

## Gas Barrier성 SEBS (Styrene Ethylene Butadiene Styrene Copolymer)-Clay 하이브리드 막의 제조 및 물성

염 봉 열\* · 민 병 렬\* · 김 영 진 · 남 상 용<sup>†</sup>

경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원, \*연세대학교 공과대학 화학공학과  
(2005년 2월 17일 접수, 2005년 3월 14일 채택)

### Preparation and Properties of SEBS (Styrene Ethylene Butadiene Styrene Copolymer)-Clay Hybrid Gas Barrier Membranes

Bong Yeol Yeom\*, Byoung Ryul Min\*, Young Jin Kim, and Sang Yong Nam<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received February 17, 2005, Accepted March 14, 2005)

**요약:** 본 연구에서는 SEBS와 여러 가지의 유기화물로 처리된 MMT (montmorillonite) type의 clay를 이용하여 SEBS-clay 하이브리드 막을 용융삽입법으로 제조하였다. clay의 함량은 5 phr (per hundred resin)로 고정하였다. internal mixer를 사용하여 clay를 SEBS에 분산시켰으며, 제조된 SEBS-clay 하이브리드에서 clay의 특성피크가 완전히 박리되거나 이동하는 XRD 결과로부터 clay의 층간거리가 넓어지는 고분자의 clay 층간삽입을 확인하였다. Clay의 종류에 따라서 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 가스투과도, 기계적 물성 및 열적 성질을 측정하였다. SEBS-clay 하이브리드 막은 clay 자체의 도입과 층간거리의 확대로 기체분자의 tortuosity를 증가시켜서 가스투과도를 저하시키는 것을 확인하였다.

**Abstract:** SEBS-clay hybrid membranes were prepared by melt intercalation method with internal mixer. In the hybrid, the amount of clay content was fixed to 5 phr. MMT was intercalated or exfoliated by the ionomer and it was confirmed by X-ray diffraction method. D-spacing of the characteristic peak from MMT plate in SAXD was moved and diminished. Gas permeability, mechanical properties and thermal properties of the SEBS-clay hybrid membranes were investigated. Gas permeability through the SEBS-clay hybrid membranes decreased due to increased tortuosity made by intercalation of clay in SEBS.

**Keywords:** SEBS-clay hybrid, gas permeability, intercalation, exfoliation, MMT, mechanical property, thermal property

#### 1. 서론

현재 고분자 하이브리드는 고분자 매트릭스에 유리 섬유, 탄소섬유, 혹은 아라미드 섬유를 충전제 혹은 보강제로 사용한 제품들이 대부분을 차지하고 있다. 이러한 고분자 하이브리드는 충분한 물성을 얻기 위해서는 30~40 wt% 정도의 많은 양의 보강제를 첨가하여야 하며, 첨가된 보강제의 분산상의 크기가 크고 계면

접착력이 약해 효과적인 보강효과를 얻음에 한계가 있다. 이런 문제점을 개선하기 위해 많은 연구를 시도하고 있으나 많은 한계를 지니고 있다. 최근 나노크기를 가지는 clay를 고분자 매트릭스에 분산시켜 보강제로 이용해 적은 양을 사용하면서도 우수한 물성을 지니는 고분자 하이브리드를 만들기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다. 점토광물의 기본단위인 판상 실리케이트는 고분자 수지에 박리 분산시키기가 매우 힘든데, 저분자량의 유기화제를 실리케이트 층상구조 사이에 삽입시킨 후 고분자수지의 침투를 용이하게 함으로 박리

<sup>†</sup>주저자(e-mail : walden@gsnu.ac.kr)

분산시키는 기술이 있다. 고분자 하이브리드 막을 제조하는 방법으로는 중합법, 용액법, 용융법의 3가지로 크게 구분될 수 있으며, 중합법은 유기화된 층상 실리케이트와 고분자의 원료인 단량체를 혼합하여 단량체의 일부를 층 사이로 침투시키고 이를 중합시켜 얻는 방법으로 비교적 쉽게 박리가 일어나 나노스케일로 층상 실리케이트의 분산이 가능한 장점이 있는 반면에 사용 가능한 단량체가 한정되어 있고 제조공정이 다소 복잡한 단점이 있다.

용액법은 고분자를 용제에 녹여 용액을 만들고 이를 유기화 층상 물질과 혼합하는 것으로 고분자량의 고분자를 층 사이로 삽입시키기가 어렵고 최종생성물을 얻기 위해서는 용제와 분리시켜야 하는 단점이 있다. 마지막으로 용융법은 유기화 층상 물질을 직접 고분자 수지와 용융 상태에서 혼합하는 것으로 상업적인 면에서 가장 바람직하지만 고분자 물질을 고점도의 용융체 상태로 층간 삽입시키기가 매우 어려운 단점이 있다. in-situ 방법으로 나일론 단량체를 실리케이트 층 사이에 삽입시킨 후 이어 층간 중합을 유도하면 층간 거리가 100 Å 가까이 증가하는 박리현상이 가능함이 보고된 이래[1-3], 1993년 코넬대 연구팀이 실리케이트에 폴리스티렌 용융체를 직접 삽입시켜 층간 복합체를 제조할 수 있음을 보고하였고[4], 그 후 이 분야의 연구가 일본, 미국 등 선진국에서 매우 활발히 진행 중이다[5-7].

이러한 나노 하이브리드의 장점으로서는 열적 안정성의 향상[8-11], 내용제성의 향상, 내연성, 난연성의 향상[12-16], 기계적 물성의 증가[17-19], 가스 barrier 특성[20-22], 인열강도의 향상 등이 있으며 제품의 경량화를 위한 노력과 더불어 현재 다양한 고분자를 대상으로 연구가 이루어지고 있다.

SEBS는 스티렌계 TPE (열가소성 엘라스토머)로써 상온에서는 엘라스토머 즉, 고무 탄성을 보이며, 고온에서는 소성변형이 가능해져 플라스틱의 가공기로 성형할 수 있는 고분자 재료라고 할 수 있다. 스티렌계 TPE는 하드 부분에 폴리스티렌, 소프트 부분에 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 그리고 이들의 물 첨가물을 이용한 종류들이 많다. 이런 폴리스티렌 고무 중간블록-폴리스티렌에서 블록 공중합체이고 분자중의 폴리스티렌말단 블록과 고무중간블록은 상호 비상용으로 2상구조를 형성한다. 이중 폴리스티렌상은 물리적 가

교점을 형성하고 가황고무의 가교점 역할을 한다. 고무중간상은 제품에서 고무탄성체로써의 성능을 제공한다. 폴리머를 폴리스티렌의 유리전이점(Tg) 이상 가열하면 도메인은 연화하고 전단력을 가지며, 유동한다. 냉각하면 다시 도메인이 재현되고 이 과정은 완전가역적이다. 따라서 열가소성 성형법을 이용할 수 있다. 또 용제에 용해됨으로써 도메인의 고속력은 없어지고 성형이나 도공 등의 가공 후 용제 제거에 의해 폴리스티렌·도메인이 재생한다. 이 구조 때문에 다른 탄성체와 비교하면 용이한 공정으로 가공이 가능하고 특성적으로도 높은 응집력, 저온의 높은 탄성력 등 여러 가지 유리한 성질을 얻을 수 있다. 열안정성, 내후성이 개량되어 올레핀계 수지를 중심으로 각종 수지와의 상용성 제어 폭이 넓어져 수지 개질 용도가 확대되었다. SEBS는 수지 상용화제나 점·점착제용으로 1991년 이후에도 10% 이상의 고신장이 계속하고 있다고 보인다. 가황고무와 동등한 제품을 저에너지, 소수인원으로 생산할 수 있기 때문에 토탈 코스트 저감이 가능하다. 소량·다품종 제품의 생산이 용이하며 제품의 분자 설계, 몰드 플로우 해석이 용이하다. 통상의 고무로는 어려운 블로우, 인플레이션, 트랜스퍼(transfer)성형을 할 수 있기 때문에 필름, 얇은 시트, 파이프, 복잡 부품을 용이하게 제조 가능하다. 사출 성형 사이클이 짧고, 압출 성형속도가 빠르며 또한 제조 중에 발생하는 바리(burr)나 제품 스크랩(scrap)의 재이용이 가능해 생산 효율이 대단히 양호하다. 가황제가 불필요하기 때문에 순수한 고무 제품의 제조가 가능하다. 세트가 작아 강인성에 뛰어나고 내구성도 양호하며 탄성이 있어 필름, 시트, 점착제, 접착제 등의 고분자 응용 제품에 고기능이나 고성능 부여가 가능하다. 그 예로써 고분자 전지의 고분자 전해질로서 DAIS사에서 SEBS를 이용하여 막을 개발하였으며 전도도면에서 Nafion과 비슷한 값을 나타내었다[23].

본 연구에서는 우수한 gas barrier성과 열적 물성 및 기계적 물성을 가진 SEBS-clay 하이브리드 막을 제조하기 위하여 SEBS의 열적 물성 및 기계적 물성을 파악하고, SEBS에 clay를 첨가하여 SEBS-clay 하이브리드 제조하였다. 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 층간삽입의 정도를 XRD로 확인하였으며, 열적 물성변화를 열질량분석법(TGA)과 시차주사열량계(DSC)로 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

실험에 사용된 SEBS는 Shell Chemical co의 KRATON G-1652를 사용하였으며, clay는 Southern Clay Product사의 Cloisite<sup>®</sup> 15A, Cloisite<sup>®</sup> 20A, Cloisite<sup>®</sup> 30B를 사용하였다.

### 2.2. SEBS-clay 하이브리드 제조

용융법을 이용하여 SEBS-clay 하이브리드 막을 제조하기 위해서, 먼저 SEBS와 여러 종류의 clay를 70°C에서 8시간 이상 진공오븐에서 건조한다. SEBS와 clay를 internal mixer를 사용하여 10분간(150°C) 혼련(rpm 60 m/min)시킨 후 배합되어 나온 혼합물을 다시 70°C에서 8시간 이상 진공오븐에서 건조한다. 배합되어 나온 혼합물을 180°C에서 3분간 press하여 yield sheets를 제조한다.

### 2.3. SEBS-clay 하이브리드의 분석

SEBS-clay 하이브리드 막의 고분자 삽입에 의한 여러 종류의 clay의 삽입 정도 및 박리 정도를 알아보기 위해 XRD (Bruker AXS)측정을 수행하였다. XRD분석은 실온에서 측정하였으며, scanning rate는 1°C/min로, scattering angle은  $2\theta = 1 \sim 10^\circ$ 의 영역으로 실험하였다.

제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 clay 첨가에 의한 열적 물성의 변화 비교를 위하여 시차주사 열 분석기(differential scanning calorimetry, DSC TA Instruments Ltd)를 이용하여 측정하였다. N<sub>2</sub> 분위기 하에서 승온 온도 10°C/min으로 -100°C부터 150°C까지 온도를 상승시키면서 흡열피크를 측정하였다. 제조한 SEBS-clay 하이브리드 막의 내열성을 알아보기 위하여 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)를 사용하여 혼합 공기 분위기 하에서 상온부터 700°C까지 10°C/min의 속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

제조한 SEBS-clay 하이브리드 막의 기계적 물성을 알아보기 위하여 dumbell형 시편을 만들어 Llodys사의 UTM (Universal Testing Machine)을 사용하여 100 N의 load cell로 500 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다. 경도는 규정 하중 하에서 표면이 규정된 크기의 압침침입(indentor penetration)에 저항하는 정도를 나타내는데 제조된 하이브리드의 경도를 알아보기 위해

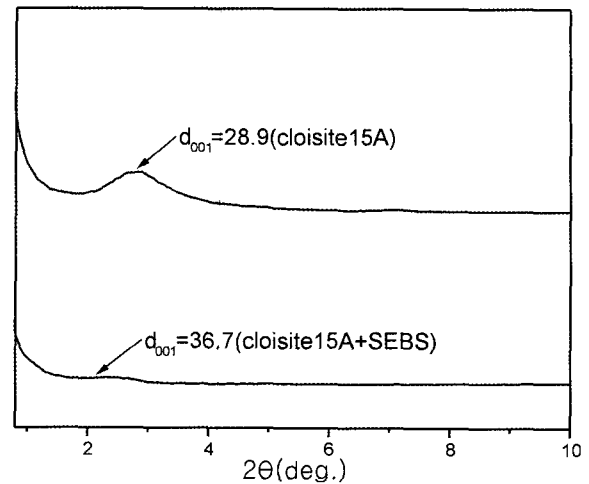


Fig. 1. XRD patterns of SEBS-clay (cloisite 15A) hybrid membranes.

경도 시험기를 통해 확인하였다. 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 밀도를 알아보기 위해 밀도구배관을 이용하여 측정하였다. 비중이 알려진 물질을 이용하여 부양법을 적용하는 것으로서 이 실험에선 물과 isopropanol을 이용하였다.

### 2.4. 기체투과도 측정

제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 투과특성을 알아보기 위해 가압 기체투과장치를 이용하여 기체투과도를 측정하였다. 투과실험은 실온에서 행하였으며, 질소(N<sub>2</sub>)가스를 이용하여 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>로 유지하며 기체투과도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. XRD 분석

5 phr의 동일한 함량의 서로 다른 종류의 clay를 사용하여 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 내부에서의 clay의 층간 삽입의 정도를 확인하기 위하여 XRD 측정을 통해서 알아보았다. 고분자가 실리케이트 층간에 삽입되어 층상 구조를 유지하면서 층간 거리를 넓히면 XRD 상에서 원래의 실리케이트 피크가 낮은 각에서 나타난다[24-26]. 박리형 구조는 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 층간의 층상구조가 파괴되어 고분자 매트릭스 상에 균일하게 분포하게 되며 XRD 상에는 실리케이트의 피크가 사라지게 되는 것으로 구별할 수 있다. 이 외에 고분자와 실리케이트 간에 혼

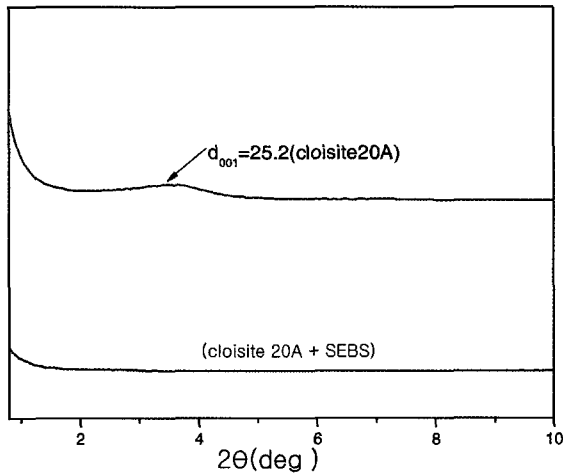


Fig. 2. XRD patterns of SEBS-clay(cloisite 20A) hybrid membranes.

화성이 좋지 않으면 실리케이트 피크의 이동이 없고 하이브리드 막도 얻을 수 없다. 판상구조의 clay는 기계적 혼합에 의해 초기에는 판상거리가 넓어지는 박리 상태가 있게 되는데, 더 많은 기계적 힘을 가하면 각각의 판이 완전히 분리되는 분산 상태에 도달하게 되는데, 이때 실리케이트 고유의 피크는 완전히 사라지게 된다.

Fig. 1은 Cloisite<sup>®</sup> 15A 자체와 제조한 SEBS-clay 하이브리드 막 SEBS-Cloisite<sup>®</sup> 15A의 x-ray diffraction pattern을 나타내었다(Fig. 1~3은 동일한 방법으로 실험하였다). 실리케이트 층간의 간격변화는 Miller 지수 (001) 피크로부터 Bragg식( $d = n\lambda / 2\sin\theta$ )을 사용하여 계산하였다.

Cloisite<sup>®</sup> 15A의 층간 거리는 28.9 Å로 측정되었으며, SEBS-15A는 MMT의 특성피크는 36.7 Å로 측정되었다. 이는 기계적 전단력에 의한 SEBS의 층간 삽입으로 d-spacing이 넓어짐으로써 층간 삽입이 이루어졌음을 관찰할 수 있었다. 이 결과에서 층상 실리케이트 내로 고분자가 삽입되어 층간 거리만 증가하는 박리 상태임을 확인할 수 있었다. Fig. 2에 Cloisite<sup>®</sup> 15A와 비교해서 유기화물의 농도가 95 meq/100g clay인 Cloisite<sup>®</sup> 20A와 SEBS-Cloisite<sup>®</sup> 20A에 대한 XRD분석을 나타내었다. Cloisite<sup>®</sup> 20A의 층간 거리는 24.9 Å로 측정되었으며, SEBS-Cloisite<sup>®</sup> 20A의 경우 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 나타났다. 이는 SEBS의 삽입으로 층간격이 넓어진 것이라 할 수 있으며 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되

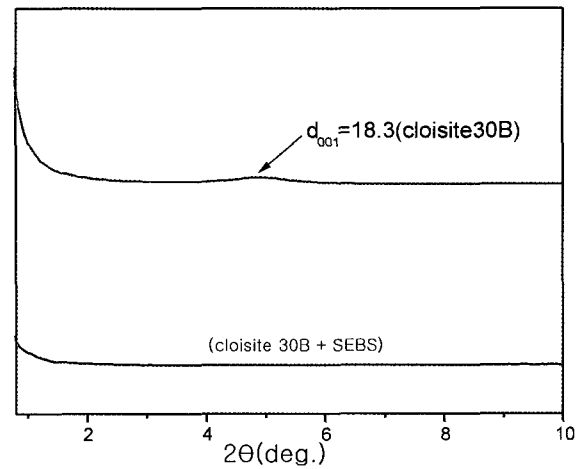


Fig. 3. XRD patterns of SEBS-clay(cloisite 30B) hybrid membranes.

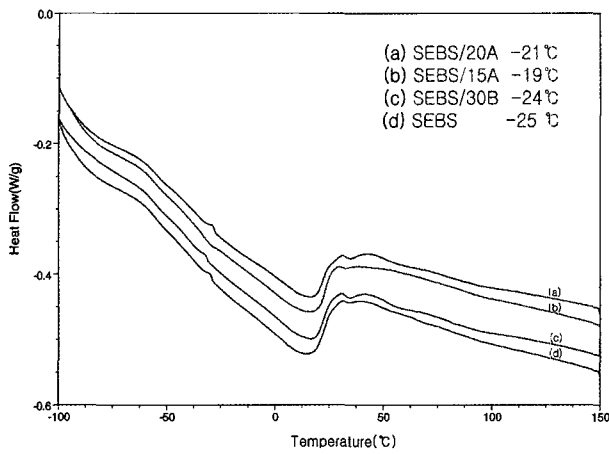
Table 1. d-spacings of Clays and SEBS-clay Hybrid Membranes

	Clay	Hybrid membrane
Cloisite <sup>®</sup> 15A	28.9 (Å)	36.7
Cloisite <sup>®</sup> 20A	25.2 (Å)	N/D
Cloisite <sup>®</sup> 30B	18.3 (Å)	N/D

\* N/D = Not detectable

어 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 나타났다. d-spacing이 넓어짐으로써 완전박리가 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이 결과에서 보듯이 층상 실리케이트 내로 SEBS가 삽입되어 완전 박리 상태에 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 3의 경우에는 유기화물에 hydroxy기가 포함된 Cloisite<sup>®</sup> 30B를 사용한 SEBS-clay 하이브리드 막에 대한 XRD분석을 볼 수 있다. Cloisite<sup>®</sup> 30B의 경우는 18.3 Å의 층간거리를 나타낸다. SEBS-Cloisite<sup>®</sup> 30B는 완전박리상태임을 관찰하였다. XRD상에 피크가 완전히 사라지게 됨으로써 완전 박리 상태에 있음을 관찰할 수 있다. Fig. 1~3에서 결과를 Table 1에서 정리하여 나타내었다. XRD분석 결과 본 실험에서의 방법으로 SEBS-clay 하이브리드 막에서 MMT (montmorillonite)의 층상구조의 간격을 넓힘으로 d-spacing이 증가함으로써 완전박리가 가능한 것으로 보여진다. 층상구조를 좀 더 박리시키기 위해서는 internal mixer에서의 전단력 등의 힘을 증가시켜 layer silicates의 움직임을 가속화하여 더 효과적으로 분리되는 분산 상태



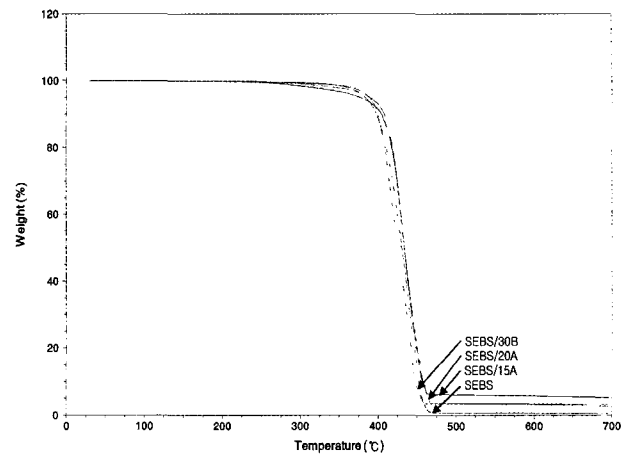
**Fig. 4.** DSC thermograms of SEBS and ionomer-clay hybrid membranes (a) SEBS-cloisite 20A, (b) SEBS-cloisite 15A, (c) SEBS-cloisite 30B, (d) SEBS.

에 도달하게 하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

### 3.2. 열적 특성

Fig. 4와 Table 2에 SEBS-clay 하이브리드 막의 DSC thermogram을 나타내었다. DSC thermogram을 보면 SEBS는  $-25^{\circ}\text{C}$  부근에서 Tg가 명확하게 확인되었고, SEBS-Cloisite<sup>®</sup> 하이브리드 막은  $-19^{\circ}\text{C}$  부근과  $-24^{\circ}\text{C}$ 에서 명확하게 Tg를 나타내었고, 다른 종류의 clay를 첨가한 경우도 비슷한 온도부근에서 Tg가 관찰되었다. SEBS와 비교해 볼 때 SEBS 피크의 경우 Tg가 증가한 것을 관찰하였다.

제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 TGA thermogram을 Fig. 5에 나타내었다. 5% 중량감소와 10% 중량감소가 일어나는 온도를 Table 2에 나타내어 내열성을 관찰하였다. 일반적으로 고분자-clay 하이브리드의 경우에 중합법 등으로 완벽한 분산이 이루어지는 경우에는 내열성의 증가가 보고되고 있으나[5], 분산성이 떨어지는 경우에는 내열성의 증가가 다소 둔화되거나 오히려 감소하고[6,7], 용융법 등을 이용한 경우에는 내열성이 증가하거나 다소 감소한다고 보고되고 있다[8]. 본 연



**Fig. 5.** TGA thermograms of SEBS and SEBS-clay hybrid membranes.

구에서 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 경우 SEBS와 비교해 볼 때 Cloisite<sup>®</sup> 15A, Cloisite<sup>®</sup> 20A, Cloisite<sup>®</sup> 30B의 5%, 10% 중량감소 온도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 완벽한 분산이 이루어져서 불연성인 MMT가 열분해를 억제하여 내열성의 증가를 가져 왔다고 볼 수 있다.

### 3.3. 기계적 물성

Fig. 6은 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 인장강도와 모듈러스, 신장율을 나타낸 것이다. 모듈러스의 경우 SEBS에 비해 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 SEBS가 박리 상태에 있으므로 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이루어졌음을 알 수 있었다. 이는 완전히 분산되었을 경우 높은 모듈러스의 향상을 가져올 수 있음을 보여주는 것이며, 신장율과 인장강도의 경우는 큰 변화를 나타내지 않는 것으로 기계적 물성 강화 효과가 미미함을 알 수 있었다. 이는 clay 자체가 가지는 hydrophilic한 성질로 인해 낮은 기

**Table 2.** Thermal Properties of SEBS-clay Hybrid Membranes

	SEBS	SEBS + cloisite 15A	SEBS + cloisite 20A	SEBS + cloisite 30B
Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	-25	-19	-21	-24
5% weight loss	383.65 $^{\circ}\text{C}$	377.27 $^{\circ}\text{C}$	389.7 $^{\circ}\text{C}$	389.2 $^{\circ}\text{C}$
10% weight loss	398 $^{\circ}\text{C}$	404.1 $^{\circ}\text{C}$	407.7 $^{\circ}\text{C}$	399.7 $^{\circ}\text{C}$

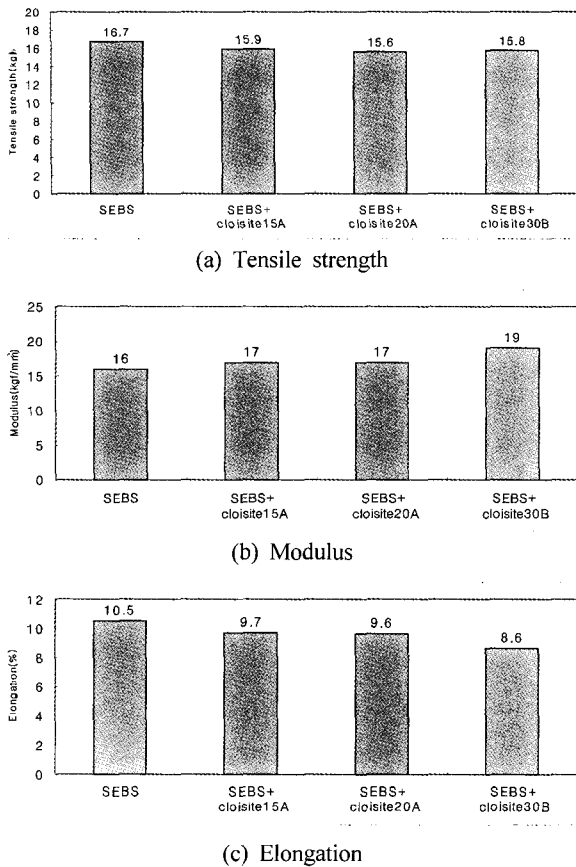


Fig. 6. Mechanical properties of SEBS-clay hybrid membranes.

계적 물성을 나타내는 것으로 보인다.

Fig. 7은 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 경도를 측정된 것으로서 경도 측정은 인장응력과 같은 강성을 측정하는 시험에서 전체 물질의 큰 변형에서 얻어지는 것과 달리 표면의 작은 변형으로부터 얻어진다. 본 실험의 결과로 SEBS-clay 하이브리드 막의 경도는 SEBS와 비교하였을 때 shore D가 약 81~86 정도로 거의 비슷하게 나왔다.

제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 밀도측정은 밀도구배관을 통해 알아보았다. Fig. 8에 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 밀도를 나타내었고, 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막은 비슷한 수준으로 관찰되었다. 이와 같은 결과 SEBS에 clay를 첨가할 경우 밀도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 SEBS가 삽입되어 free volume의 공간이 줄어들어 SEBS와 clay의 단순한 밀도의 산술평균치보다 감소한 것으로

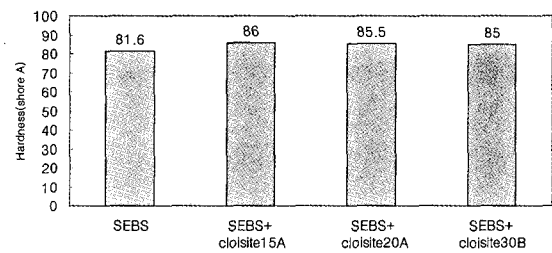


Fig. 7. Hardness for SEBS and SEBS-clay hybrid membranes.

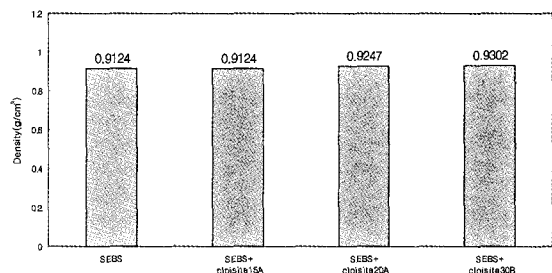


Fig. 8. Density for SEBS and SEBS-clay hybrid membranes.

보인다. 또한 SEBS-clay 하이브리드를 할 경우 계면 접착력이 떨어져 밀도가 더 이상 높아지지 않는다고 보아진다.

### 3.4. 기체투과 특성

Polymer-clay 하이브리드 막의 기체투과도의 경우 layered silicates로 인하여 투과경로가 길어지고, 완전 박리가 일어난 경우에는 투과경로가 더욱 더 길어짐으로써 투과도가 현저히 낮아지게 된다. 이는 clay 미네랄의 구조가 aspect ratio 30~1000 정도인 동전 모양의 시트상 구조로 인하여 수증기의 투과경로를 길게 함으로써 분자의 투과도가 낮아지게 된다[20-22].

제조된 SEBS-clay 하이브리드 막의 기체투과특성을 Table 3에 나타내었다. SEBS-clay 하이브리드 막의 질소 투과특성은 SEBS와 비교하였을 때 상대적으로 감소하는 것으로 나타났다. SEBS-clay 하이브리드 막에서는 층상 실리케이트 내로 SEBS가 박리 상태에 있으므로 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이뤄짐으로써 질소의 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 투과도를 감소시키는 것으로 보인다. 완벽하게 층간분산을 이룰 경우

**Table 3.** Effect of Cloisite Species on Gas Permeability through SEBS-clay Hybrid Membranes (N<sub>2</sub>, 3 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>).

	SEBS	SEBS + cloisite 15A	SEBS + cloisite 20A	SEBS + cloisite 30B
Permeability <sup>a</sup>	57.9	46.7	26.8	38.1

<sup>a</sup> Barrer = 10<sup>-10</sup> × cm<sup>3</sup> (STP)cm/(cm<sup>2</sup>cmHg).

에는 소량의 clay의 첨가에 의하여서도 수분흡수율과 인장성질을 감소시킬 수가 있어서 재료의 응용 기술 면에서 상당한 영향을 미칠 것이라 생각된다. 기체 투과성 및 수분 투과성을 억제하게 되어 자동차의 연료 저장탱크의 연료가스의 투과억제용 및 음료용기의 산소 투과억제용으로 개발이 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 스티렌계 TPE인 SEBS와 여러 종류의 clay를 사용하여 SEBS-clay 하이브리드 막을 제조하고, clay의 종류와 제조방법에 따른 SEBS-clay 하이브리드 막의 형태구조와 열적 물성 및 기계적 특성을 조사하였다. XRD 측정 결과 층상 실리케이트 내로 SEBS가 삽입되어 층간 거리가 증가함으로써, 층상 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 나타났다. 상대적으로 d-spacing이 넓어짐으로써 완전박리가 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이 결과에서 보듯이 층상 실리케이트 내로 SEBS가 삽입되어 완전 박리 상태에 있음을 확인할 수 있었다. 또한 기체투과 측정 결과에 의하면 SEBS와 비교하였을 때 상대적으로 기체투과도가 감소하는 것을 보이는데 이는 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 SEBS가 삽입되어 질소의 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 투과도를 감소시키는 것으로 보인다. 열적특성은 clay의 첨가에 따른 물성의 경우 Cloisite<sup>®</sup> 15A, Cloisite<sup>®</sup> 20A는 SEBS에 비해 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 제조된 SEBS-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 SEBS가 박리 상태에 있으므로 층상 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이루어졌음을 알 수 있었다. 기계적 물성의 경우 clay의 첨가에 따른 물성의 증가에 큰 변화가 없었다. 이는 컴파운딩법에 의한 clay의 분산의 경우 clay가 agglomerate한 상태에서 분산이 이루어지기 때문에

낮은 비표면적을 가지게 되기 때문에 기계적 물성에 큰 변화가 없는 것으로 보여진다. 컴파운딩의 처방 및 MMT의 유기화처리를 확인하여 적절한 MMT를 사용하는 것도 필요하다고 본다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. X. Kornmann, H. Linderg, and L. A. Berglurd, "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure", *Polymer*, **42**, 1303 (2001).
2. Z. Wang and T. J. Pinnavia, "Hybrid organice-inorganic nanocomposites: Exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer", *Chem. Mater.*, **10**, 1820 (1998).
3. M. W. Cho and Y. W. Chang, "Synthesis and physical properties of polyurethane/clay nanocomposite", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 517 (2000).
4. R. A. Vaia, H. Ishi, 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).
5. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
6. M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds", *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
7. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki,

- and A. Oakda, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
8. J. Zhu and C. A. Wilkie, "Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites", *Polym. Int.*, **49**, 1158 (2000).
  9. K. Yano, A. Usuki, A. Oakda, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid", *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
  10. J. G. Doh and I. Cho, "Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid", *Polym. Bull.*, **41**, 511 (1998)
  11. J. Wang, J. Du, J. Zhu, and C. A. Wilkie, "An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 249 (2002).
  12. A. Oakda and A. Usuki, "The chemistry of polymer-clay hybrids", *Mater. Sci. Eng.*, **C3**, 109 (1995).
  13. T. Lan, P. D. Kavirata, and T. J. Pinnavaia, "Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 2114 (1995).
  14. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, "Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites", *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
  15. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Seanlon, and E. P. Giannelis, "New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates", *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995).
  16. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, "Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).
  17. H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, "Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites", *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
  18. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Oakda, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of nylon6-clay hybrid", *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
  19. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, and P. Dubois, "Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers", *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 643 (2001).
  20. Y. H. Lee, S. K. Hong, K. S. Yoon, I. S. Choi, S. G. Lee, J. H. Lee, and K. Y. Choi, "Intercalation of polycarbonate/montmorillonite nanocomposites", *Polymer(Korea)*, **25**, 818 (2001).
  21. Y. J. Kim and S. Y. Nam, "Preparation and Properties of NBR-Clay Hybrid Membranes", *Membrane Journal*, **14**(2), 132 (2004)
  22. H. S. Goo, I. H. Kim, Y. J. Kim, D. S. Kim, J. S. Park, J. H. Kim, and S. Y. Nam, "Preparation and Properties of Ionomer-Clay Hybrid Gas Barrier Membranes", *Membrane Journal*, **14**(4), 320 (2004)
  23. J. Won, H. H. Park, Y. J. Kim, S. W. Choi, H. Y. Ha, I.-H. Oh, H. S. Kim, Y. S. Kang, and K. J. Ihn, "Fixation of Nanosized Proton Transport Channels in Membranes", *Macromolecules*, **36**, 3228 (2003).
  24. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, "Synthesis and barrier properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1994).
  25. H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray diffraction procedures", 2nd ed., pp. 966, John Wiley and Sons, New York, NY (1974).
  26. P. H. Nadeau, J. M. Tait, W. J. McHardy, and M. J. Wilson, "Interstratified X-ray diffraction characteristics of physical mixtures of elementary clay particles", *Clay Minerals*, **19**, 67 (1984).