

## 라텍스법에 의한 천연고무-클레이 나노 복합재료: 모폴로지와 기계적 물성

강 종 협·강 병 석·김 원 호<sup>†</sup>·조 을 룡\*  
부산대학교 화학공학과, \*한국기술교육대학교 응용화학공학과  
(2006년 1월 11일 접수, 2006년 3월 8일 수정 및 채택)

## Natural Rubber-Clay Nanocomposites by Latex Method: Morphology and Mechanical Properties

J. H. Kang, B. S. Kang, W. H. Kim<sup>†</sup>, and U. R. Cho\*

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea*

*\*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,  
Chonan 330-708, Korea*

(Received January 11, 2006, Revised & Accepted March 8, 2006)

요약: 본 연구에서는 컴파운딩법 (compounding method)과 라텍스법 (latex method)을 이용하여 dodecylamine으로 유기화한 MMT(DA-MMT)로 보강된 천연고무-클레이 나노 복합재료를 제조하였다. 또한 Cloisite 15A, carbon black, Na-MMT 충전 배합고무와 라텍스법 (latex method)을 이용한 DA-MMT 충전 배합고무의 가황 특성 및 기계적 물성을 비교 하였다. 카본블랙을 제외한 모든 충전제의 함량은 10 phr로 고정하였다. XRD 패턴을 분석한 결과 톨밀 작업 후에 가장 많은 삽입과 박리가 이루어져 NR/DA-MMT 나노 복합재료에서는 DA-MMT의 전체 silicates layer가 13~14층에서 2~3층의 silicates의 형태로 박리된 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 가교 과정에서의 높은 열과 압력으로 인해 일부 유기화제가 빠져나감으로써 층간 거리가 감소된 DA-MMT도 존재하였다. 이는 TEM 결과에서도 확인할 수 있었다. 가교도의 경우 NR/Cloisite 15A 컴파운드가 가장 높은 값을 나타내었다. 하지만 가황 특성에서 동일 함량의 충전제가 첨가된 고무의 가황 특성을 비교하면, NR/DA-MMT 컴파운드가 가장 높은 ODR 토크 값을 나타내었고, 또한 가장 높은 인장 강도, 모듈러스 및 인열 강도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 기계적 물성 증가는 가교도의 증가 효과보다 나노 크기로 분산된 DA-MMT의 우수한 보강 효과 때문이다. 또한 혼합 방법을 달리한 NR/DA-MMT 나노 복합재료(컴파운딩법) 대비 NR/DA-MMT 나노 복합재료(라텍스법)가 클레이의 박리정도 및 분산도의 차이로 인해 높은 모듈러스, 인장강도 및 인열강도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT** : In this study, modified DA-MMT filled NR/DA-MMT nanocomposites were manufactured by a latex method and a compounding method. Cure characteristics and mechanical properties of the Cloisite 15A, carbon black, Na-MMT filled NR compounds and the DA-MMT filled NR compound by a latex method were also evaluated. The filler content of all compounds was 10phr except the carbon black filled compound. Degree of intercalation and dispersion was characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). According to the XRD diffraction pattern and TEM analysis,

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

extensive intercalation and homogeneous dispersion of the clay were obtained after the two-roll milling. Although the layer distance was increased, some parts of DA-MMT showed the layer distance of Na-MMT after vulcanization. DA-MMT filled NR compounds showed the highest ODR torques, tensile strength, modulus, and tear energy. The NR/DA-MMT nanocomposite (by a latex method) compared with a NR/DA-MMT nanocomposite (by a compounding method) was found that the improvement of the mechanical properties was mainly due to the degree of dispersion of the clay.

*Keywords* : organoclay, NR latex, nanocomposites, reinforcing effect

## I. 서 론

고분자 나노 복합재료는 유기물인 고분자에 무기 충전제가 나노 크기로 분산 혼합된 복합재료를 말한다. 이때 나노 크기로 분산된 무기충전제의 형상은 입자형, 섬유형, 혹은 판상형 등으로 나눌 수 있다. 고분자 나노 복합재료에 관한 연구나 상업화에서 높은 aspect ratio를 갖는 층상 실리케이트 구조의 점토광물(clay)이 주로 사용되고 있는데, 이러한 클레이는 층상 구조를 이루고 있으므로, 각각의 층으로 박리되면 한 층의 두께가 1 nm, 길이가 100~1000 nm로써 형상계수 값이 100 이상인 판상 구조로 매우 큰 비표면적과 배향(orientation)을 가진다. 이러한 특성으로 인하여 내용제성의 향상, 가스차단성의 향상, 인장강도의 향상 및 인열강도의 향상 등을 나타낼 수 있으며 이에 관한 연구들은 현재 다양한 고분자를 대상으로 이루어지고 있다.<sup>1-6</sup> 이를 두께가 나노 크기인 시트상의 기본 단위(판상 실리케이트)로 박리(exfoliation)하여 균일하게 고분자 수지에 분산시키는 것이 핵심 기술이다. 이상적인 고분자/클레이 나노 복합재료는 고분자 기질 내에 클레이의 실리케이트 층이 완전히 박리되어 단일층으로 분산되어 있는 박리형(exfoliated structure)이다. 하지만, 실리케이트 층 사이에 고분자가 단순히 삽입 침투되어 있는 삽입형(intercalated structure)도 나노 복합재료의 한 형태로 언급된다.

고무는 단일성분으로 충분한 물성을 나타내지 못하여 카본블랙이나 실리카 등의 보강제를 첨가하여 사용되고 있다. 고무 배합물에서 보강제의 보강 정도는 여러 가지 요인에 의존하지만 이 중 보강제와 고무 사이의 상호작용에 관한 연구는 지속

적으로 이루어져 왔다. 고무의 보강제로 사용되는 카본블랙은 평균 입자경이 20~30 nm이며, 실리카는 약 25 nm로써 나노 크기이나 응집체로 존재한다.

몬모릴로나이트(Montmorillonite; MMT)는 친수성을 나타내어 소수성을 나타내는 고분자 내에 분산시킬 경우 MMT가 뭉쳐진 복합체를 형성하게 된다.<sup>7</sup> 고분자 나노 복합체에서는 MMT의 층 사이에 존재하는 양이온을 적절한 유기염으로 이온교환 시켜 MMT의 층 사이에 유기 사슬을 삽입한 organo-MMT를 사용하게 된다. 이러한 organo-MMT를 사용할 경우 고분자 기질과의 상용성이 개선될 뿐만 아니라 층간 간격이 증가되고, 실리케이트 층 사이로 고분자 사슬이 끼어들 수 있어 분산효과를 향상시킬 수 있다. 이러한 층상 구조를 가지는 MMT의 분산은 크게 세 가지 상태로 구분할 수 있다. 먼저, 고분자 사슬이 MMT 집합체의 외부에 접촉하고 있는 상태, 단일 고분자 층이 MMT 층 내에 삽입되어 있는 상태, MMT 집합체의 각 층이 고분자 연속상 내에서 판상으로 완전히 박리된 상태이다.

클레이를 이용하여 고무계 나노 복합재를 제조하는 방법으로는 지금까지 용액법,<sup>8</sup> 중합법,<sup>9</sup> 컵과 운딩법,<sup>10</sup> 라텍스법<sup>11</sup> 등이 주로 이용되어 왔으며, 라텍스법을 제외한 이들 방법들은 저분자량의 유기화제를 실리케이트 층상 구조에 삽입시킨 유기화 클레이를 사용하고 있다. 용액법은 유기화된 클레이를 고분자 용액과 혼합한 후 유기용매를 증발시켜 최종 제품을 얻는 방법으로 용액상태에서 고분자를 클레이 층 사이로 삽입시키기 어렵고, 용매 제거 과정이 포함되어 있어 산업적인 면에서는 그다지 좋은 방법이 아니다. 그리고 클레이 내부에

들어있는 다량의 유기화제로 인해 물성 저하를 나타내기도 한다. In-situ 중합법은 유기화된 클레이의 실리케이트 층 사이에 단량체를 삽입시킨 다음, 이를 중합시키는 방법이다. 이 방법은 단량체가 클레이 층 사이에 침투하는 경우에는 중합하는 동안 비교적 쉽게 박리가 일어나 나노 크기로 층상 실리케이트의 분산이 가능한 장점이 있지만 사용 가능한 단량체가 한정되고 제조공정이 다소 복잡한 단점이 있다. 컴파운드법, 즉 용융 혼합법은 유기화 클레이를 높은 전단력이 가해질 수 있는 혼합기를 이용하여 직접 용융상태의 고분자 수지에 혼합하는 것으로 기존의 고분자 컴파운드 제조법과 동일하고 용매를 사용하지 않아 환경 친화적인 제조방법이라는 면에서 가장 바람직하지만 고점도의 용융 상태인 고분자를 클레이 층 사이에 삽입시키는 것이 매우 어렵다는 단점을 지니고 있다. 반면 라텍스법은 수용액상인 고무 라텍스와 현탁 상태의 MMT를 혼합한 후 강하게 교반시키고, 묽은 염산 용액을 사용하여 순간적으로 응고시켜 나노 복합체를 제조하는 방법이다. 이 방법은, 라텍스 상태로 공급되는 고무를 바로 이용할 수 있는 장점이 있으며, 제조 방법이 간단하고 수용액상에 MMT를 고르게 분산시키기 때문에 분산효과를 극대화 할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 컴파운드법과 라텍스법을 이용하여 MMT를 dodecylamine으로 유기화시킨 DA-MMT로 보강된 천연고무/DA-MMT 나노 복합재료를 제조하고, 이들의 물성에 대하여 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

본 실험에서는 NR 라텍스 (Vietnam DAUCIENG Rubber Co., solid content 61 wt%)를 사용하였으며 카본블랙은 ISAF(N220), organoclay는 Southern Clay Product사의 Cloisite 15A, Na-MMT는 일본 Kunimine사의 KUNIPIA-F (양이온 교환능력: 98 mequiv./100g, KUNIPIA-F)를 각각 사용하였다. 유기화제는 98% dodecylamine을 사용하였다. 클레이의 양이온 교환능 (Cation Exchange Capacity (CEC) value)이 100

mequiv./100g인 경우, 유기화제의 알킬기의 탄소 수 12까지는 층간 거리가 증가하지만, 탄소 수 13이상이 되면 층간 거리의 증가 폭이 아주 미미하기 때문에 유기화제로 알킬기의 탄소 수 12인 dodecylamine을 사용하였다.<sup>12</sup>

산화아연 (ZnO), 스테아린산, 오일, 황 등은 일반 고무용을 사용하였으며, 촉진제로는 dibenzothiazyl disulfide (DM), tetramethyl thiuram monosulfide (TS)를 사용하였다.

## II. 시편제조

### 1. 클레이의 유기화

Na-MMT (Na<sup>+</sup>-montmorillonite) 10 g을 80 °C, 500 ml 증류수에 6시간 교반시켰다. 그리고 dodecylamine 2.8 g과 HCl 2.0 ml을 80 °C, 200 ml의 증류수에 섞고 3시간 교반시킨 후, 팽윤된 Na-MMT 현탁액 500 ml에 섞은 뒤 12시간동안 강하게 교반시켰다. 교반 후 염소 이온의 제거를 위해 2~3회 물로 세척하였다.

### 2. 라텍스 응고

NR 라텍스 167 g에 DA-MMT 현탁액 200 ml을 넣은 뒤, 60 °C에서 400 rpm으로 3시간 동안 교반시킨 후, 증류수 400 ml에 HCl용액 20 ml를 혼합한 용액을 넣고 응고시켰다. 이는 원래 라텍스 콜로이드 입자에 붙어 있는 유화제 (sodium p-dodecylbenzene sulfonate)가 염의 성격을 띄고 있는데, HCl이 첨가 되었을 때, 유화제의 Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>이 반응하여 NaCl 염을 형성하고 나머지 RSO<sub>3</sub>H가 산이 되어서 라텍스 콜로이드 입자에서 떨어져 나간다. 이에 유화제를 잃은 라텍스 콜로이드 입자들은 서로 뭉쳐져 응고하게 된다. 응고된 NR 라텍스/DA-MMT를 pH 값이 약 7이 될 때까지 세척하고, 오븐에서 70 °C, 24시간 건조시켰다.

### 3. 천연고무 나노 복합재료 제조

응고된 NR/DA-MMT 컴파운드를 two-roll mill (roll speed ratio; 1:1.4) 에서 충전제 외에 1차 첨가제인 산화아연(ZnO), 윤활제로 stearic acid (S/A),

산화방지제로 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol (BHT) 및 paraffine oil 순으로 첨가하였다.

2차 첨가제로는 가교제인 황, benzothiazole계 촉진제 dibenzothiazyl disulfide (MBTS)와 thiuram계 촉진제로 tetramethylthiuram monosulfide (TMTM)를 첨가하여 마스터 배치와 함께 혼합하였다.

제조된 배합물은 유압 프레스를 이용하여 160°C에서 적정 가황 시간(t90) 동안 가압하여 가황물을 제조하였다.

### III. 시험 방법

#### 1. 가황 특성 측정

Two-roll mill에서 제조된 고무 배합물을 curemeter (MYUNG-JI Tech, Model; ODR 2000)에서 진동 각도 1°, 온도 160 °C 에서 미가황 고무 시편의 토크 값을 30분간 측정하여 적정 가황 시간(t90)을 결정하였다.

#### 2. DA-MMT의 박리 정도 측정

실험에 사용된 클레이의 삽입 정도 및 박리 정도의 측정은 X-Ray Diffractometer (Philips사, Model; XRERT-PRO)를 사용하였으며, 실온에서 1°/min의 속도로 2θ의 범위를 1.5°부터 10°까지 측정하였다.

#### 3. 열적 특성 측정

실험에 사용된 클레이 및 여러 컴파운드의 열적 특성 측정은 Thermogravimetric Analyzer (Perkin Elmer, Model: TGA 7)을 사용하였으며, 공기 분위기에서, 10 °C/min로 50-900 °C 까지 측정하였다.

#### 4. 가교 밀도 측정

가교밀도의 측정은 인장실험 데이터를 이용한 Mooney-Rivlin 식이나 팽윤실험 데이터를 이용한 Flory-Rehner 식에 의해 정량적으로 계산할 수 있다. 카본 블랙이 필러로 투입된 경우의 가교밀도를 측정할 수 있는 Flory-Rehner 식을 사용하였다.<sup>13</sup>

$$\nu = -[\ln(1-V_1) + V_1 + XV_1^2] / 2\rho_r V_0 (V_1^{1/3} - V_1/2) \quad (1)$$

$\nu$  = Crosslink density (mol/g),

$V_1$  = the volume fraction of rubber,

$V_0$  = the molar volume of solvent,

$\rho_r$  = the density of the rubber sample (g/ml),

$X$  = the polymer-solvent interaction parameter

(toluene: 0.39, n-heptane: 0.46)

팽윤된 시편에서 가교된 고무의 부피 분율은 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$V_1 = [(W_D - W_f) / \rho_r] / [(W_D - W_f) / \rho_r + (W_s - W_D) / \rho_s] \quad (2)$$

$W_D$  = 팽윤 후 건조된 시편의 질량 (g),

$W_f$  = 시편에서의 필러의 질량 (g)

$W_s$  = 팽윤된 시편의 질량 (g),

$\rho_s$  = 용매의 밀도

(toluene: 0.87 g/cm<sup>3</sup>, n-heptane: 0.71 g/cm<sup>3</sup>)

시편을 정사각형으로 1 g 정도 평량하여 마개 달린 유리관에 넣고 toluene과 n-heptane을 15 ml 가한 후 실온(30°C)에서 24시간 방치한 뒤 팽윤된 시편의 무게( $W_s$ )를 측정하고 acetone으로 세척한 후 다시 실온에서 건조시킨 다음 무게( $W_D$ )를 측정하고, Flory-Rehner 식을 이용하여 가교밀도를 구하였다.

#### 5. 모듈러스 및 인장시험

인장 실험은 UTM (Universal Testing Machine, Instron 4485, USA)을 이용하여 500 mm/min의 속도에서 실시하였으며, 이로부터 100%와 300% 모듈러스 ( $E_{100}$ ,  $E_{300}$ ), 파단 시 인장강도( $\sigma_b$ ) 및 파단 신율( $\epsilon_b$ )을 얻었다.

#### 6. 인열강도 측정

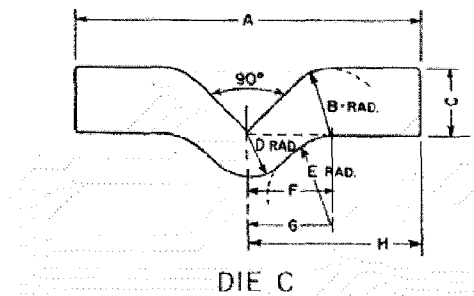
ASTM D624의 die C에 의해 Figure 1과 같이 제조된 시편을 UTM을 이용하여 500 mm/min의 속도로 max load(F) 값을 측정 한 후, 시편의 두께(d)로 나눈 값을 인열에너지  $G_T$ 로 구하였다.

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

$$G_T = F/d$$

**Table 1. Experimental Formulations (Amount ; phr).**

Base Rubber	NR latex					
Method	Compounding method			Latex method		
Filler	C/B	C/B	Organo-clay	DA-MMT	Na-MMT	DA-MMT
		10	40	10	10	10
ZnO	4					
S/A	1					
BHT	1					
Oil	5					
Sulfur	2					
DM	1.5					
TS	0.15					



**Figure 1.** Geometry of specimens for die C tear test.

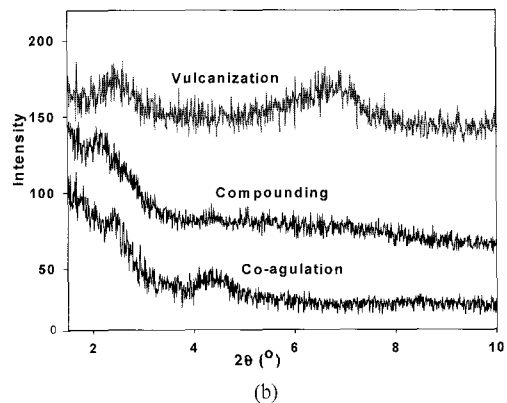
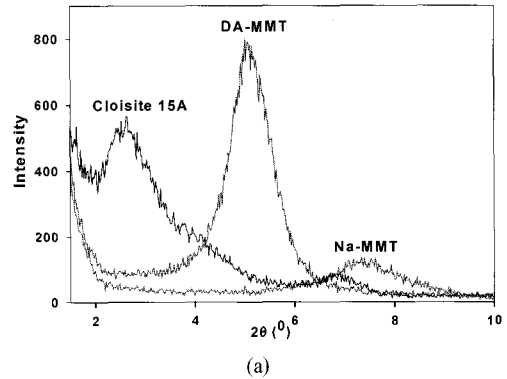
7. 모폴로지

클레이의 기질내에서의 분산 및 박리 상태를 살펴보기 위하여 샘플을 70 nm 두께까지 액체 질소 분위기에서 microtoming한 후 TEM (Transmission Electron Microscope: Philips사; Model CM 200) 분석을 실시하였다. 이 때 120 kV의 가속전압과 액체질소를 사용하여 열화를 방지하면서 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. XRD 패턴과 TEM 모폴로지

Figure 2(a)는 Na-MMT, DA-MMT, Cloisite 15A의 X-ray 회절 패턴을 나타내었다. Na-MMT는  $2\theta = 7.2^\circ$ 에서 회절 피크가 나타났으며, 따라서 층간



**Figure 2.** XRD patterns for fillers types (a) and according to processing stages (b).

거리는 12.3 Å이었다. Na-MMT를 유기화한 DA-MMT의 경우, 회절 피크는  $2\theta = 5.1^\circ$ 로써, 층간거리는 17 Å이다. 이는 dodecylammonium 이온이 Na-MMT 층 사이로 들어가 삽입된 구조를 형성하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 이 삽입된 알킬 사슬은 클레이의 친수성을 감소시켜, 고무와 클레이의 상용성을 증가시킨다. Cloisite 15A의 경우, 두 개의 피크를 보이는데, 첫 번째 큰 피크는 Na-MMT 사이로 삽입된 long alkyl (dimethyldihydrogenatetallow) ammonium 이온으로 인한 것이고, 두 번째 작은 피크는 alkyl ammonium 이온으로 유기화되지 못한 일부 Na-MMT 때문인 것으로 판단된다.

Figure 2(b)에 공정에 따른 박리 정도를 평가하기 위한 XRD 패턴을 나타내었다. 응고 공정 후, DA-MMT 회절 피크는  $2\theta = 5.1^\circ$  (17 Å) 에서  $2\theta$

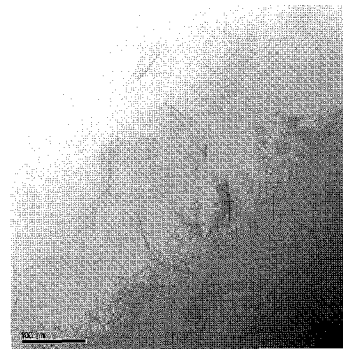
$\approx 4.1^\circ$  (21 Å)로 이동하여 층간 거리가 조금 증가한 상태를 나타냈으며, 일부분에서  $2\theta = 2.5^\circ$  (35 Å)로 관찰되기도 하였다. 그리고 two-roll 컴파운딩 작업 후, DA-MMT의 회절 피크는  $2\theta = 2.1^\circ$  (42 Å)으로 층간 거리가 상당히 증가하였으며, DA-MMT의 일부분은 박리되었을 것으로 추정된다. 이것은 높은 기계적 전단응력에 의한 것으로 판단된다. 가교 후 공정에서 DA-MMT의 회절 피크는  $2\theta = 2.3^\circ$ 와  $7.1^\circ$  (38 Å와 12.5 Å)로써 두 개의 피크를 나타내었는데, 이는 가교 시 높은 압력과 열로 인해 일부 클레이의 silicate layers 사이에 존재하는 유기 화제가 빠져나감으로 인해 층간 거리가 좁아진 것으로 보이며, 이러한 현상은 Fomes 등에 의해 보고된 바 있다.<sup>14</sup>

Figure 3에 DA-MMT와 NR/DA-MMT 나노 복합재료의 TEM micrographs를 나타내었다. Figure 3(a)의 DA-MMT 경우, 전체 silicates 층의 두께는 약 23 nm이고, 13~14층으로 이루어져 있으며, 층간 거리는 18~19 Å이다. 이는 DA-MMT의 XRD 회절 피크의 결과(17 Å)와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. Figure 3(b)의 NR/DA-MMT 나노 복합재료에서는 DA-MMT의 전체 silicates layer가 13~14층에서 2~3층의 silicates의 형태로 고무 기질에 박리된 것을 확인할 수 있었다. TEM micrographs에서 계산된 DA-MMT의 층간 거리는 약 40 Å으로, 이는 가교 후 XRD 회절 피크에서의 층간 거리 ( $2\theta = 2.3^\circ$ , 38 Å)와도 잘 일치함을 알 수 있다. 한편 Figure 3(c)의 컴파운딩법에 의해 제조된 NR/DA-MMT 나노 복합재료와 라텍스법에 의해 제조된 NR/DA-MMT 나노 복합재료의 TEM micrographs 비교 시, NR/DA-MMT 나노 복합재료(라텍스법)에서는 DA-MMT가 2~3층의 silicates의 형태로 고무 기질에 박리 되었지만, NR/DA-MMT 나노 복합재료(컴파운딩법)에서는 DA-MMT의 뭉침 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

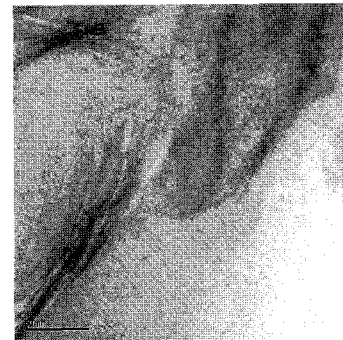
Figure 4에 공정에 따른 DA-MMT의 층간 거리 변화를 그림으로 나타내었다. 먼저 유기화를 하기 전 본래 Na-MMT의 전체 silicates layer 다발 두께는 17 nm로써, 13~14 층으로 이루어졌으며, 층간



(a)



(b)



(c)

**Figure 3.** TEM images of DA-MMT (a), a NR/DA-MMT nanocomposite by a latex method (b), and a NR/DA-MMT nanocomposite by a compounding method (c).

거리는 12 Å이다. 이것을 dodecylamine으로 유기화한 DA-MMT는 유기화제로 인해 층간 거리가 17 Å으로 증가하였으며, NR 라텍스와 교반 후에는 층간 거리가 21 Å으로 또한 약간 증가하였다. 이

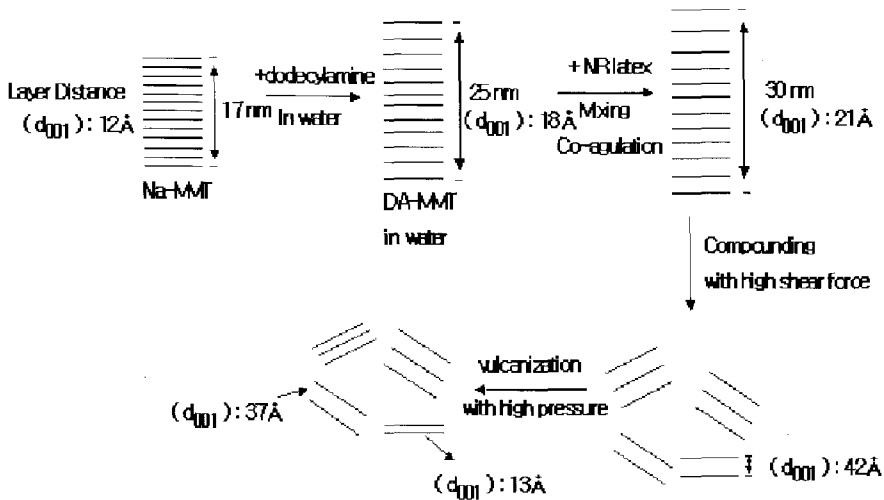


Figure 4. The schematic diagram for the changes in gallery distance of DA-MMT during the processes.

는 교반기의 기계적 응력과 라텍스 콜로이드 입자들과의 충격으로 인한 것으로 판단된다. 컴파운딩 작업 후의 공정에서 강한 전단응력을 받은 DA-MMT는 silicates layer 다발이 붕괴되면서, 다수의 2~3층의 silicates layer로 박리 되었으며, 층간 거리는 응고한 후보보다 20 Å 정도 더 증가한 42 Å 이었다. 가교 시 높은 열과 압력으로 인해 일부 유기화제가 DA-MMT로 부터 빠져나감으로써, Na-MMT의 층간 거리인 12~13 Å을 나타내기도 하였다.

2. 천연고무 나노 복합재료의 가교특성

ODR로 측정된 각 고무 컴파운드의 가황 곡선을 Figure 5에 나타내었다. 먼저 충전제의 변화에 따른 스코치 시간은 Cloisite 15A < carbon black 40 phr ≈ DA-MMT (latex method) < DA-MMT (compounding method) < carbon black 10 phr < Na-MMT < non-filler의 순서로 증가하였다. 먼저, 충전제가 투입되지 않은 NR에 비해 카본블랙으로 충전된 배합고무의 경우 스코치 시간과 최적 가황 시간이 빨라짐을 알 수 있다. 이는 고무의 가공과 가황 공정 동안 충전제 표면에서 고분자 사슬과 반응하여 그래프트를 형성할 수 있는 퀴논기의 영향이 큰 것으로 알려져 있다. Cloisite 15A와 DA-MMT로 보강된 배합 고무의 경우 가황 반응 시간이 단축되

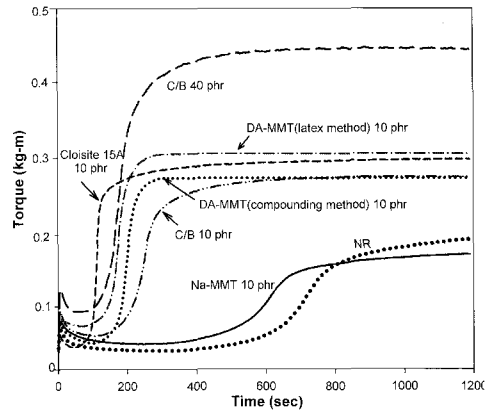


Figure 5. Cure characteristics of various compounds.

는 것을 알 수 있다. 이는 클레이의 유기화제에 존재하는 아민 그룹이 가황을 촉진하는 것으로 보인다. Cloisite 15A로 보강된 배합 고무의 경우, DA-MMT로 보강된 배합 고무보다 빠른 가황 반응 시간을 나타내는 것은, Cloisite 15A에 포함된 다량의 4급 암모늄 염이 황의 개환 속도를 촉진하기 때문이라 판단된다. 카본블랙 10 phr 또는 Na-MMT로 충전된 배합 고무와 DA-MMT로 충전된 배합 고무의 ODR 곡선을 비교할 때, DA-MMT로 충전된 배합 고무의 최적 가황 시간 및 스코치 시간이 빠름을 알 수 있다. 이는 클레이 층에 있는

유기 암모늄 양이온에 의한 가교 촉진효과<sup>15</sup> 및 두께 (0.15~1 nm)에 비해 넓은 면적 (200x300 nm)을 가지는 클레이 판상의 독특한 형태로 인한 높은 열 전달 특성에 따른 것으로 판단된다. 한편, 최대 토크 값의 비교 시, 컴파운딩 법으로 제조한 NR/DA-MMT 컴파운드의 최대 토크 값은 0.26 (kg-m)인 반면, 라텍스 법으로 제조한 NR/DA-MMT 컴파운드의 최대 토크 값은 0.30 (kg-m)이다. 이는 컴파운딩 법보다 라텍스 법으로 제조할 경우, 에멀전 상태에서 DA-MMT의 분산이 잘 이루어졌고, 이후 컴파운딩 공정에서 DA-MMT의 박리가 양호하게 이루어진 결과로 판단된다. 라텍스 법으로 제조한 NR/DA-MMT 컴파운드의 최대 토크 값 0.30 (kg-m)과 NR/Cloisite 15A 컴파운드의 최대 토크 값 0.29 (kg-m)을 비교하면, NR/DA-MMT 컴파운드가 다소 높은 값을 나타내는데, 이는 기질에서 DA-MMT의 분산이 잘 이루어졌을 뿐 아니라, Cloisite 15A에서 나타나는 약간의 뭉침 현상이 대체로 일어 나지 않기 때문인 것으로 보인다.

### 3. 가교 밀도

Table 2에 각 컴파운드의 가교도를 측정된 결과를 나타내었다. 투입된 충전재의 양은 10 phr이고, DA-MMT에 함유된 dodecylamine의 양은 2.4 phr

(2.4 g)이다.

먼저, NR/Dodecylammonium chloride 컴파운드와 NR/Dodecylamine 컴파운드의 가교도를 비교해보면, (DA-MMT에 함유된 dodecylamine과 동일 함량인 2.4 g 투입), 거의 유사한 값을 나타내었고, 같은 함량의 dodecylamine을 가진 DA-MMT로 충전된 NR/DA-MMT 컴파운드 (라텍스법)와 NR/DA-MMT 컴파운드 (컴파운딩법)는 높은 가교도를 나타내었다. 이는 필러에 의한 가교도의 상승으로 판단된다. NR/DA-MMT 컴파운드 (라텍스법)가 NR/DA-MMT 컴파운드 (컴파운딩법)보다 가교도에서 높은 값을 나타내었다. 이는 가교시 컴파운딩법에서 나타나는 약간의 DA-MMT 뭉침 현상으로 인한 가교 방해요소가 라텍스법에 의한 NR/DA-MMT 컴파운드에는 없을 뿐 아니라, 라텍스 상태에서의 DA-MMT의 우수한 분산성으로 인해 라텍스 법으로 제조된 NR/DA-MMT 컴파운드의 가교도가 약간 높은 것으로 판단된다. 이러한 결과는 ODR에서의 최대 토크 값 측정 결과와도 잘 일치한다. NR/Cloisite 15A 컴파운드와 컴파운딩 법으로 제조된 NR/DA-MMT 컴파운드의 비교 시, NR/Cloisite 15A 컴파운드의 가교도가 높은 것을 나타내는데, 이는 Cloisite 15A에 포함된 4급 암모늄 염으로 인한 가교도의 증가로 보인다. 하지만 라텍스 법으로 제조된

**Table 2. Crosslink Density of Various Compounds.**

Compounds	$V_1$		$\nu$ (mol/g)	
	Toluene	n-Heptane	Toluene	n-Heptane
NR	0.213	0.224	$9.82 \times 10^{-5}$	$9.21 \times 10^{-5}$
NR/Na MMT	0.198	0.174	$6.72 \times 10^{-5}$	$5.13 \times 10^{-5}$
NR/Cloisite 15A	0.298	0.371	$19.4 \times 10^{-5}$	$21.1 \times 10^{-5}$
NR/DA MMT(latex method)	0.295	0.366	$18.6 \times 10^{-5}$	$19.7 \times 10^{-5}$
NR/carbon black(10phr)	0.246	0.307	$15.5 \times 10^{-5}$	$11.8 \times 10^{-5}$
NR/carbon black(40phr)	0.271	0.340	$16.9 \times 10^{-5}$	$15.7 \times 10^{-5}$
NR/DA MMT(compounding method)	0.285	0.352	$17.9 \times 10^{-5}$	$18.9 \times 10^{-5}$
NR/Dodecylammonium chloride	0.265	0.252	$12.5 \times 10^{-5}$	$13.2 \times 10^{-5}$
NR/Dodecylamine	0.261	0.301	$12.1 \times 10^{-5}$	$15.5 \times 10^{-5}$

$V_1$  = the volume fraction of rubber,  $\nu$  = crosslink density (mol/g)



NR/DA-MMT 컴파운드와의 가교도 비교에서 NR/Cloisite 15A 컴파운드의 가교도가 다소 높은 값을 나타내지만 ODR의 최대 토크 값 비교에서는 NR/DA-MMT 컴파운드가 높은 값을 나타냈다. 이는 DA-MMT의 고무 기질에서의 우수한 분산성과 강화 효과에 기인하는 것으로 판단된다. 충전제를 사용하지 않은 NR 컴파운드와 dodecylamine이 첨가된 NR 컴파운드와 비교 시, NR/dodecylamine 컴파운드의 가교도가 높은 것을 알 수 있는데, 이는 이진 그룹의 영향으로 인한 가교도의 증가로 판단된다. Na-MMT로 충전된 NR/Na-MMT 컴파운드의 가교밀도가 가장 낮게 나타났는데, 이는 친유성인 고무와 친수성인 Na-MMT 사이의 낮은 상용성으로 인해 혼합 시 Na-MMT가 응집구조를 형성하고 또한 이렇게 형성된 응집체 구조 속으로 촉진제가 흡수되어 가황 반응에 참여하지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 충전제 및 복합체의 열안정성

Figure 6(a)에 Na-MMT, Cloisite 15A, DA-MMT, 카본블랙 그리고 충전제를 함유되지 않은 NR 컴파운드의 열분해 곡선을 나타내었다. Na-MMT의 TGA 곡선은 40~140 °C의 온도 범위에서 2.6 wt% 그리고 550~900 °C 범위에서 8.0 wt%의 중량 감소가 나타났다. 첫번째 중량 감소는 벤토나이트 층간에 존재하는 양이온에 흡착된 물분자가 탈착되어 증발하기 때문에 나타나며, 두번째 중량감소는 알루미늄나 팔면체 시트 또는 실리카 사면체 시트로 구성된 결정 격자가 분리되면서 결정수가 빠져 나오기 때문이다. 반면, Cloisite 15A나 DA-MMT 같은 경우, 250~500 °C 부근에서 유기화제의 열분해가 시작되어 중량 감소가 크게 일어난 후 지속적인 중량 감소가 나타나는데 이는 결정 격자의 붕괴로 인한 결정수의 제거 뿐만 아니라, 유기화제 열분해 잔류물인 탄화수소 성분들이 고온에서 산화되기 때문이다.<sup>16</sup> Cloisite 15A나 DA-MMT의 경우 물의 탈착 영역에서 열중량 감소량이 Na-MMT에 비해 훨씬 적은 이유는 유기화 처리에 의해서 벤토나이트 층간이 친유성으로 바뀌었기 때문이다. 한편, Cloisite 15A는 DA-MMT보다 열분해가 빨리

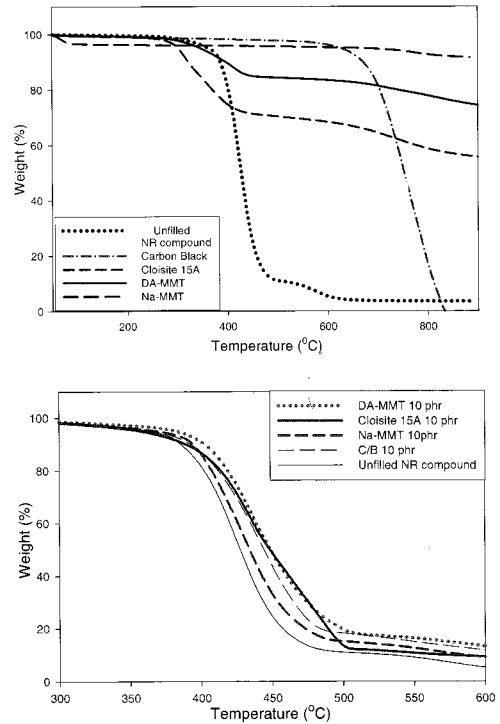


Figure 6. TGA thermograms of unfilled NR compound and various fillers (a) and nanocomposites (b)

진행하는 것을 알 수 있으며, 카본 블랙의 경우 가장 늦게 열분해가 진행되었다. 이는 Cloisite 15A에 적용된 많은 유기화제, 즉 (dimethyl dihydrogenatetallow) ammonium 이온으로 인해 분해가 빠르게 진행되기 때문이다. Figure 6(b)에 각 컴파운드의 열분해 곡선을 나타내었다. Na-MMT에서 가장 빨리 열분해가 이루어졌는데, 이는 친수성을 띄는 Na-MMT와 소수성을 띄는 고무와의 낮은 상용성으로 Na-MMT의 낮은 분산 및 박리 정도에 기인하는 것으로 보인다. 그리고 카본 블랙보다 DA-MMT나 Cloisite 15A 같은 경우, 약간 높은 온도에서 열분해가 이루어지는 것을 볼 수 있는데, 이는 판상 형태의 클레이가 작고 고르게 분산되어 산소의 확산을 방해함으로써 열산화 반응을 억제하기 때문이라 판단된다.

5. 기계적 강도

라텍스 법으로 제조한 NR/DA-MMT 컴파운드의

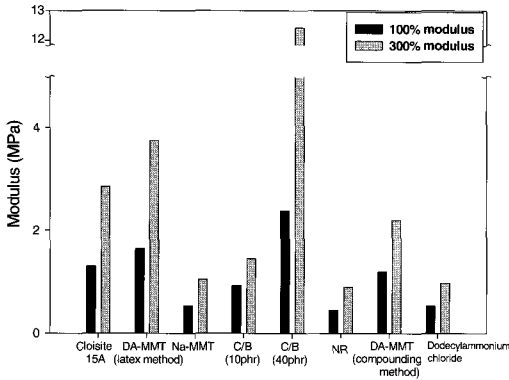


Figure 7. (100% and 300%) modulus of various nano-composites.

인장 탄성율 (100%, 300%), 인장강도, 파단신율, 인열에너지를 측정하였다.

Figure 7에 배합표에 따른 컴파운드의 탄성율 (100%, 300%)를 나타내었다. (100%, 300%) 탄성율은 카본블랙 40 phr > DA-MMT (라텍스 법) > Cloisite 15A > DA-MMT (컴파운딩 법) > 카본블랙 10 phr > Na-MMT > Dodecylammonium chloride ≈ non-filler의 순서로 ODR에서의 최대 토크 값의 결과와 일치하였다. ODR에서 가장 큰 최대 토크 값을 보였던 카본블랙 40 phr의 경우는 탄성율 (100%, 300%)에서도 가장 높은 값을 나타내었다. 그리고 동일 함량의 충전제 비교 시, NR/DA-MMT 컴파운드 (라텍스 법)의 경우가 가장 높은 탄성율 (100%, 300%) 값을 나타내었다. 이는 DA-MMT의 박리 및 삽입 정도가 잘 이루어졌고, 고무 기질에서의 우수한 분산성에 따른 것으로 판단된다.

Figure 8에 충전제의 종류 및 혼합 방법에 따른 인장 강도 및 인열 강도를 나타내었다. 먼저, 라텍스법으로 제조한 NR/Na-MMT 컴파운드가 가장 낮은 인장 강도를 나타내었으며, 이는 클레이와 매트릭스 사이에 낮은 상용성과 뭉침 현상에 따른 것으로 판단된다. NR 컴파운드 (non-filler) 대비 NR/Dodecylammonium chloride (non-filler) 컴파운드가 파단 시 인장강도가 다소 높음을 알 수 있다. 이는 NR 컴파운드 (non-filler) 보다 다소 높은 가교도에 따른 것으로 판단된다. 혼합 방법을 달리한 경우, NR/DA-MMT 컴파운드 (컴파운딩법) 대비 DA-

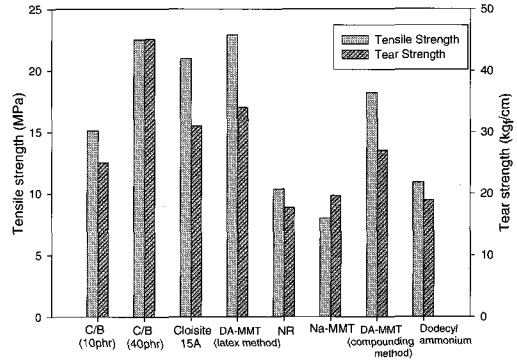


Figure 8. Tensile strength and tear strength of various compounds.

MMT/NR 컴파운드 (라텍스법)가 파단 시 인장강도가 높았으며, 이는 라텍스 상태에서 클레이의 분산이 잘 이루어졌으며, 고무기질에서의 높은 상용성 및 우수한 분산도에 따른 것으로 판단된다. 컴파운딩법을 이용한 Cloisite 15A를 충전한 컴파운드의 경우 비교적 높은 모듈러스 및 파단시 인장강도 값을 나타내는 것은 박리된 클레이가 가지는 독특한 비등방성 구조 및 삽입 상태의 클레이들이 폐색 고무와 같이 작용하기 때문인 것으로 판단되어진다.<sup>17</sup> Cloisite 15A를 충전한 컴파운드가 DA-MMT를 충전한 컴파운드보다 높은 가교도를 나타내었음에도 불구하고, 파단 시 인장강도가 낮은 것은 가교도 보다 충전제의 높은 분산도와 강화 효과에 기인하는 것으로 판단된다. 파단 시 인장강도에서 카본 블랙 40 phr을 충전한 컴파운드와 DA-MMT로 충전한 컴파운드는 비슷한 물성을 나타내었는데, 이는 DA-MMT가 C/B보다 aspect ratio가 현저하게 크기 때문인 것으로 판단된다. 또한 클레이의 박리 및 삽입 정도가 잘 이루어졌고, 고무 기질에서의 우수한 분산도에 따른 것으로 판단된다. 따라서 DA-MMT를 라텍스법으로 제조한 NR/DA-MMT 컴파운드가 가장 높은 인장강도를 나타낼 수 있다. Hydrodynamic 보강은 충전제 부피 분율 및 형상 계수의 함수로써 충전제의 표면적, 표면 에너지, 및 aggregate 구조에 영향을 받는다.<sup>18</sup> 형상 계수는 충전제의 가장 긴 치수와 가장 짧은 치수와의 비로써, 광범위하게 박리된 클레이의 경우 100 이상의 아주 큰 형상 계수 값을 가지며 광

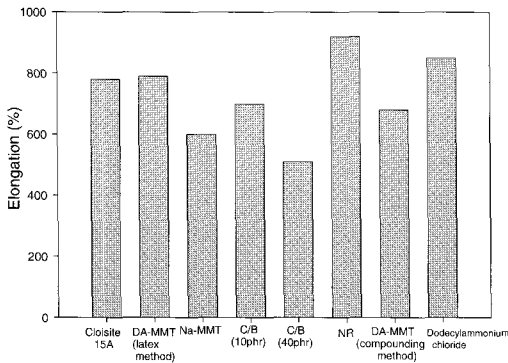
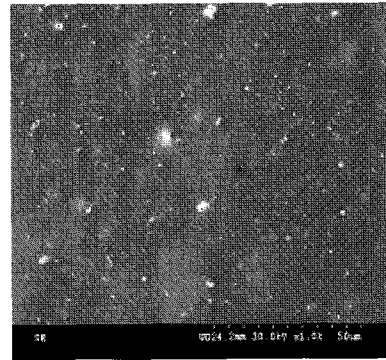


Figure 9. Elongation at break of the experimental compounds.

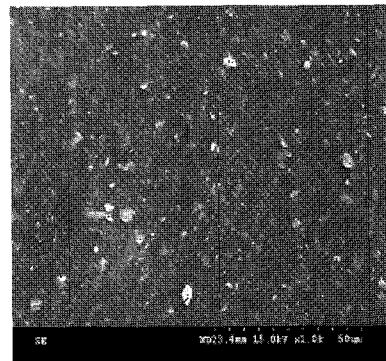
범위하게 박리된 클레이의 인장방향으로의 배열 또한 높은 인장강도를 유발하는 이유라 할 수 있다. 높은 삼입 및 박리 정도를 나타내고 있는 DA-MMT는 큰 비등방성을 지니므로 보강효과가 극대화된 경우라고 할 수 있다. 라텍스법으로 제조한 NR/DA-MMT 컴파운드는 동일한 충전제를 사용하여 컴파운딩법으로 제조한 NR/DA-MMT 컴파운드 보다 높은 인열강도를 나타내었다. 이는 친수성 클레이와 친유성 고무 분자사슬과의 결합력이 약하여 크랙 끝에서의 응력 집중이 완화되며, 높은 분산도로 인한 보강력의 향상이 높은 인열 저항성을 나타내는 이유라 할 수 있다. Figure 9에서, 제조 방법을 달리한 NR/DA-MMT 컴파운드 (컴파운딩법)와 NR/DA-MMT 컴파운드 (라텍스법)의 연신율을 비교해 보면, 컴파운딩법으로 제조한 컴파운드가 낮은 충전제 비표면적과 분산도로 인해 낮은 파단 신율을 나타내는 것으로 판단된다. DA-MMT 나 Cloisite 15A로 충전된 나노 복합체는 비교적 높은 파단 신율을 나타내고 있는데 이는 클레이의 층 사이에 도입된 유기화제 사슬들이 혼합 과정에서 빠져 나와 가소제 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.

### 6. SEM 모폴로지

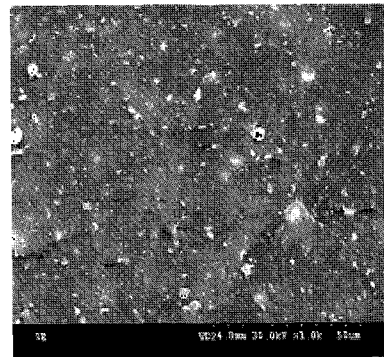
Figure 10에 Na-MMT, Cloisite 15A, DA-MMT를 충전제로 한 NR 나노 복합재료의 SEM 모폴로지를 나타내었다. 먼저 라텍스법으로 제조된 NR/DA-MMT 컴파운드의 경우, 몇몇 작은 응집체들이 보



(a)



(b)



(c)

Figure 10. SEM images of NR-clay nanocomposites; DA-MMT (a), Cloisite 15A (b), and Na-MMT (c); scale bar: 50  $\mu$ m.

이지만, 전체적으로 클레이의 크기가 균일한 것을 알 수 있다. NR/Cloisite 15A 컴파운드의 경우, NR/DA-MMT 컴파운드보다 많은 뭉침 현상을 관

찰할 수 있다. 이는 클레이 혼합 공정 과정에서 기질 내에 완전히 분산되지 못한 Cloisite 15A가 묻혀져 응집된 결과이다. NR/Na-MMT 컴파운드의 경우, 가장 많은 몽침 현상을 나타내었는데, 이는 Na-MMT의 높은 친수성으로 인한 것으로 판단된다. 이러한 친수성으로 인해 발생하는 많은 몽침 현상으로 가교도의 저하와 기계적 물성 저하를 나타내는 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

Na-MMT를 dodecylamine으로 유기화하여 만들어진 DA-MMT로 보강된 NR/DA-MMT 나노 복합재료를 라텍스 법으로 제조하여, Na-MMT, Cloisite 15A, 카본블랙 10, 40 phr로 보강된 배합고무와 그 물성을 비교 평가하였다. XRD 패턴을 분석한 결과 롤 밀 작업 후에 가장 많은 삼입과 박리가 이루어져 NR/DA-MMT 나노 복합재료에서는 DA-MMT의 전체 silicates layer가 13~14층에서 2~3층의 silicates의 형태로 박리된 것을 확인할 수 있었다. NR/DA-MMT 나노 복합재료의 제조 방법에 있어 라텍스 법을 이용할 경우 고무 기질 내에 클레이의 우수한 분산성을 나타내었고, XRD 회절 피크 및 TEM 모폴로지 결과에서 박리 정도 또한 우수함을 확인할 수 있었다. 또한 라텍스 법으로 제조한 NR/DA-MMT 나노 복합재료가 동일 함량의 Cloisite 15A, 카본블랙 충전 배합고무 대비 높은 인장 강도, 모듈러스 및 인열 강도를 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 기계적 물성 증가는 가교도 효과 보다 DA-MMT의 보강 효과에 크게 기인하는 것으로 판단된다. 또한 혼합 방법을 달리한 NR/DA-MMT 나노 복합재료(컴파운딩법) 대비 NR/DA-MMT 나노 복합재료(라텍스법)가 클레이의 박리 정도 및 분산도 향상으로 인해 높은 모듈러스, 인장 강도 및 인열강도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

2005년도 신양장학금(수혜자: 강종협)을 지원해 주신 고무학회에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

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. Okamoto 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. Y. Wang, L. Zang, C. Tang, and D. Yu, "Preparation and Characterization of Rubber-Clay Nanocomposite", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1879 (2000).
7. R. E. Grim, "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, New York, 1968.
8. S. Joly, G. Garnaud, R. Ollitrault, L. Bokobza, and J. E. Mark, "Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber", *Chem. Mater.*, **14**, 4202 (2002)
9. T. Ryo, N. Kensuke, and C. Yoshiki, "Synthesis of Poly(N,N-dimethylacrylamide)/silica Gel Polymer Hybrids by in situ Polymerization Method", *Polymer*, **30**, 60 (1998)
10. S. Varghese and J. Karger-Kocsis, "Melt-Compounded Natural Rubber Nanocomposites with Pristine and Organophilic Layered Silicates of Natural and Synthetic Origin", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 813 (2004)
11. Y-P Wu, Q-X Jia, D-S Yu, and L-Q Zhang, "Structure and Properties of Nitrile Rubber (NBR)-

- Clay Nanocomposites by Co-coagulating NBR Latex and Clay Aqueous Suspension”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3855 (2003)
12. E. Hackett, E. Manias, and E.P. Giannelis, “Molecular Dynamics Simulations of Organically Modified Layered Silicates”, *J. Phys. Chem.*, **108**, 7410 (1998).
13. R. Fan, Y. Zang, and C. Huang, “Effect of Cross-link Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 710 (2001)
14. 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).
15. S. Wolff and J. B. Donnet, “Characterization of Fillers in Vulcanizates According to The Einstein-Guth-Gold Equation”, *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 32 (1990).
16. J.-Y. Lee, H.-R. Rim, M.-J. Shim, and H.-K. Lee, “Characteristics of Natural Bentonite Used for Nanocomposites”, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 769 (2003).
17. J. B. Donnet, “Black and White Fillers and Tire Compound”, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 323 (1998).
18. B. B. Boonstra, “Role of Particulate Fillers in Elastomer Reinforcement: A Review”, *Polymer*, **20**, 691 (1979).