

유기탄성체-Clay 나노복합재료 막의 기체투과 특성

박지순·임지원*·정연석**·이영무**·남상용†

경상대학교 고분자공학과, 공학연구원, *한남대학교 화학공학과, **한양대학교 화학공학과
(2006년 5월 10일 접수, 2006년 6월 8일 채택)

Gas Permeable Properties of Elastomer-Clay Nanocomposite Membrane

Ji Soon Park, Ji Won Rhim*, Youn Suk Chung**, Young Moo Lee**, and Sang Yong Nam†

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 600-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133, Ojung-dong, Daeduk-gi, Daejeon 306-791, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 10, 2006, Accepted June 8, 2006)

요약: 일반적으로 탄성체는 특히 고무는 단일성분으로 충분한 물성과 gas barrier성을 나타내지 못하고, 카본블랙과 실리카 등 보강제를 첨가하여 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 기체 투과성을 낮추기 위해 층상구조를 갖는 점토광물의 일종인 유기실리케이트와 NBR, Ionomer, SEBS (Styrene Ethylene Butadiene styrene Copolymer)의 유기탄성체를 이용하여 유기탄성체-clay 나노복합재료 막을 용융법으로 제조하였다. 유기탄성체-clay 나노복합재료 막의 기체 투과 특성은 가압 기체투과장치를 이용하여 실온에서 일정 압력을 유지하며 이산화탄소(CO₂), 산소(O₂), 질소(N₂)가스의 기체투과도를 측정하였다. 유기탄성체-clay 나노복합재료 막은 clay 자체의 도입과 층간거리의 확대로 기체분자의 tortuosity를 증가시켜서 기체투과도를 저하시키는 것을 확인하였다.

Abstract: Elastomer-clay nanocomposite membranes were prepared by melt intercalation method with internal mixer. We are used NBR, Ionomer, SEBS (Styrene Ethylene Butadiene styrene Copolymer) as elastomer, and modified clay. Gas barrier property of the elastomer-clay nanocomposites membranes were investigated by a gas permeability of CO₂, O₂, N₂ at room temperature. Gas permeability through the elastomer-clay nanocomposite membranes increased due to increased tortuosity made by intercalation of clay in elastomer.

Keywords: nanocomposites, NBR, ionomer, SEBS, clay, gas permeability

1. 서론

고분자 막은 기체나 액체 분리와 같은 많은 응용에서 뿐만 아니라 포장재의 barrier에서도 중요한 역할을 하고 있다[1-4]. 막을 통하는 기체의 이동은 기공의 크기와 모양, 침투상, 고분자 분자량, 관능기, 밀도, 고분자 구조, 가교, 결정화, 배양 등과 같은 다양한 요소에 의존한다[5]. 기체 분리를 위한 막의 다양한 응용을 위해 좋은 투과도와 선택도를 가진 새로운 고분자 막을 합성하기 위한 다양한 고분자 기술에 관심을 가져왔다

[6-8]. Paul[9,10]과 그의 연구진들은 고분자 구조와 기체 이동사이의 관계를 관찰하였다. 고분자 사슬에서 관능기의 삽입은 고분자내에 존재하는 자유부피를 변화시키기 때문에 투과도와 선택도가 바뀔 수 있다[11, 12]. 고분자 막을 통한 기체의 선택 투과는 Aminabhavi에 의해서 재검토 되었다[13]. Amerogen[14]은 다른 탄성체를 통하는 다양한 기체들의 투과도를 넓게 연구하였다. Thomas[15]는 다양한 고무 블랜드의 기체 투과 특성을 연구하였다. 주어진 고분자에서 확산율은 기체 분자의 크기에 주로 관계됨을 발견하였다. 그것은 고분자 분자에서 메틸 그룹이나 극성그룹의 존재가

†주저자(e-mail : walden@gsnu.ac.kr)

주어진 기체의 투과도를 감소시킴을 추측할 수 있다. 질소, 산소, 수소와 같은 기체의 경우 투과도는 기체의 상태, 막의 재료, 온도, 압력에 의존한다.

탄성체(Elastomer) 또는 고무소재는 랜덤 코일 분자 구조의 무정형 고분자로서 유연하고 높은 신장율과 탄성을 보이는 독특한 재료이다[16]. 이러한 특징 때문에 자동차 부품, 가전제품, 건축재료, 통신재료, 자동화 장비 등을 비롯한 산업전분야에 걸쳐 다양한 형태로 광범위하게 사용되고 있는 필수 기초 소재이다. 특히 가혹한 동적 마찰 조건에서 자동차를 지탱하는 타이어, 교각의 완충작용을 위한 고무 베어링(bearing), 헬리콥터 블레이드(blade)가 모든 방향으로 일정한 강성을 갖도록 해주는 고무 스프링(spring), 빌딩을 지진으로부터 보호해주는 고무 지지대(support), 로봇의 인공근육 등은 탄성재료가 아니고서는 어떤 재료도 그 요구 성능을 만족시키지 못한다. 또한 관련 산업의 급속한 발전에 따라 점차 고성능 및 다양한 기능의 고무 소재가 요구되고 있다. '결합고무(Bound rubber)'라는 전통적인 개념은 카본 블랙이나 층상 실리케이트와 함께 고무의 강화 거동을 관찰하기위해 사용될 수 있다. 고무에 충전제의 첨가하는데 있어서 주요 목표는 물성의 증진과 저렴한 배합이다. 충전제의 보강능력은 입자크기, 구조, 표면특성, 충전제 원료 그리고 분산도에 의존한다. 일반적으로 탄성체는 특히 고무는 단일성분으로 충분한 물성을 나타내지 못하고, 카본블랙과 실리카 등 보강제를 첨가하여 사용되고 있다. 하지만 재료의 용도 확장과 새로운 고분자의 합성, 고분자 블렌딩, 그리고 무기 물질의 도입으로 고분자의 강성이 비약적으로 증가하였으나, 그 외의 기계적인 물성들의 저하가 불가피하게 발생, 보다 탁월한 수준의 강성과 물성을 충족하는 고분자 재료의 필요성이 커지고 있다[17]. 이로 인해 유리 섬유, Talc, Calcium carbonate, 그리고 clay 미네랄 등 다양한 종류의 무기 첨가제나 보강제들이 고분자내의 강도(Strength)나 강성도(Stiffness), 또는 Barrier를 증가시킬 수 있다.

최근에 카본 나노튜브와 몬모릴로나이트(clay)와 같은 소량의 나노미터 크기의 충전제가 분산함으로써 형성된 고분자-층상 실리케이트 나노복합재료(Polymer-layered silicate nanocomposite, PLSNs)는 고분자의 물리적, 전기적 특성, 열저항, 자외선 저항, gas barrier 특성에서의 극적인 증진 때문에 많은 고분자 기술에 적용되어 오고 있다[18]. 유기고분자와 실리케이트 층

을 포함하고 있는 무기 clay 미네랄을 기초로 한 고분자-clay 나노복합재료는 Toyota Central Research에 의한 nylon-6 나노복합재료 이래로 큰 관심을 받고 있다 [19,20]. 이 특별한 관심은 나노메타 크기의 실리케이트가 고분자 기질에 잘 분산되었을 때, 그것에 의한 고분자의 barrier 특성과 기계적 물성의 매우 효과적인 증진으로부터 나왔다. 나노복합체의 경우 가장 이상적인 구조는 고분자 기질에 서로 완전하게 분산된 층상 실리케이트를 가지는 것이지만, 층상 실리케이트의 내부 층 공간이 고분자 기질의 삽입으로 인해 약간 넓어지는 구조도 가질 수 있다. 이러한 나노복합재료는 유기화된 층상 실리케이트와 고분자의 원료인 단량체를 혼합하여 단량체의 일부를 층 사이로 침투시키고 이를 중합시켜 얻는 방법인 중합법과, 실리케이트를 톨루엔이나, DMF 극성 용매에 분산시키고, 고분자를 용액에 첨가하여 실리케이트 층간에 삽입시키고, 용매를 진공 상태에서 제거하여 나노복합재료를 만드는 용액법, 그리고 용융상태의 고분자와 실리케이트를 혼합하여 제조하는 용융삽입법으로 제조할 수 있다.

유기 실리케이트가 다양한 열가소성과 열경화성 수지에 사용되고 있는 동안, 탄성체를 강화하기 위한 유기 실리케이트의 사용에 대한 보고는 상당히 적은 수에 불과했다. 탄성체 나노복합재료 형성을 위한 선구적인 물질로서 유기 실리케이트를 사용한 연구들은 천연고분자(NR)[21,22]를 포함하여 epoxidized natural rubber (ENR)[23,24], styrene butadiene rubber (SER) [25, 26], ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) [27,28], nitrile butadiene rubber (NBR)[29-31], polyurethane elastomer[32,33], 그리고 silicone rubber[34]의 다양한 탄성체 시스템이 있다.

Barrier 특징의 조건에서 확산계수의 감소는 확산 분자가 이동하는 path 길이의 증가로부터 일어났다고 생각된다. 이것은 기체가 이동하는 동안 상당수의 barrier 입자가 복합체에 존재하기 때문이다. 이러한 원리는 더 좋은 테니스 공으로 발전시키기 위해 활용되어왔고, 주스나 맥주의 포장용기로 이용되었으며, 연료와 화학적 탱크의 보호 코팅제로도 이용할 수 있다[35].

따라서 본 연구에서는 internal mixer를 이용한 용융 삽입법으로 탄성체인 NBR, Ionomer, SEBS (Styrene Ethylene Butadiene styrene Copolymer)에 유기실리케이트를 첨가하여 유기탄성체-clay 나노복합재료 막을 제조하여 다양한 기체에 대한 기체투과도를 측정하고,

Table 1. Properties of Various Clay Species

	Organic modifier	Modifier concentration	% moisture	% Weight loss on Ignition	Specific gravity(g/cc)
Cloisite [®] Na+	None	92.6 meq / 100 g clay	< 2%	7%	2.86
Cloisite [®] 15A	dimethy, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium	125 meq / 100 g clay	< 2%	43%	1.66
Cloisite [®] 20A	dimethy, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium	95 meq / 100 g clay	< 2%	38%	1.77
Cloisite [®] 30B	methly, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium	90 meq / 100 g clay	< 2%	30%	1.98

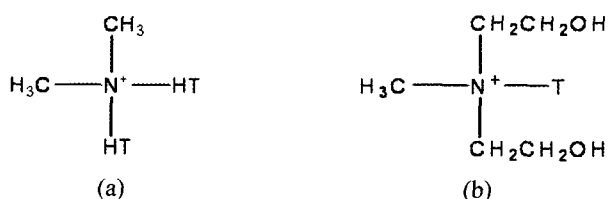


Fig. 1. Structural formula of various clay species
 (a) Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A, (b) Cloisite[®] 30B,
 (b) where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14).

clay가 함유된 나노복합재료의 barrier 특성을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 유기탄성체는 NBR, Ionomer와 SEBS로, NBR은 금호석유화학의 KNB0230L (AN35% 함량)을 사용하고, Ionomer로 Surlyn 6120 (Dupont)을 사용하였으며, SEBS는 Shell Chemical co의 KRATONG-1652를 사용하였다. 그리고 clay는 Southern Clay Product사의 Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 30B를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 유기 clay는 Fig. 1과 같은 구조로 되어 있으며, 이것들의 여러 특징을 Table 1에 나타내었다.

NBR과 clay의 배합 시 일차 배합제로 산화아연 (ZnO)과 스테아린 산(Stearic acid)을, 이차배합제로 황 (Sulfur)과 가황촉진제(naugex MBR(M) 2-mercaptobenzothiazole)를 사용하였다.

Table 2. Formulations of the NBR Compounds

Natural rubber	100
Zinc oxide	5
Stearic acid	5
Sulfur	0.5
Naugex MBR(M) 2-mercaptobenzothiazole)	1.5

2.2. 막의 제조

2.2.1. NBR-clay 나노복합재료 막의 제조

NBR-clay 나노복합재료 막을 제조하기 위해서, 먼저 NBR과 clay를 80°C인 internal mixer에서 5분간 혼련(rpm 60 m/min)시킨 후, Table 2와 같은 배합비로 일차 배합제인 산화아연과 스테아린 산을 첨가하여 10분간 추가 혼련을 시킨다. 그리고 이차배합제인 황, 가황촉진제를 첨가하여 10분간 최종적으로 혼합한다. 배합되어 나온 혼합물을 150°C에서 15분간 press 하여 yield rubber sheet를 제조한다.

2.2.2. Ionomer-clay 나노복합재료 막의 제조

Ionomer와 clay는 혼합되기 전 70°C의 진공오븐으로 8시간을 건조시킨다. 그리고 140°C인 internal mixer에서 10분간 혼련(rpm 60 m/min)시킨 후, 배합되어 나온 혼합물을 다시 70°C에서 8시간 이상 진공오븐에서 건조한다. 건조된 배합물을 170°C에서 3분간 press하여 yield sheets를 제조한다.

2.2.3. SEBS-clay 나노복합재료 막의 제조

용융법으로 SEBS-clay 나노복합재료 막을 제조하기 위해서, 먼저 SEBS와 여러 종류의 clay를 70°C의 진공 오븐에서 8시간 이상 건조한다. SEBS와 clay를 internal mixer에서 10분간(150°C) 혼련(rpm 60 m/min)

Table 3. D-spacings of Clay[44]

Clay	D-spacing
Cloisite [®] Na ⁺	11.9 (Å)
Cloisite [®] 15A	28.6 (Å)
Cloisite [®] 20A	24.9 (Å)
Cloisite [®] 30B	16.7 (Å)

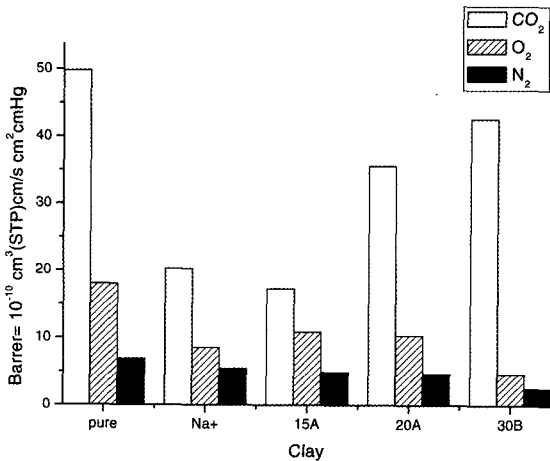


Fig. 2. Gas permeability of NBR-clay nanocomposite membranes.

시킨 후 배합되어 나온 혼합물을 다시 70°C에서 8시간 이상 진공오븐에서 건조한다. 이러한 배합물을 180°C에서 1분간 press하여 yield sheets를 제조한다.

2.3. 분석

기체투과도를 측정하는 방법에는 가압 기체투과장치법과 고 진공 time-lag 기술 두 가지가 있다. 고 진공 time-lag 기술은 30°C에서 기체 투과 셀(47 mm disc filters, Millipore, Billerica, MA, USA)을 이용하여 측정된다. 기체 투과 셀은 8.11×10⁶ Pa까지의 압력에서 순수 기체 투과도를 측정하기 위해 사용될 수 있다. 상류와 하류의 압력은 각각 3.33×10⁶과 2.67×10²의 충분한 범위인 Baratron 변환기를 이용하여 측정되는데, 그 측정된 하류 부피는 150±1 cm³이었다. 기체투과상수는 정상상태에 도달 하였을 때 하류 압력의 기울기와 time plot로부터 식(1)을 이용하여 결정된다.

$$P = \frac{dp}{dt} \left(\frac{VT_0L}{p_0T\Delta pA} \right) \quad (1)$$

여기서 P는 Barrer (1 Barrer = 1×10⁻¹⁰ cm³ (STP)cm/cm² s cmHg)에서의 투과도이다. 압력의 비율인 dp/dt

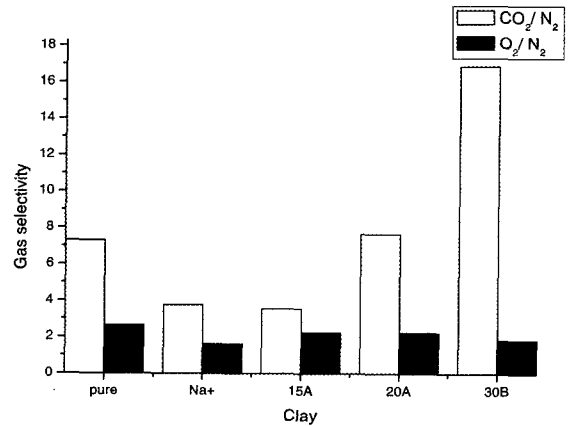


Fig. 3. Gas selectivity of NBR-clay nanocomposite membranes.

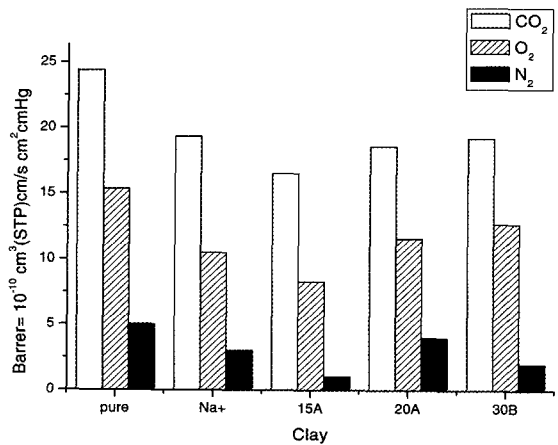


Fig. 4. Gas permeability of Ionomer-clay nanocomposite membranes.

는 정상상태에서 나타나고, V(cm³)는 하류부피, L(cm)는 막의 두께, Δp(cmHg)는 두 면 사이의 압력차, T(K)는 측정온도, A(cm²)는 막의 측정 넓이, 그리고 p₀와 T₀는 각각 표준압력과 온도를 나타낸다. 기체 확산 상수는 time-lag 값(θ)으로부터 얻어졌으며, 다음의 관계가 이용된다.

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (2)$$

여기서 θ가 time-lag이다.

본 연구에서 제조된 편평한 유기탄성체-clay 나노복합재료 막을 통하는 이산화탄소(CO₂), 산소(O₂), 질소(N₂)기체의 투과도는 실온에서 압력을 3 Kg/cm²으로 유지하며 가압식으로 기체투과도를 측정하였다.

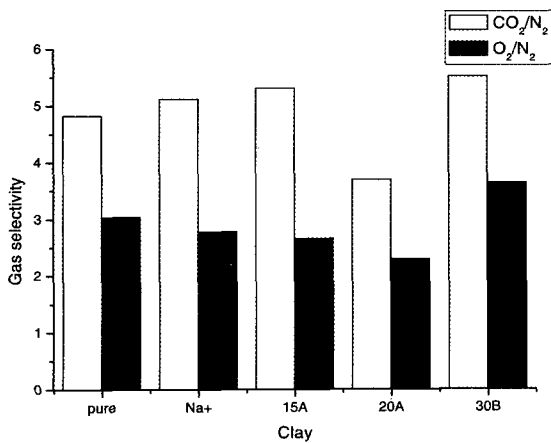


Fig. 5. Gas selectivity of Ionomer-clay nanocomposite membranes.

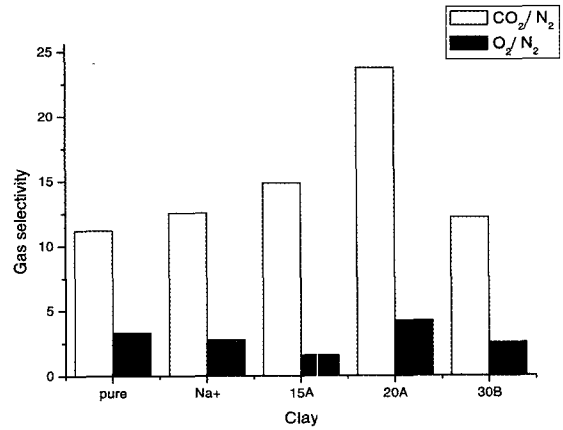


Fig. 7. Gas selectivity of SEBS-clay nanocomposite membranes.

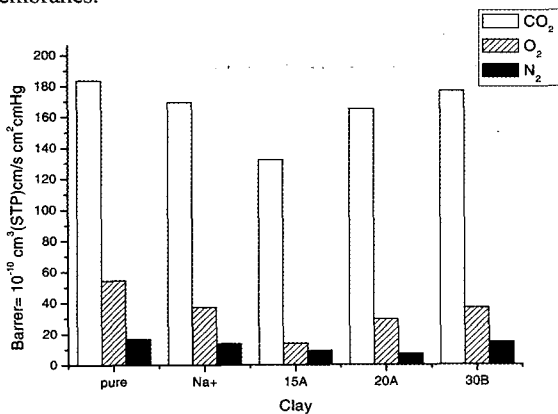


Fig. 6. Gas permeability of SEBS-clay nanocomposite membranes.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 다양한 유기탄성체와 clay를 이용하여 제조된 유기탄성체-clay 나노복합재료 분리막의 기체 투과특성은 가압 기체 투과장치로 측정하였다. 가황된 NBR과 NBR-clay 나노복합재료 막의 clay의 종류에 따른 기체 투과도를 Fig. 2에서 나타내고 있고, 그에 따른 CO₂, O₂의 투과선택도를 Fig. 3에 나타내었다. NBR-clay 나노복합재료 분리막에서 CO₂, O₂, 그리고 N₂의 기체 투과도는 NBR에서 투과도보다 낮은 값을 보이고 있다. NBR-clay 나노복합체 분리막의 clay 종류에 따른 투과도를 비교해 보면 CO₂는 Cloisite®15A가 O₂와 N₂는 Cloisite®30B가 제일 좋은 Barrier성을 나타내고, CO₂, O₂의 선택도는 Cloisite®30B가 가장 좋은 것으로 나타났다. Fig. 4와 Fig. 5는 Ionomer와 Ionomer-clay 나노복합재료 분리막의 기체 투과도와

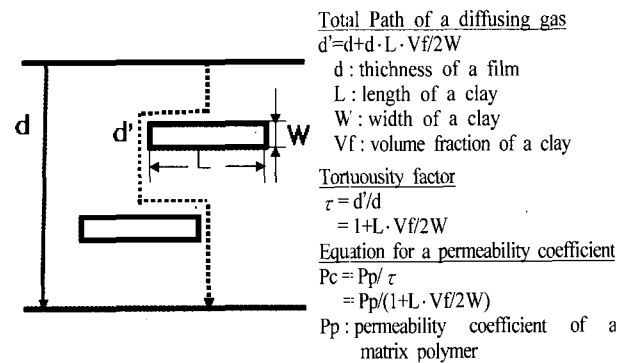


Fig. 8. A model for the path of a diffusing gas through the polymer-clay nanocomposite membrane[37].

기체 선택도이고, Fig. 6과 Fig. 7은 SEBS와 SEBS-clay 나노복합재료 분리막의 기체투과도와 기체선택도를 나타낸 것이다. 그림에서는 clay로 충전되지 않은 Ionomer나 SEBS보다 충전된 나노복합재료 분리막의 투과도가 저하되었음을 보이고 있다. 또한 clay가 Cloisite®15A일 때의 모든 기체의 투과도가 가장 낮음을 보이며, Ionomer-clay 나노복합재료 막에서 Cloisite®30B를 사용하여 제조한 분리막의 선택도가 가장 좋으며, SEBS-clay 나노복합재료 분리막의 선택도가 Cloisite®20A일 때 제일 우수한 것으로 나타났다.

Clay의 종류에 따른 투과도를 비교하였을 때 전반적으로 Cloisite®15A를 함유하여 제조된 나노복합재료 분리막의 barrier성이 제일 좋은 것으로 나타났다. 이것은 clay의 d-spacing 값에 따른 것이라고 할 수 있는데, Table 3에 XRD 분석에 따른 clay의 d-spacing 값을 나타내었다[44]. 표에서 Cloisite®15A의 d-spacing 값이

Table 4. Properties of Gases

Gas	N ₂	O ₂	CO ₂
Kinetic sieving diameter ^a (Å ⁰)	3.64	3.46	3.3
Molar mass (g/cm ³)	28	32	44

a Ref. [38]

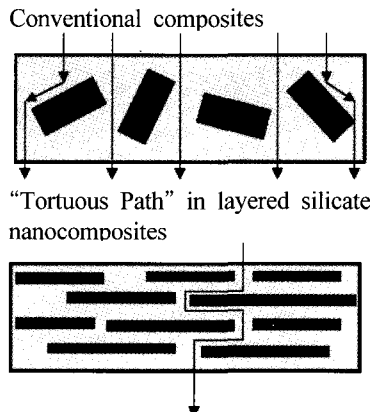


Fig. 9. Formation of tortuous path in PLSNs membrane [38].

다른 clay보다 가장 큰 값을 가지는 것을 볼 수 있다. d-spacing 값이 큰 것은 실리케이트의 층간의 간격이 가장 넓은 것이라고 할 수 있으며, 이러한 실리케이트 층에 고분자의 삽입 및 분산이 가장 잘 이루어지기 때문이라고 할 수 있다.

이러한 결과로부터 유기탄성체-clay 나노복합재료 막은 순수 탄성체보다 기체투과도가 저하되었음을 알 수 있다. 유기탄성체-clay 나노복합재료 막에서 세 가지 확산기체의 투과도를 비교하여 비슷한 barrier 특성을 관찰하였다. 여기서 clay가 고분자 기질을 통과하는 기체의 장벽으로써의 역할을 하였다고 할 수 있다. 즉, 기체가 통과하기 위한 통로를 증가시켜 기체 이동의 비율을 감소시킨다고 생각할 수 있다.

투과계수의 큰 감소는 기체의 전체 길이의 증가에 의해 설명된다[36]. Fig. 8은 고분자-clay 나노복합재료 막의 개념도이다. 만약 길이 L과 두께 W를 가진 판상이 고분자 기질에 평행으로 분산되어 있다면, tortuosity factor τ는 식 (3)에 의해 얻어진다. 식(3)에서 V_f은 판상의 부피 분율을 나타낸다.

$$\tau = 1 + (L/2W) V_f \quad (3)$$

상대적인 투과계수(=Pc/Pp:Pc와 Pp는 각각 복합체의

고분자 기질의 투과계수이다)는 식(4)에 의해 주어진다.

$$Pc/Pp = 1/(1 + (L/2W) V_f) \quad (4)$$

식(4)에 따르면, 상대적인 투과계수는 더 길어진 판상의 길이만큼 더 작아질 수 있다.

Clay는 Fig. 9에서 나타낸 것과 같이 고분자 기질을 통하는 기체 분자의 진행을 저하하는 미로(maze)나 '구불구불한 통로(tortuous path)'를 만들므로써 gas barrier 특성이 증가한다고 알려져 있다[37]. 그러한 통로의 형성은 고분자-clay 나노복합체 필름에서 열팽창 계수의 감소와 동시에 향상된 barrier 특징으로 분명하게 나타난다[18,38]. 다양한 aspect ratio의 층상 실리케이트로 만들어진 나노복합체 필름을 비교함으로써 투과도는 aspect ratio의 증가에 따라서도 감소함을 알 수 있다.

또한, 본 연구에서 여러 종류의 탄성체로 제조된 유기탄성체-clay 나노복합재료 막의 CO₂, O₂, 그리고 N₂의 투과도를 비교하였을 때 CO₂>O₂>N₂ 순으로 투과도 값이 작아짐을 알 수 있다. 이것은 기체들의 분자량 증가에 따른 것이다. 투과도에서 감소 범위가 기체의 분자량 감소와 운동반경(kinetic diameter)의 증가에 따른 것이라는 것이 주목 할 만하다. Table 4에서는 여러 기체의 분자량과 운동반경을 나타내고 있다. 투과도의 감소가 가장 적은 것은 그것의 가장 낮은 운동반경과 큰 분자량 때문이다[39]. 따라서 CO₂ 투과도 감소율이 N₂와 O₂보다 훨씬 더 높은 것은 운동반경이 두 가지 기체보다 더 낮고 분자량이 크기 때문이다.

CO₂의 투과도는 앞에서 살펴 본 것과 같은 이유로 급격히 다른 기체들보다 큰 값을 가지는데, Ionomer-clay 나노복합재료 분리막의 경우 CO₂ 투과도가 다른 기체들의 투과도보다 더 높지만 급격한 차이를 보이지 않음을 알 수 있다. 이것은 Ionomer-clay 나노복합재료 막의 제조에 사용된 고온조건이 이오노머의 파괴와 같은 모폴로지 변화를 일으키고, 결정화도를 낮게 만들어 O₂ 기체의 투과가 더 쉬워졌을 것이라고 생각된다. 이오노머 막의 O₂투과도계수는 CO₂보다 가열냉각 상태에 더 크게 영향을 받는다는 보고가 있다[40]. 또한 Mensitieris[41]는 에틸렌 이오노머의 O₂와 CO₂ 기체의 투과도 테스트에서 비슷한 양상을 관찰하였으며, tortuosity와 immobilization (blocking effect)요소의 감소가 기체투과도의 증가를 가져왔다고 언급하였다.

비록 나노복합체 분리막에서 barrier 특성의 향상이 잘 알려져 있지만, 상대적으로 배향과 분산(삽입형이나 박리형 또는 그 중간형의 분산구조)과 같은 요소에 의한 것은 잘 알려져 있지 않았다. 근래에 Bharadwaj [42]는 Nielsen[43]에 의해 설명된 tortuosity 논증을 기초로 하여 PLSNs에서 barrier 특성의 모델링을 제시하였다. 시트 길이, 농도, 배향, 그리고 응집 상태 사이의 상호관계는 나노복합체 분리막에 사용하는 더 좋은 barrier 물질의 디자인에 대한 지침을 제공할 것으로 예상된다.

4. 결 론

일반적으로 탄성체는 특히 고무는 단일성분으로 충분한 물성과 Gas Barrier성을 나타내지 못하고, 카본블랙과 실리카 등 보강제를 첨가하여 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 기체 투과성을 낮추기 위해 층상 구조를 갖는 점토광물의 일종인 유기실리케이트와 NBR, Ionomer, SEBS (Styrene Ethylene Butadiene styrene Copolymer)의 유기탄성체를 이용하여 유기탄성체-Clay 나노복합재료 막을 용융법으로 제조하였다. 이렇게 제조된 유기탄성체-Clay 나노복합재료 막의 기체 투과 특성은 가압 기체투과장치를 이용하여 실온에서 일정 압력을 유지하며 이산화탄소(CO₂), 산소(O₂), 질소(N₂)가스의 기체투과도를 측정하였다. 각각의 나노복합체 기체 투과도는 CO₂, O₂, 그리고 N₂의 순로 감소함을 보이고 있고, 순수 유기탄성체보다 clay가 함유된 나노복합재료의 gas barrier성이 더 높게 나왔으며, 그 중에서도 Cloisite[®] 15A가 함유된 나노복합재료 막이 더 우수한 것으로 나타났다. 따라서 기체투과특성에서 clay는 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 기체 투과도를 감소시키는 것도 확인하였다. 또한 NBR과 SEBS를 유기탄성체로 한 나노복합재료 막의 기체투과도와 선택도는 기체의 분자량 증가와 운동반경의 감소에 따라 CO₂>O₂>N₂ 순으로 작은 값을 가지는 것을 확인하였다. 또한, Ionomer-clay 나노복합재료 막은 제조에 사용된 고온조건이 이온노머의 파괴와 같은 모폴로지를 변화시키고 결정화도를 낮게 만들어 O₂ 기체의 투과가 더 쉬워져 CO₂와의 투과도와 투과선택도의 상대적인 차이가 다른 고분자보다 적어졌음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 기체 투과성 및 수분 투과성을 억제하게 되어 음료용기의 산소 투과억제용, 식품포장

용지 및 필름, 고분자 코팅분야 등의 응용이 기대된다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다. 이 연구에 참여한 연구자(의 일부)는 '2단계 BK21 사업'의 지원비를 받았음.

참 고 문 헌

1. W. J. Koros and R. Mahajan, "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?", *J. Membr. Sci.*, **175**, 181 (2000).
2. W. J. Koros and G. K. Fleming, "Membrane-based gas separation", *J. Membr. Sci.*, **83**, 80 (1993).
3. C. J. Cornelius and E. Marand, "Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **202**, 97 (2002).
4. E. J. Moon, J. E. Yoo, H. W. Choi, and C. K. Kim, "Gas transport and thermodynamic properties of PMMA/PVME blends containing PS-*b*-PMMA as a compatibilizer", *J. Membr. Sci.*, **204**, 283 (2002).
5. T. Naylar, Permeation properties in handbook of comprehensive polymer science, vol. 2, 1 and 643 edn, UK:Pergamon Press (1998).
6. V. Compan, D. Zanuy, A. Andrio, M. Morillo, C. Aleman, and S. M. Guerra, "Permeation Properties of the Stereoregular Nylon-3 Analogue, Poly(α -hexyl β -L-aspartate)", *Macromolecules.*, **35**, 4521 (2001).
7. M. E. Arnold, K. Nagai, B. D. Freeman, R. J. Spontak, D. E. Betts, and J. M. Desimone, "Gas Permeation Properties of Poly(1,1'-dihydroperfluorooctyl acrylate), Poly(1,1'-dihydroperfluorooctyl meth acrylate), and Poly(styrene)-*b*-poly(1,1'-dihydroperfluorooctyl acrylate) Block Copolymers", *Macromolecules.*, **34**, 5611 (2001).
8. V. Barbi, S. S. Funari, R. Gehrke, N. Scharnagl, and N. Stribeck, "SAXS and the Gas Transport in Polyether-*block*-polyamide Copolymer Membranes",

- Macromolecules.*, **36**, 749 (2003).
9. M. R. Pixton and D. R. Paul, "Gas Transport Properties of Polyarylates: Substituent Size and Symmetry Effects", *Macromolecules.*, **28**, 8277 (1995).
 10. C. L. Aitken, W. J. Koros, and D. R. Paul, "Gas transport properties of biphenol polysulfones", *Macromolecules.*, **25**, 3651 (1992).
 11. P. Tiemblo, J. Guzman, E. Riande, C. Mijangos, and H. Reinecke, "The Gas Transport Properties of PVC Functionalized with Mercapto Pyridine Groups", *Macromolecules.*, **35**, 420 (2002).
 12. P. W. Neilson and G. F. Xu, "Gas Permeation Studies of Silylated Derivatives of Poly(methylphenylphosphazene)", *Macromolecules.*, **29**, 3457 (1996).
 13. U. S. Aithal, R. H. Balundgi, T. M. Aminabhavi, and S. S. Shukla, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, **30(4)**, 299 (1991).
 14. G. J. van Amerongen, *J. Appl. Phys.*, **17**, 972 (1946).
 15. T. Johnson and S. Thomas, "Nitrogen/oxygen permeability of natural rubber, epoxidised natural rubber and natural rubber/epoxidised natural rubber blends", *Polymer.*, **40**, 3223 (1999).
 16. A. N. Gent, "Engineering with Rubber: How to design rubber component", Hanser (1992).
 17. W. G. Hwang and K. H. Wei, "Mechanical, thermal, and barrier properties of NBR/Organosilicate nanocomposites", *Polymer Eng. Sci.*, **44**, 11 (2004).
 18. S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641 (2003).
 19. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids", In: Schaefer DW, Mark JE, editors., "Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceeding", *Pittsburgh.*, **171**, 45-50 (1990).
 20. L. M. Liu, Z. N. Qi, and X. G. Zhu, "Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt-intercalation process", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133-1138 (1999).
 21. 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).
 22. M. López-Manchado, B. Herrero, and M. Arroyo, "Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber", *Polym. Int.*, **52**, 1070 (2003).
 23. Y. T. Vu, J. K. Mark, L. H. Pham, and M. Engelhardt, "Clay nanolayer reinforcement of cis-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1391 (2001).
 24. S. Varghese, J. Karger-Kocsis, and K. G. Gatos, "Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships", *Polymer*, **44**, 3977 (2003).
 25. A. Mousa and J. Karger-Kocsis, "Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 260 (2001).
 26. F. Schön, R. Thomann, and W. Gronski, "Shear controlled morphology of rubber/organoclay nanocomposites and dynamic mechanical analysis", *Macromol. Symp.*, **189**, 105 (2002).
 27. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids", *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
 28. A. Usuki, A. Tukigase, and M. Kato, "Preparation and properties of EPDM - clay hybrids", *Polymer*, **43**, 2185 (2002).
 29. W. G. Hwang, K. H. Wei, and C. M. Wu, "Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites", *Polymer*, **45**, 5729 (2004).
 30. J. T. Kim, T. S. Oh, and D. H. Lee, "Morphology and rheological properties of nanocomposites based on nitrile rubber and organophilic layered silicates", *Polym. Int.*, **52**, 1203 (2003).

31. C. W. Nah, H. J. Ryu, W. K. Kim, and S. S. Choi, "Barrier property of clay/Acrylonitrile-butadiene copolymer nanocomposite", *Polym. for Adv. Technol.*, **13**, 649 (2002).
32. Y. I. Tien and K. H. Wei, "High-Tensile-Property Layered Silicates/Polyurethane Nanocomposites by Using Reactive Silicates as Pseudo Chain Extenders", *Macromolecules*, **34**, 9045 (2001).
33. M. Berta, C. Lindsay, G. Pans, G. Camino, "Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1179-1191 (2006).
34. P. C. Lebaron and T. J. Pinnavaia, "Clay Nanolayer Reinforcement of a Silicone Elastomer", *Chem. Mater.*, **13**, 3760 (2001).
35. L. N. Sridhar, R. K. Gupta, and M. Bhardwaj, "Barrier Properties of polymer nanocompoiste", *American Chemical Society* (2006).
36. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493-2498 (1993).
37. J. S. Park, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Preparation and Gas Barrier Properties of Chitosan/Clay Nanocomposite Film", *Membrane Journal.*, **15**, 247 (2005).
38. K. Uano, A. Usuki, and A. Okada, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2289-2294 (1997).
39. C. J. Orme, J. R. Klaehn, M. K. Harrup, T. A. Luther, E. S. Peterson, and F. F. Stewart, "Gas permeability in rubbery polyphosphazene membranes", *J. Membr. Sci.* (2006)
40. T. Al-Ati, and J. H. Hotchkiss, "Effect of the thermal treatment of Ionomer films on permeability and permselectivity", *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2811 (2002).
41. G. Mensitieri, M. A. Del Nobile, and C. Manfredi, "Thermal Effects on the Gas Transmission Properties of Ionomers Used in Food Packaging Applications", *Packaging Tech. Sci.*, **9**, 228 (1996).
42. R. K. Bharadwaj, "Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites", *Macromolecules.*, **34**, 1989-1992 (2001).
43. L. Nielsen, "Platelet particles enhance barrier of polymers by forming tortuous path", *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A1(5)**, 929-942 (1967).
44. Y. J. Kim and S. Y. Nam, "Preparation and properteies of NBR-Clay hybrid membranes", *Membranes Journal.*, **14**, 132-141 (2004).