figure 5.** Elongation at break of rubber vulcanizates : C1 ; unfilled mixing, C2 ; conventional mixing (C/B), C3 ; conventional mixing (silica), C4 ; conventional mixing (nanoclay), N1 ; solution mixing

상 계수의 함수로써 충전제의 표면적, 표면 에너지, aggregate구조에 영향을 받는다.<sup>16-18</sup> 형상 계수는 충전제의 가장 긴 치수와 가장 짧은 치수와의 비로써, 광범위하게 박리된 clay의 경우 아주 큰 형상 계수 값을 가지며 광범위하게 박리된 clay들의 인장방향으로의 배열 또한 높은 인장강도를 유발하는 이유라 할 수 있다. 높은 박리 정도를 나타내고 있는 N1(s-mixing법에 의한 clay compound)은 비등방성 형태를 지니는 clay에 의한 보강효과가 극대화된 경우라고 할 수 있으며 이러한 분산도에 따른 차이는 Figure 5의 파단신율에서도 뚜렷이 확인할 수 있다. C-mixing법을 이용한 C4의 경우 낮은 충전제 비표면적과 분산도로 인해 낮은 파단신율을 나타내는 것으로 판단된다. S-mixing법을 이용한 N1의 경우 아주 높은 파단신율을 나타내고 있는데, 이는 상업적으로 판매되는 clay의 층 사이에 도입된 유기화제 사슬들이 혼합 과정에서 빠져 나와 가소제 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.

제조된 나노 복합체의 인열 에너지와 마모속도를 Figure 6에 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이 s-mixing법을 사용한 경우 우수한 결과를 나타냄을 알 수 있다. 실리카 충전제의 경우 일정 응력 하에서 polymer-filler 사이의 결합력이 낮아 충전제에서 고무 분자들이 미끄러지거나(slippage) 이탈(detachment)되어 인열 끝에서 응력 집중이 완화되어 인



**Figure 6.** Tear energy and wear rate of rubber vulcanizates : C1 ; unfilled mixing, C2 ; conventional mixing (C/B), C3 ; conventional mixing (silica), C4 ; conventional mixing (nanoclay), N1 ; solution mixing

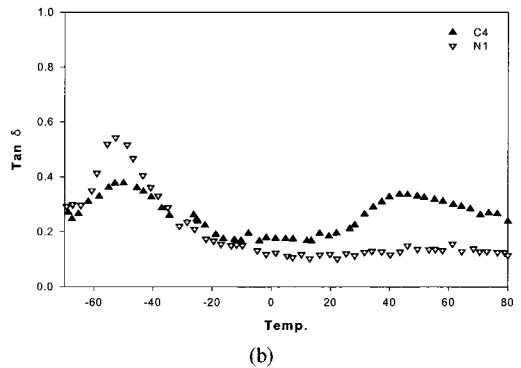
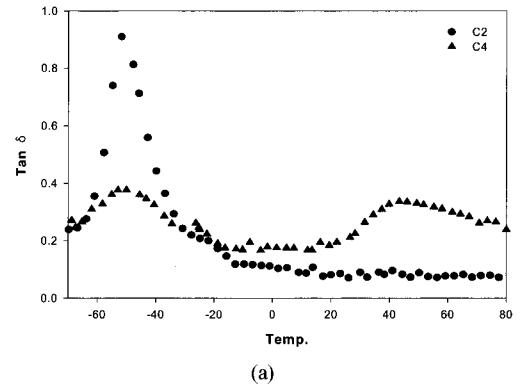
열저항성이 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>19</sup> S-mixing법에 의한 organoclay의 경우 또한 silica와 같이 친수성을 띄고 있으며 소수성의 고무 분자사슬과의 결합력이 약하여 인열 끝에서의 응력 집중이 완화되며 높은 분산도로 인한 보강력의 향상이 높은 인열저항성을 나타내는 이유라고 할 수 있다. 마모 속도의 경우 c-mixing법에 의한 C4의 경우 clay 응집체로 인해 낮은 활성 표면을 가져 마모속도가 높은 것으로 판단되며, s-mixing법에 의한 N1의 경우 C2, C3에 비해 약간의 향상을 확인할 수 있으나 오차의 한계 및 높은 충전재 비표면적에 의한 보강성을 감안한다면 앞서의 기계적 물성의 향상도에 비해 크게 나아진 점이 없음을 알 수 있다. 이는 clay의 독특한 판상형태로 인해 blade 마모시험에서 뜯김이나 찢김에 의한 마모 형태가 주를 이루기 때문으로 판단된다.

### 3. 동적 점탄성 평가

Figure 7에 carbon black 및 clay 배합고무의  $\tan \delta$ (a) 및 clay 배합고무의 혼합법의 차이에 따른  $\tan \delta$ (b)를 나타내었다.

낮은 변형율에서 반복적인 동적 변형률이 변함에 따른 반발탄성율( $E'$ ), 손실 탄성율( $E''$ ),  $\tan \delta$  등의 거동 변화를 Payne effect라고 하는데, 이는 filler-filler network의 분산 또는 재결합에 의한 에너지 변화에 기인한다.<sup>20-22</sup> Payne effect에 따르면 filler network effect는 aggregates에서 agglomerates로 갈수록 증가하는 경향을 띄며, 이러한 미립자 사이의 networks는 일반적으로 동적 변형에 의해 잘 깨어진다.<sup>21-23</sup> Silica 배합고무의 경우 높은 filler-filler 상호작용 및 낮은 filler-polymer 상호작용으로 인해 낮은 Payne effect를 나타내며 이로 인해 carbon black 배합고무에 비해 낮은  $\tan \delta$ 값을 나타내는 것으로 알려져 있다.

C-mixing법에 의한 clay 배합고무(C4)의 경우 carbon black 배합고무(C2)에 비해 저온부에서 낮은  $\tan \delta$ 값을 나타내며 고온부에서 높은  $\tan \delta$ 값을 나타내는데 이는 clay 판상 내부에 삼입되어 움직임에 제한을 받는 고무 분자사슬들에 의한 에너지 발산 및 aggregate 또는 agglomerate상태로 존재하



**Figure 7.** Plot of  $\tan \delta(E''/E')$  against experimental temperature for various compounds ; (a) carbon black (C2) and clay(C4) compounds, (b) clay compounds according to c-mixing(C4) and s-mixing(N1).

는 clay의 높은 Payne effect에 기인한다고 보여진다. 일반적으로, 실험에 사용된 11Hz의 진동수는 승용차 차량 속도로는 55 mph정도가 되며<sup>23</sup> 이 경우 0°C ~ 30°C 온도 영역에서의  $\tan \delta$ 값은 젖은 노면에서의 제동력과 관련된 온도 영역을 나타낸다.<sup>24</sup> C-mixing에 의한 clay compound의 경우 고온부에서 높은  $\tan \delta$ 값을 가짐으로써 우수한 wet grip 특성을 가짐을 알 수 있다.

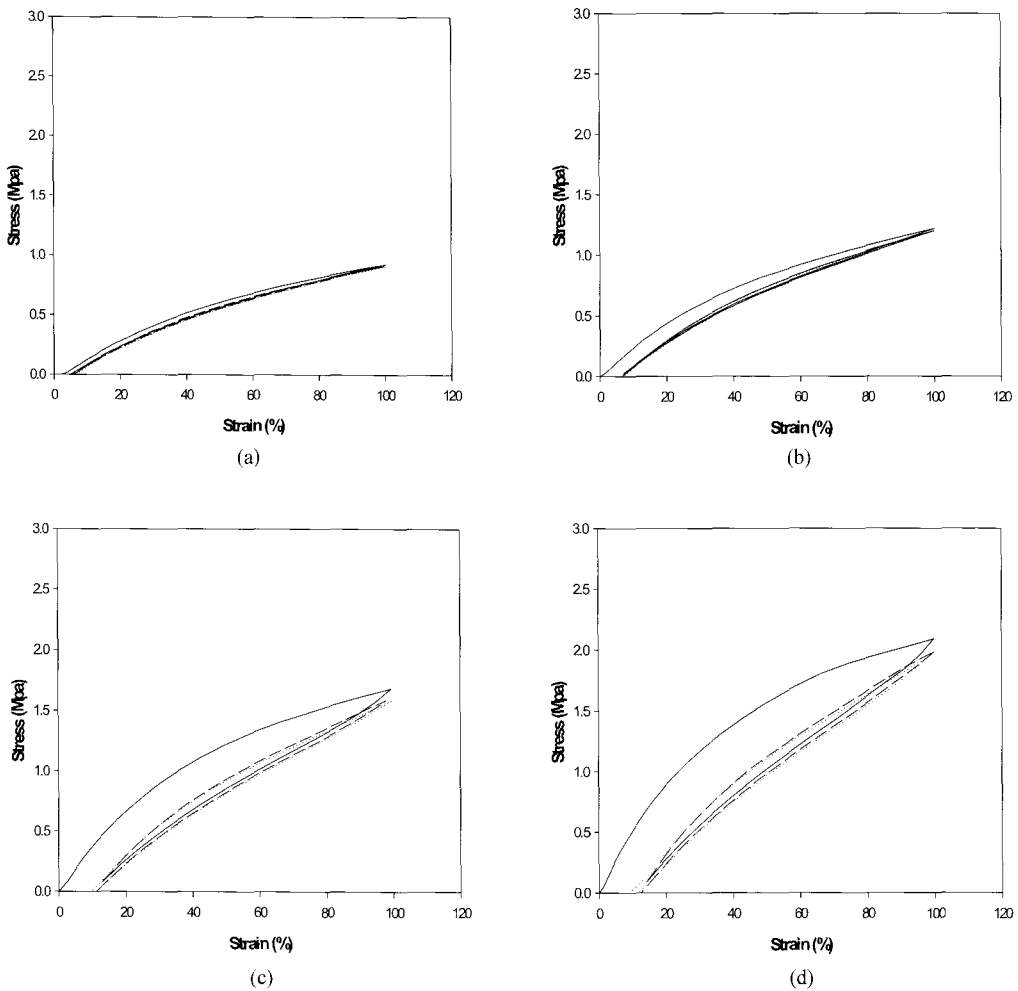
C-mixing법과 s-mixing에 의한  $\tan \delta$ 값의 차이를 비교해 보면, c-mixing의 경우 분산의 정도(박리의 정도)가 미미하며 이에 따라 저온부에서는  $\tan \delta$ 값이 낮고 고온부에서 높은  $\tan \delta$ 값을 나타냄을 알 수 있었던 반면 s-mixing(N1)의 경우 광범위한 박리에 의해 filler-filler network가 약해지고 clay층 사

이의 고무 분자사슬들의 유동성의 저해요소가 약화됨에 의해 고온부에서의 낮은  $\tan \delta$  값을 나타낸다고 판단되어 진다.

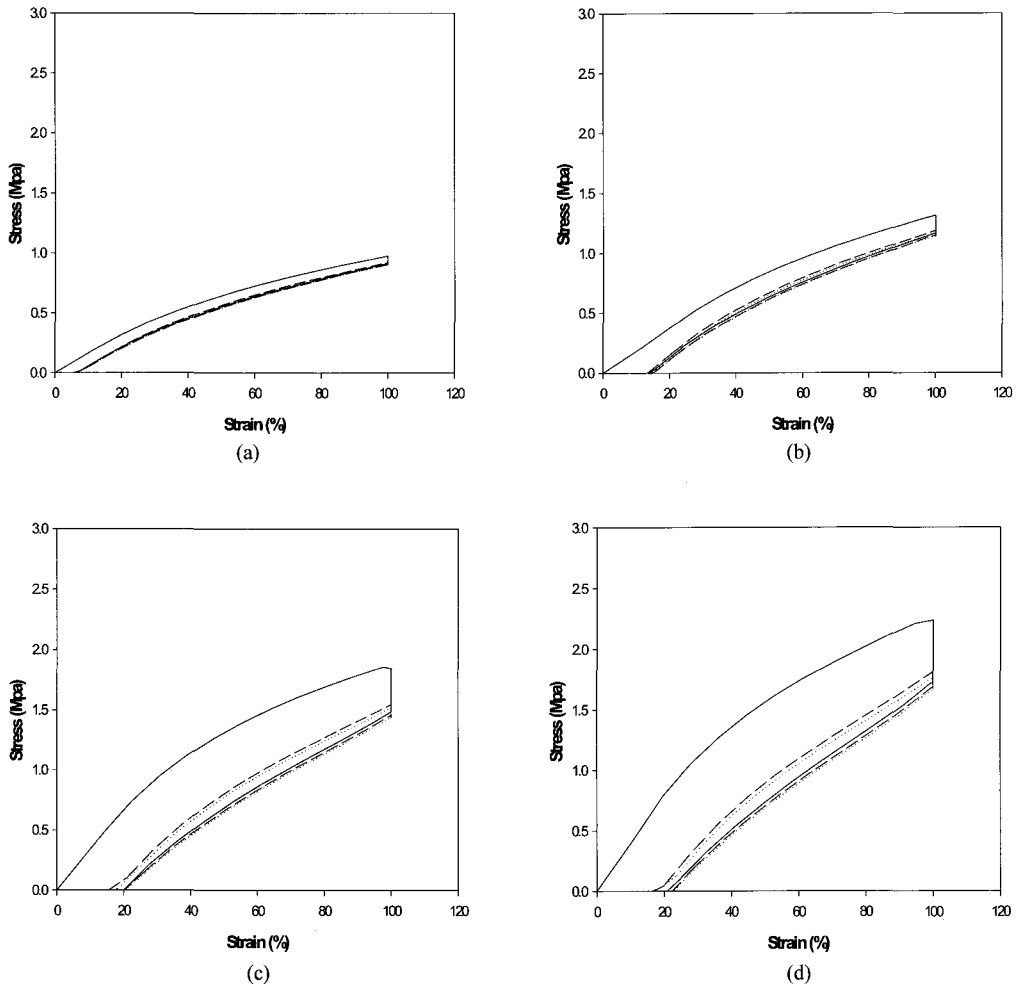
#### 4. 반복변형에 따른 물성 평가

동적 탄성 특성을 나타내는  $\tan \delta$ 는 점성과 탄성 거동의 복합 특성인 반면, 정적 탄성율은 유변학적 거동의 탄성 요소만을 주로 측정한다. 또한 히스테리시스 변형 저항의 탄성요소에 대한 점성요소의 비로써 나타내어진다. Figure 8 및 Figure 9는

왕복 인장시험의 stress-strain 곡선을 나타낸 것으로서 Figure 9의 경우 영구 변형을 더욱 확실히 나타내기 위하여 100% strain에서 300초(5분)간의 응력 이완(stress relaxation) 시간을 주었다. Figure 10은 Figure 8에서 얻어진 히스테리시스 분율(fractional hysteresis, 손실 에너지/공급 에너지) 및 Figure 9에서 얻어진 영구변형율을 나타낸 것으로 그림의 상단부에는 히스테리시스 분율을 나타내었으며 하단부에는 영구변형율을 나타내었다. 먼저, clay 배합 고무의 경우(C4, N1) carbon black으로 보강된 경우



**Figure 8.** Hysteresis loops obtained by cyclic stress-strain curves for rubber vulcanizates ; (a) C1, (b) C2, (c) C4, and (d) N1 (solid line: 1st cycle, medium dash line: 2nd cycle, dotted line: 3rd cycle).

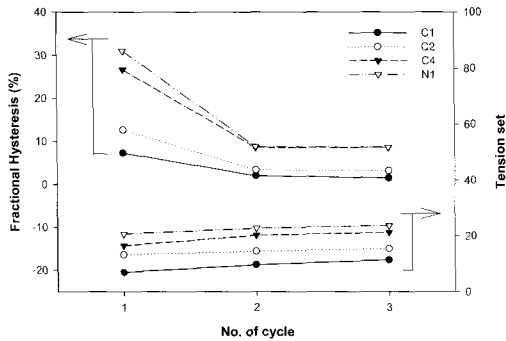


**Figure 9.** Hysteresis loops obtained by cyclic stress-strain curves for various compounds ; (a) C1, (b) C2, (c) C4, and (d) N1 (solid line: 1st cycle, medium dash line: 2nd cycle, dotted line: 3rd cycle). Stress relaxation was allowed for 5 minutes at the end of elongation in order to investigate the effect of permanent set.

(C2)에 비해 높은 히스테리시스 분을 및 영구 변형을 나타냄을 알 수 있다. 이는 clay로 보강된 배합고무의 경우, carbon black으로 보강된 배합고무 대비, filler-polymer 상호작용이 낮기 때문이며 이는 clay aggregate 내부에 삽입되어 있거나 밖을 감싸고 있는 고무 분자사슬들이 변형시 clay와 결합되어 있지 못하여 충전제 표면에서 쉽게 이탈되고 신장이 줄어들어 이후에도 결합이 복원되지 못하기 때문인 것으로 판단된다.<sup>10</sup> C-mixing법에 의한 clay 배합고무(C4)와 s-mixing법에 의한 clay 배합고무

(N1)을 보면, c-mixing법을 이용할 경우가 상대적으로 낮은 히스테리시스 분을 및 영구 변형을 나타냄을 알 수 있다. 앞서 언급하였듯이 c-mixing법을 이용한 배합고무의 경우 박리 상태보다는 삽입 상태의 clay들을 다수 포함하여 폐색고무와 같이 작용하는 고무 분자사슬들을 상당량 포함하고 있으며 이들은 변형시 clay들과 어느 정도의 결합력을 나타내며 따라서 clay로 보강된 배합고무의 탄성적 요소를 높인다고 할 수 있다. 달리 말해 박리도가 높아질수록 clay 판상들이 각각 분리됨으로 인해





**Figure 10.** Plot of fractional hysteresis and tension set against number of cycle for various compounds : C1 ; unfilled mixing, C2 ; conventional mixing (C/B), C3 ; conventional mixing (silica), C4 ; conventional mixing (nanoclay), N1 ; solution mixing

점성적인 요소가 증가한다고 할 수 있다.

#### IV. 결 론

Solution 혼합법을 이용하여 organoclay로 보강된 NR/BR 블렌드 나노 복합체를 제조하여 상용으로 사용되는 carbon black 및 silica로 보강된 배합고무와 그 물성을 비교 평가하였다. XRD 실험 결과, 통상적인 혼합법을 이용할 경우 clay의 박리 또는 삽입정도가 미약함을 확인하였으며 solution 혼합법을 이용할 경우 광범위한 박리형태의 clay 배합고무를 얻을 수 있음을 확인하였다. 통상적인 혼합법을 이용할 경우 clay 배합고무는 carbon black 및 silica 배합고무에 비해 저온부에서 낮은 tan δ값을 나타내며 고온부에서 높은 tan δ값을 나타내는데, 이는 clay 판상 내부에 삽입되어 움직임에 제한을 받는 고무 분자사슬들에 의한 에너지 발산 및 aggregate 또는 agglomerate 상태로 존재하는 clay 충전제의 높은 Payne effect에 기인한다고 보여지며 이러한 특성은 solution 혼합법을 이용할 경우 clay의 광범위한 박리로 인해 현저히 감소함을 알 수 있었다. Solution 혼합법에 의해 제조된 clay 배합고무의 경우 통상적인 혼합법에 의해 제조된 clay 배합고무에 비해 향상된 기계적 물성을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 배합고무 내부에서 clay의 박리

도가 향상될수록 높은 히스테리시스 및 영구 변형을 가짐을 알 수 있었다. 충전제의 함량을 10phr로 고정하였을 경우 solution 혼합법을 이용한 clay 배합고무는 동일 함량의 carbon black 및 silica로 보강된 배합고무에 비해 높은 인장강도, 파단신율 및 인열강도를 가짐을 알 수 있었으며 이러한 물성 향상은 clay의 박리 정도와 밀접한 관계가 있다고 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003년도 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었음.

#### 참고 문헌

1. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, "Synthesis and Properties of Two-dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates", *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
2. A. Okada, and A. Usuki, "The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids", *Mater. Sci. Eng.*, **3**, 109 (1995).
3. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, "Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 2144 (1995).
4. L. Zhang, Y. Wang, Y. Sui, and D. Yu, "Morphology and Mechanical Properties of Clay/Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1873 (2000).
5. M. Pramanik, S. K. Srivastava, B. K. Samantaray, and A. K. Bhowmick, "Rubber-Clay Nanocomposite by Solution Blending", *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2216 (2003).
6. R. E. Grim, "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, New York, 1968.
7. G. D. Parfitt, "Dispersion of Powders in Liquids", ed. by G. D. Parfitt, Applied Science Publisher, New York, 1981.
8. Y. Wang, L. Zhang, C. Tang, and D. Yu, "Preparation and Characterization of Rubber-Clay Nanocomposites"

- posite", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1879 (2000).
9. R. Magaraphan, W. Thajjaroen, and R. Lim-Ochakun, "Structure and Properties of Natural Rubber and Modified Montmorillonite Nanocomposites", *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 406 (2003).
  10. M. Ganter, W. Gronski, P. Reichert, and R. Mulhaupt, "Rubber Nanocomposites: Morphology and Mechanical Properties of BR and SBR Vulcanizates Reinforced by Organophillic Layered Silicates", *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 221 (2002).
  11. T. Yen, E. M. James, H. P. Ly, and Martin Engelhardt, "Clay Nanolayer Reinforcement of Cis-1,4-Polyisoprene and Epoxidized Natural Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1391 (2001)
  12. T. D. Fomes, P. J. Yoon, H. Kekkula, and D. R. Paul, "Nylon 6 Nanocomposites: The Effect of Matrix Molecular Weight", *Polymer*, **42**, 9929 (2001).
  13. A. Mousa, and J. Karger-Kocsis, "Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites", *Macromol. Mater. Engng.*, **286**, 260 (2001).
  14. S. K. Mandal, and D. K. Basu, "Reactive Compounds for Effective Utilization of Silica", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 672, (1994).
  15. S. Bandyopadhyay, D. K. Tripathy, P. P. De, and S.K. De, "Effect of (3-Aminopropyl) Triethoxysilane on Chemorheological Behavior of Carboxylated Nitrile Rubber in Presence of Surface Oxidized ISAF Carbon Black", *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1833 (1997).
  16. J. B. Donnet, "Black and White Fillers and Tire Compound", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 323 (1998).
  17. B. B. Boonstra, "Role of Particulate Fillers in Elastomer Reinforcement: A Review", *Polymer*, **20**, 691 (1979).
  18. S. Wolff, and J. B. Donnet, "Characterization of Fillers in Vulcanizates According to The Einstein-Guth-Gold Equation", *Rubber. Chem. Technol.*, **63**, 32 (1990).
  19. M. J. Wang, P. Zang, and K. Mahamud, "Carbon-Silica Dual Phase Filler, A New Generation Reinforcing Agent for Rubber: Part IX. Application to Truck Tire Tread Compound", *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 124 (2001).
  20. A. R. Payne, and R. E. Whittaker, "Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).
  21. M. J. Wang, "Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520 (1998).
  22. M. J. Wang, "The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **72**, 430 (1999).
  23. S. G. Laube, "Dynamic Properties", Cobot corporation press., p.1 (1977).
  24. K. H. Nordsiek, Marl, Kautschuk + Gummikunststoffe 38 Jahrgang Nr<sup>3</sup>/85, pp.178-185, 1985.