Elastomers and Composites
Vol. 49, No. 4, pp. 267~274 (December 2014)

Print ISSN 2092-9676 / Online ISSN 2288-7725
doi: http://dx.doi.org/10.7473/EC.2014.49.4.267

말레무수물로 개질된 클로로프렌 고무와 에폭시화 천연고무의 반응 블렌드에 기초한 자기유변 탄성체

최진영 · 정경호†

수원대학교 신소재공학과

접수일(2014년 9월 1일), 수정일(2014년 9월 15일), 게재확정일(2014년 9월 22일)

Magnetorheological Elastomer Based on Reactive Blend of Maleic Anhydride Grafted Chloroprene Rubber and Epoxidized Natural Rubber

Jinyoung Choi and Kyungho Chung†

Department of Polymer Engineering, University of Suwon, Wauan-Gil 17, Bongdam-eup, Hwaseong-Si, Gyeonggi-Do, Korea 445-743

(Received September 1, 2014, Revised September 15, 2014, Accepted September 22, 2014)

요 약 : 가교제 사용 없이 가교반응을 진행할 수 있는 경화시스템에 자기응답 입자를 분산시켜 자기유변 탄성체를 제작하였다. 클로로프렌 고무(CR)와 Maleic Anhydride(MAH)의 열과 압력을 이용한 개질법인 dynamic maleation의 공정을 이용하여 10 phr, 100 ℃에서 최적의 grafting ratio를 가짐을 FT-IR를 이용하여 확인하였다. 개질된 CR-g-MAH와 에폭시화 천연고무(ENR)를 반응 블렌드시켜 가교시켰으며 가교특성은 고무레오미터를 이용하여 측정하였으며, 30 wt%의 ENR를 첨가하였을 때 성형하기 적합한 스코치 시간과 가교속도를 가지는 것을 확인하였다. 자기응답성 입자(MRP)를 배향시키기 위해 설계 제작한 자기장부여장치를 이용하여 효율적으로 입자가 배향된 자기유변 탄성체를 제조하였다. SEM을 통해 MRP의 분산 및 배향을 확인하였으며, 이방성 자기유변 탄성체의 인장강도는 등방성 자기유변 탄성체보다 낮고, 경도는 높음을 확인하였다.

ABSTRACT : Self vulcanizable blend system for magnetorheological elastomer (MRE) has been studied by dispersing magneto responsible particle (MRP) on elastomeric matrix. Chloroprene rubber was modified with maleic anhydride (MAH) using heat and pressure which is called dynamic maleation process. The optimum graft ratio of MAH was found at 10 phr contents and reaction temperature of 100 ℃. This could be confirmed by FT-IR analysis. Epoxided natural rubber (ENR) was blended with modified CR-g-MAH for self vulcanization. The optimum amounts of ENR was 30 wt% in terms of scorch time and curing rate. MRE was manufactured by electromagnetic equipment and orientation of MRE was confirmed by SEM. Finally, it was found that the tensile strength of anisotropic-MRE was higher than that of isotropic-MRE and the hardness was reverse.

Keywords : magnetorheological elastomer(MRE), maleic anhydride, epoxidized natural rubber, dynamic maleation, self vulcanizable blend system

Ⅰ. 서 론

매트릭스 탄성체의 선정은 요구되는 사용목적 및 특성에 의해 결정되어야 한다. 자동차 등의 동적 환경에서 사용되는 구조물에 있어 구조물의 경량화 및 고출력, 고성능화에 따라 자동차의 승차감이나 진동, 소음에 대한 개선 요구는 꾸준히 증대되어 왔다. 진동, 소음을 최소화하기 위해 가진원 자체의 소음, 진동을 저감시키는 방법 또는 진동전달을 방지하는 방안 등이 제시되어왔다. 이러한 진동 전달방지 방법으로 가장 많이 사용하는 제품이 방진고무이며 방진고무 기술은 자동차·항공기·가전 등에 필수적인 제품으로 인식되어 있다. 하지만 기존의 방진고무 재료는 고유의 모듈러스를 가지고 있기 때문에 진동을 상쇄 또는 흡수 할 수 있는 주파수 영역대도 한정되어 있어 효율적인 진동 제어가 불가능 하다는 한계를 지니고 있다. 이러한 이유로 인하여, 다양한 주파수 영역 대에서 발생하는 진동의 효율적인 제어에 대한 연구가 진행되어 왔으며 그 중 최근 자기유변 탄성체(Magneto-rheological elastomer, MRE)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

MRE란 탄성 매트릭스에 자기응답성입자(Magnetic Responsible Particle, MRP)를 충전하여 자기장에 의하여 강성이 가역적이

† Corresponding Author. E-mail: *khchung@suwon.ac.kr*

고 즉각적으로 변화하는 재료로써 구조물의 성능개선과 보호 효과를 도모할 수 있는 스마트재료 중 한가지 이다. MRE의 특성은 MRE 외부에서 자기장이 가해지면 분산된 입자가 자기장의 방향으로 사슬형상의 클러스터를 형성하여 전단흐름이나 압력에 대한 저항성이 커지게 되고 그 정도에 따라 다양한 모듈러스를 나타내는 것이 기본적인 특징이다. 매트릭스에 MRP를 충전시켜 별도의 배향과정 없이 균일하게 분산시켜 제조한 것을 등방성 MRE라 하며 경화과정 중이나 경화과정 전에 MRP가 충전된 배합물을 일정한 자기장에 노출시킴으로써 MRP를 배향 유도시켜 제조한 것을 이방성 MRE라 한다.

본 연구에서는 매트릭스에 분산되는 MRP의 분산 및 배향을 효율적으로 조절하기 위해 기존 유기 탄성체의 경화시스템과는 달리 경화제를 사용하지 않고 매트릭스 탄성체 기능기 간의 반응을 통해 경화가 이루어지는 self vulcanizable blend 시스템을 도입하였다.[1-3] 연구에 사용된 매트릭스 탄성체 CR은 사슬 내의 염소가 산소나 오존 같은 산화 개시제 등의 공격을 억제시키고 고무에 극성을 부여함으로서 탄화수소에 대한 팽윤 저항성이 우수하고 다른 범용고무에 비해 내후성, 내연소성 및 내열성이 우수하며 금속 같은 극성 재료에 대한 접착성이 우수한 재료이다. 이러한 특성 때문에 CR의 용도는 공업부품 용도가 주를 이루는데 다른 diene계 합성고무에는 없는 특성으로 인하여 전체의 60 %가 자동차 부품용도로 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 탄성체의 사용되는 동적환경을 고려하여 내후성, 내유성 및 사용 한계 온도의 확대 측면에서 가장 적합하다고 판단되는 chloroprene rubber(CR)을 매트릭스 탄성체로 선정하였고 CR의 화학적 개질을 위한 반응성 단량체로 maleic anhydride(MAH)를 사용하였다. MAH로 개질된 CR과의 self vulcanizable blend system을 위해 epoxide ring을 가지고 있는 에폭시화 천연고무(ENR)를 반응성 블렌드로 선정하여 가교제 및 가교 촉진제의 사용 없이 오직 기능기들 사이의 반응을 이용하여 경화시스템을 구축하고 구축된 시스템에 MRP를 첨가하여 제조된 MRE에 관한 특성연구를 진행하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 재 료

본 연구에서는 Denka사에서 구입한 chloroperene rubber(CR)을 사용하였으며 CR을 개질하기 위한 반응성 단량체로 maleic anhydride(MAH, Samchun Chemical)를 사용하였다. CR의 화학적 개질은 내부혼합기(Namyang Co.)를 사용하여 60 rpm에서 진행되었다. MAH로 개질된 CR(CR-g-MAH)과의 self vulcanizable blend system을 위한 반응성 블렌드로는 50 mol% epoxidized natural rubber(ENR-50, Malaysian Rubber Producers Research Association)를 사용하였다. 자기응답성 입자(S-1641, International Specialty Products)로는 입자의 평균직경이 3~5 ㎛의 미세 철 입자를 표면처리 하여 사용하였다.

2. CR의 화학적 개질 및 self vulcanizable blend 준비

CR의 오염물을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 30분 동안 세척한 후 고무에 존재하고 있는 수분과 MAH의 반응을 차단하기 위해 50 ℃ 가 유지되는 건조 오븐에서 4시간 동안 충분히 건조하였다. 매트릭스 탄성체의 유동성 부여 및 MAH와 혼련 시 분산성 향상을 위해 먼저 CR을 내부혼합기에 투입한 후 60 rpm으로 2분 동안 소련하였다. 소련 작업 후 MAH를 첨가하고 60 rpm의 rotor speed로 10분 동안 추가 소련작업을 진행하였다. 이 공정에서는 개시제의 사용 없이 전단력과 열을 이용하여 개질하였고[4] 이를 dynamic maleation 이라고 명하였다. 이때 MAH과 온도 조건을 다르게 하였을 경우의 그라프팅 효율성을 조사하기 위해 실험을 진행하였다. MAH의 함량에 따른 효율성을 조사하기 위하여 MAH의 함량을 2, 4, 6, 8, 10, 12 및 14 phr로 함량을 변화시켰으며, 온도조건에 따른 효율성을 조사하기 위해 CR과 MAH의 혼련 온도는 80, 100, 120, 135 및 150 ℃ 의 조건하에서 실험을 진행하였다. MAH의 그라프팅 정도는 FTIR-ATR(Nexus, Nicolet Instrument Corp.)을 사용하여 분석하였다. FTIR 분석을 위한 필름 제조는 CR-g-MAH을 롤밀을 사용하여 쉬트 형태로 만든 후 작은 조각으로 세분하여 건조오븐(50 ℃, 24 h)에서 충분히 건조하였다. 건조된 CR-g-MAH을 용제에 용해시키기 전 CR-g-MAH에 존재하는 미반응 단량체 및 단일 중합체의 제거를 위해 CR의 비용매인 아세톤을 이용하여 24시간 동안 Soxhlet을 실시하였다. Soxhlet 후 수거된 CR-g-MAH의 1 g을 톨루엔 200 mL에 24시간 동안 용해시켰다. 용해된 CR-g-MAH의 용액은 여과 후 NaCl cell 표면에 도포시켜 얇은 필름을 제조하였다. 필름 내에 잔존하는 용매를 제거하기 위해 건조오븐(50 ℃, 1 h)에서 건조 후 FTIR을 이용하여 성분을 분석하였다.

CR과 상용성이 높은 유사한 용해도 계수를 지닌 ENR-50의 블렌딩을 통해 self vulcanizable blend 시스템을 구축하고자 ENR-50의 블렌드 비율에 따른 가교특성을 측정하여 최적의 매트릭스 블렌드 비를 구축하였다.

배합을 마친 고무는 고무 레오미터(Rubber Rheometer, Daekyung)를 이용하여 180 ℃의 조건 하에서 scorch time(t_{s2})과 90 % cure time(t_{90})등의 가교거동을 측정하였다.

3. MRE의 제조공정

MAH가 그라프트된 CR(CR-g-MAH)과 ENR의 블렌드에 MRP를 30 vol% 첨가함에 의해 MRE가 제조되었다. MRP의 함량은 30 vol%로 고정하였으며, MRP의 배향을 유도하지 않고 균일하게 분산시켜 경화시킴으로서 등방성 MRE(i-MRE)

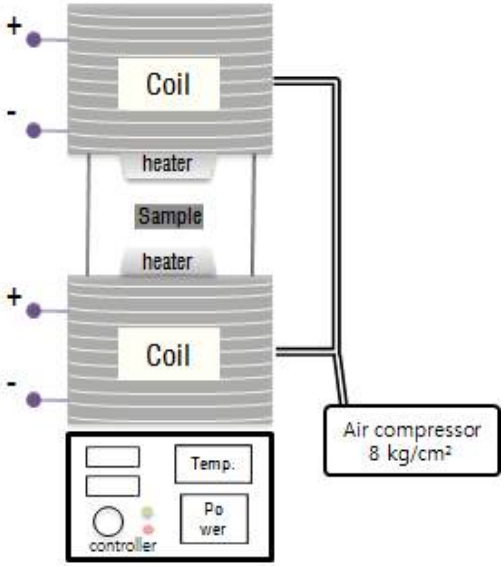


Figure 1. Electromagnetic equipment for MRE manufacturing.

를 제조하였다. 이방성 MRE(a-MRE)는 매트릭스를 경화시키는 동안 자기장을 부여하여 분산된 MRP가 자기장 방향으로 배향되게 하여 제조되는데 이를 위해 새롭게 설계 제작된 전자석 성형장치를 Figure 1에 나타내었다. 본 장치는 상하 두 개의 전자석 코일과 가열장치 사이에 시험편 몰드가 위치하며 파워 컨트롤러로부터 인가되는 전류에 따라 자기장의 세기가 조절될 수 있도록 설계되어 있어 시험편에 전류를 인가할 시 시험편 내부에 분산되어 있는 MRP들이 시험편의 두께 방향으로 배향이 되게 되고 결국 이방성 MRE가 제조되게 된다.

4. MRE의 기계적 물성 및 모폴로지 분석

MRE의 인장물성인 인장강도와 파단신장률은 만능시험기(Universal Test Machine, Daekyung)를 이용하여 상온에서 50 mm의 initial clamp separation과 500 mm/min의 cross-head speed로 측정하였으며 경도계(Shore A type hardness tester, 28964, PTC)를 이용하여 경도를 측정하였다.

i-MRE와 a-MRE의 모폴로지는 주사전자현미경(JSM 5600, JEOL Co.)을 사용하여 분석하였다.

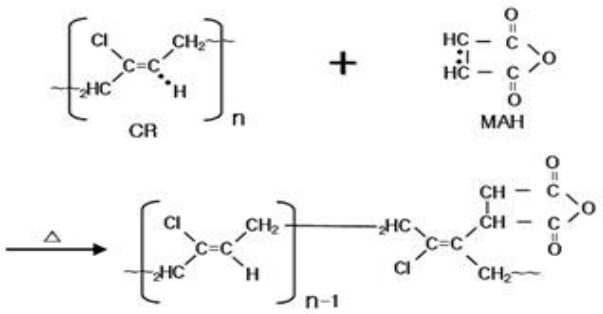
Ⅲ. 결과 및 고찰

1. CR의 개질반응

Dynamic maleation 공정에 의한 CR의 개질정도는 FTIR을 이용하여 anhydride의 carbonyl peak를 확인함에 의해 CR-g-MAH의 반응 여부를 판단하였다. Dynamic maleation에 의한 그라프팅 반응은 블렌딩에 의해 CR 내부에서 반응이 진행되기에 용제에 용해시켜 필름 상태로 만든 후 그라프팅 진행정도를 확인하였다. 전단력과 열에 의한 CR과 MAH의 반응 메카니즘을 Scheme 1에 나타내었다.

Scheme 1에 제시한 바와 같이 CR과 MAH의 반응 생산물인 CR-g-MAH는 전단력과 열에 의해 MAH의 이중결합이 깨지면서 생성된 succinic anhydride(SAH)가 CR의 주 사슬에 그라프팅 된다.

Figure 2에 CR과 CR-g-MAH의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. Figure 2 (a)는 순수한 CR의 peak이고, (b)는 MAH의 그라프팅 반응 후의 스펙트럼이다. Figure 2(b)에 나타난 바와 같이



Scheme 1. The possible grafting mechanism of CR and maleic anhydride which excited by shear force and heating.

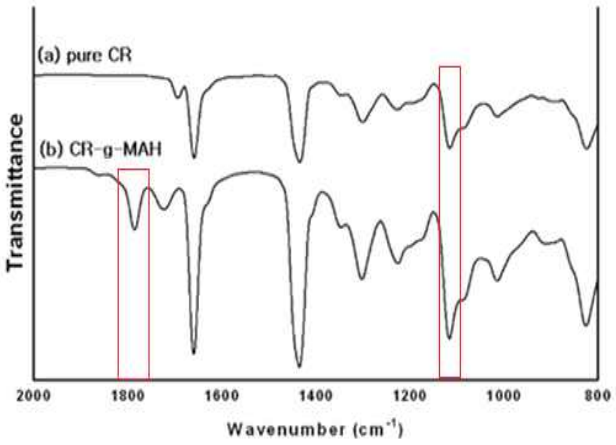


Figure 2. FT-IR spectrums of: (a) pure CR and (b) CR-g-MAH (1785 cm^{-1} : carbonyl absorbance peak, 1100 cm^{-1} : alkene absorbance peak).

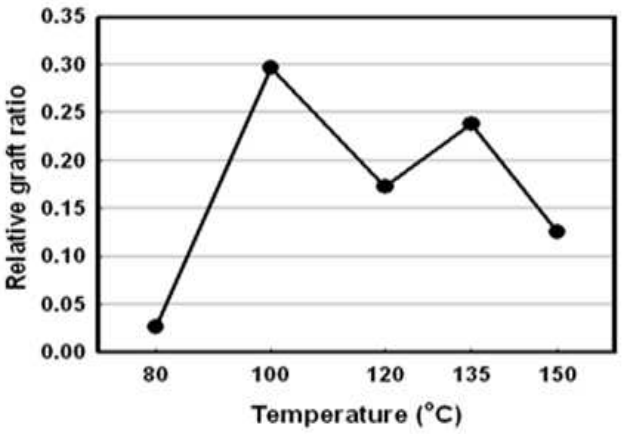


Figure 3. Relative graft ratio with the mixing temperature at fixed MAH content(10 phr).

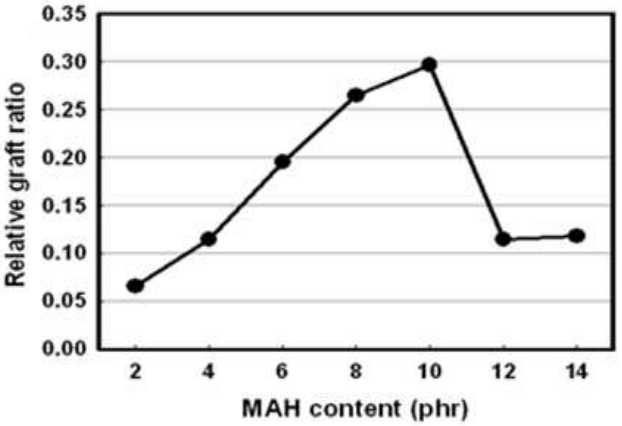


Figure 4. Relative graft ratio with the MAH contents at mixing temperature of 100 ℃.

세기가 약한 anhydride의 1650 cm^{-1}의 특정 peak가 거의 사라지고 1785 cm^{-1}와 1720 cm^{-1} 영역 대에서 peak가 생성이 되었다. 내부혼합기에서 블렌딩 시 전단력과 열에 의해 여기된 MAH는 CR에 SAH의 형태로 그라프팅 된다. CR에 SAH의 그라프팅 정도는 SAH의 1860 cm^{-1} 와 1785 cm^{-1} 영역대의 carbonyl peak의 생성유무로 그라프팅의 진행 정도를 확인하여야 한다. Figure 2에 나타난 바와 같이 그라프팅 반응 후 세기가 약한 1860 cm^{-1} 영역대의 peak는 거의 사라지고 세기가 강한 1785 cm^{-1} 영역대의 carbonyl absorbance peak가 생성되었다. 혼련 시 발생한 열에너지가 succinic acid의 형태보다는 SAH의 형태로 CR에 그라프팅 되는 정도가 높은 것으로 판단되어 anhydride의 1785 cm^{-1} 영역대의 carbonyl absorbance peak와 1100 cm^{-1}영역대의 C=C 결합의 alkene absorbance peak 비를 이용하여 혼련 온도 및 MAH의 함량에 따른 상대적인 그라프트 비율의 정량화를 통해 최적의 개질 조건을 구축하였다. CR과 MAH의 블렌딩 시 혼련 온도에 따른 상대적인 그라프트 비율은 식 (1)과 같이 구했으며 결과는 Figure 3과 4에 나타내었다.

$$\text{Relative graft ratio} = \frac{\text{carbonyl absorbance peak}(1785cm^{-1})}{\text{alkene absorbance peak}(1100cm^{-1})} \quad (1)$$

반응성 단량체로 사용된 MAH의 함량은 10 phr로 고정시키고 60 rpm의 전단속도에서 블렌딩 시 혼련 온도 조건에 따른 상대적인 그라프트 비율을 조사하였다. Figure 3에 나타난 바와 같이 100 ℃에서 최적의 상대적인 그라프트 비율을 보였다. 80 ℃에서는 낮은 열에너지에 의하여 MAH가 CR과의 반응 이외에 여기되지 않고 남아있는 미반응 단량체로 많이 존재하였을 것으로 판단되고 이에 반해 100 ℃ 이상의 온도에서는 높은 열에너지 때문에 여기된 MAH가 CR과의 반응보다는 단량체 사이의 반응이 더 활발히 진행되어 단일중합체의 형성에 의해 온도가 증가할수록 감소하는 경향이 나타난 것으로 판단된다.

블렌딩 시 혼련 온도는 100 ℃로 고정시키고 60 rpm의 전단속도에서 MAH의 함량에 따른 상대적인 그라프트 비율을 조사하였다. Figure 4에 나타난 바와 같이 10 phr의 MAH 함량에서 최적의 상대적인 그라프트 비율을 보였다. 10 phr까지는 상대적인 그라프팅 비율이 증가의 경향을 보이다가 그 이상에서는 감소하였다. 이는 100 ℃ 이상의 높은 온도 조건하에서 블렌딩 시의 경우와 마찬가지로 CR과의 그라프팅 보다는 단일 중합체의 형성에 의해 감소한 것으로 판단된다. FT-IR 분석은 절대적인 정량화가 아닌 상대적인 분석을 통한 정량 분석이기 때문에 본 연구에서 진행된 개질 조건이 최적인지를 확인하기 위하여 gel fraction을 측정하였다. Gel fraction은 FT-IR 분석 전 미반응 단량체 및 단일중합체를 제거하기 위하여 soxhlet시킨 CR-g-MAH을 이용하여 soxhlet 전·후의 무게를 측정하여 식 (2)에 의해 계산하였다.

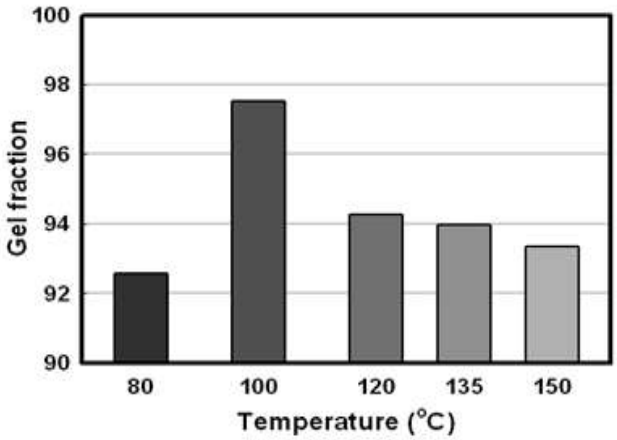


Figure 5. Gel fraction with the mixing temperature at fixed MAH content (10 phr).

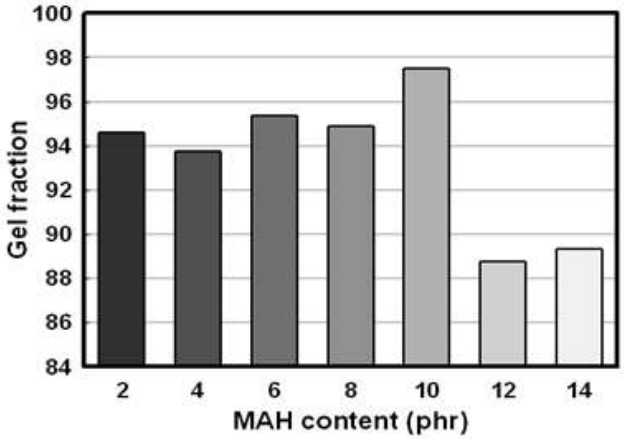


Figure 6. Gel fraction with the MAH contents at mixing temperature of 100 ℃.

$$\text{Gel fraction} = \frac{W}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W는 soxhlet 후 건조된 샘플의 무게이고 W_0는 soxhlet 전의 샘플 무게이다. 식 (2)에 의하여 계산 된 혼련 온도 조건에 따른 gel fraction을 Figure 5에 나타내었다.

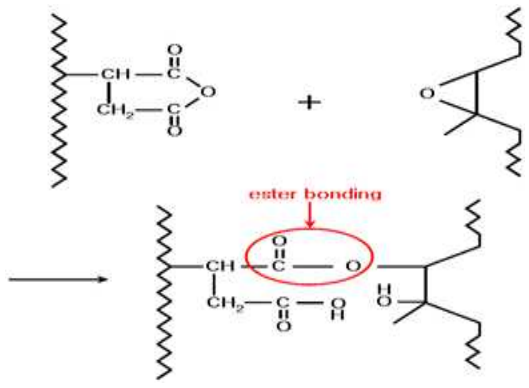
Figure 5에 나타난 바와 같이 100 ℃ 혼련 온도 조건에서 최적의 gel fraction을 보였다. 온도 조건에 따른 gel fraction의 거동은 Figure 3의 상대적인 그라프팅 비율과 마찬가지로 soxhlet 동안 용제에 의해 미반응 단량체가 제거되어 80 ℃에서 최소의 gel fraction이 얻어졌고 120 ℃ 이상의 혼련 온도에서는 열 에너지에 의하여 활발히 형성된 단일중합체가 제거됨으로써 gel fraction이 감소하는 경향을 보였다. MAH함량에 따른 gel fraction은 Figure 6에 나타내었다. 혼련온도는 100 ℃였다.

Figure 6에 나타난 바와 같이 10 phr 에서 가장 높은 gel fraction을 보였다. 8 phr까지는 어느 정도 유사한 gel fraction을 보였고 12 phr, 14 phr에서는 Figure 4의 상대적인 그라프팅 비율과 마찬가지로 형성된 단일중합체가 용제에 제거됨으로써 gel fraction이 감소하였다. FT-IR 분석 및 gel fraction 측정을 통해 블렌딩 시 혼련 온도 조건 및 MAH 함량에 따른 최적의 개질 조건을 구축하였다.

2. Self vulcanizable blend 시스템

가교제의 사용없이 MAH로 개질된 CR과 ENR-50의 블렌딩을 통한 예상되는 self vulcanization 메카니즘을 scheme 2에 나타내었다. Scheme 2에 제시한 바와 같이 CR-g-SAH 에 그라프팅 된 SAH 와 ENR 의 epoxide ring이 열과 압력에 의한 2차 개환반응에 의해 매트릭스간의 ester 결합을 생성시켜 가교제 및 가교 촉진제의 사용 없이 가교 반응이 진행될 것으로 예상되었다.[6-8] 본 가교 시스템은 가교제 및 가교 촉진제의 사용 없이 매트릭스의 functional group을 이용한 가교 반응이어서 레오미터를 이용한 가교 특성의 측정 시 토크가 서서히 증가하여 가교 속도가 느려지는 creep 혹은 marching modulus 거동이 일어나 t_{s2} 및 t_{90}가 지연되어 180 ℃로 가교온도를 결정하였다. ENR의 블렌드 비율은 10~50 wt% 였으며 함량에 따른 경화특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 CR-g-MAH에 ENR 함량이 증가할수록 최대 토크와 최소 토크는 전반적으로 증가하였고 토크 값의 차이 또한 증가하였다. 따라서 ENR 함량이 증가할수록 epoxy group과 CR-g-MAH의 carboxyl group의 가교 반응이 진행되어 가교도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 토크의 증가 경향과는 달리 가교 속도는 빨라지는 경향을 보이는데 ENR 함량이 증가할수록 t_{s2}는 감소의 경향을 보였으나, t_{90}는 30 wt%까지는 감소하다가 40 wt%, 50 wt%에서는 다시 증가하였다. 즉, 30 wt%까지는 CRI가 증가하다가 40 wt%, 50 wt%에서는 감소하였다. 일부 고무 배합물들은 가교 반응 시



Scheme 2. The possible crosslinking mechanism by functional group of CR-g-SAH and ENR.

Table 1. Cure Behavior of Matrix with the ENR Contents

ENR contents (wt %)	M_H (lb-in)	M_L (lb-in)	⊿M (M_H-M_L)	t_{s2} (min)	t_{90} (min)	CRI
10	5.25	1.42	3.83	29.88	70.37	2.47
20	7.87	3.07	4.80	5.85	26.72	4.80
30	14.33	5.05	9.28	1.77	12.80	9.07
40	18.35	5.49	12.86	1.73	25.08	4.28
50	18.32	3.97	14.36	0.78	43.68	2.33

(M_H : Maximum torque, M_L : Minimum torque, t_{s2} : Scorch time, t_{90} : 90% cure time, CRI(Cure rate index) : 100/(t_{90}-t_{s2}), Curing temperature : 180 ℃)

반응이 진행함에 따라 토크가 계속 상승하여 가교 속도가 느려지는 경향을 보인다. 이러한 creep 거동은 CR을 함유하고 있는 배합 고무에서 주로 나타난다. ENR 함량이 10 wt%의 경우 즉, CR-g-SAH 이 과량으로 존재할 경우에는 토크가 서서히 계속 상승하여 가교 속도가 상당히 느려지기 때문에 다른 블렌드 비에 비해 높은 t_{90}를 보이다가 ENR의 함량이 20 wt%, 30 wt%에서는 가교 반응이 진행되어 토크도 증가하고 가교 속도도 빨라지는 기존의 경화 거동과 비슷한 거동을 보였다. 그러나 30 wt%의 임계점을 지나면서 가교속도는 다시 느려진다. 이는 ENR의 epoxy group과 반응할 수 있는 CR-g-MAH의 carboxyl group이 점차 줄어들면서 미반응된 epoxy group이 CR과 가교반응이 진행되어[8] 토크 값 역시 서서히 상승하고 가교 속도 또한 느려지는 것으로 판단된다. ENR 함량이 30 wt%일 때의 레오미터 커브는 토크가 상승하다가 어느 정도 시간부터는 감소하는 reversion 거동을 보인다. 즉 CR-g-MAH 의 carboxyl group과 ENR의 epoxy group이 전부 반응하여 미 반응된 epoxy group이 존재하지 않아 더 이상 CR과의 가교 반응이 진행되지 않고 최대 토크를 가지는 시간이 지나면서부터는 열화 현상에 의해 사슬 절단현상이 일어나는 것으로 판단된다. 따라서 ENR 함량이 30 wt% 때 비록 reversion 거동을 보일 수 있지만 적절한 가교 시간을 선택한다면 열화에 의한 물성 저하를 줄일 수 있을 것으로 판단되어 ENR 함량이 30 wt %일 때를 가장 최적의 블렌딩 비로 선정하였다.

또한 동적 환경에서 사용되는 구조물의 제작 시, 미 경화된 고무로 금형의 복잡한 부분을 완전히 채우기 위해서는 고무 혼합물의 긴 스코치 시간이 요구된다. 따라서 적절한 스코치 시간을 가지며 가교 속도 또한 빠른 30 wt%의 블렌딩 비가 성형성 및 생산성의 측면에서 가장 최적의 블렌딩 조건으로 판단된다. 레오미터로부터 얻은 토크 값을 이용하여 고무 혼합물의 상대적 가교도를 비교함과 더불어 용매에 대한 팽윤도를 이용하여 가교도를 간접적으로 측정하였다. 팽윤도는 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Swelling}(\%) = \frac{\text{Swollen mass} - \text{Original mass}}{\text{Original mass}} \times 100 \quad (3)$$

블렌딩 비에 따라 미리 무게를 측정한 20 x 20 x 20 ㎜ (가로 x 세로 x 두께) 크기의 샘플을 톨루엔에 48 h 동안 침지 시킨 후 수거하여 티슈로 세척 후 팽윤 된 무게를 측정하여 팽윤도 (%) 를 계산하였고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7에 나타난 바와 같이 ENR 함량이 증가할수록 팽윤도가 감소하였다. ENR 함량이 40 wt%, 50 wt%의 경우에는 30 wt%의 경우에 비해 CR-g-MAH의 carboxyl group과 epoxy group의 가교 반응 이외에 미 반응 epoxy group과 SAH가 그라프팅 되지 않은 CR 분율에 의한 가교 반응 즉, 부반응에 의해 팽윤도는 조금 감소한 것을 확인할 수 있다. 경화 특성과 팽윤도 측정을 통하여 CR-g-MAH을 주 매트릭스로 ENR 함량이 30 wt% 블렌딩 되었을 때 오직 functional group에 의한 반응이 진행된다고 판단하였다.

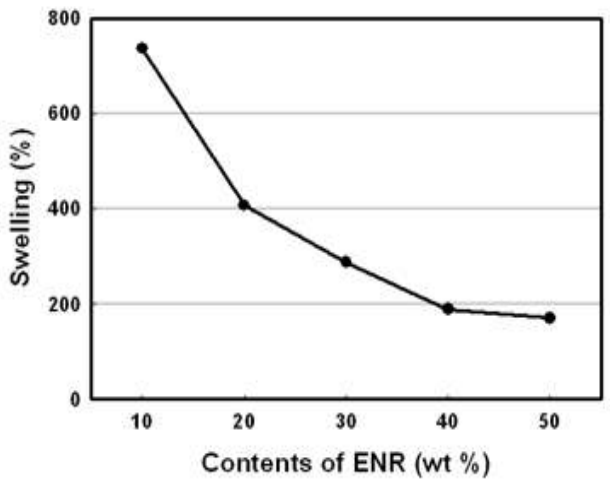


Figure 7. Degree of swelling of CR-g-MAH matrix with the ENR contents.

Table 2. Mechanical Properties of MREs

Type	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (Shore A)
CR-g-MAH/ENR blend	3.4	192	44
CR-g-MAH/ENR blend + MRP **(i-MRE)**	15.8	133	78
CR-g-MAH/ENR blend + MRP + Magnetic field **(a-MRE)**	12.9	154	82

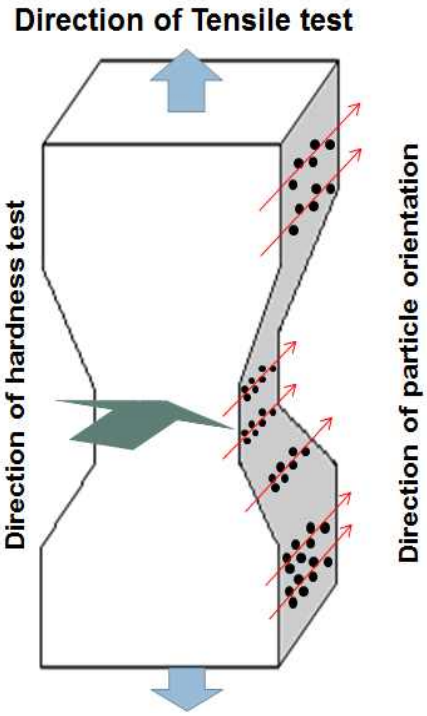
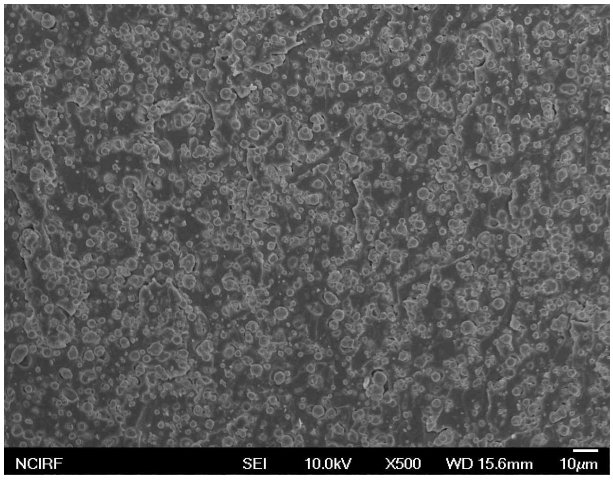


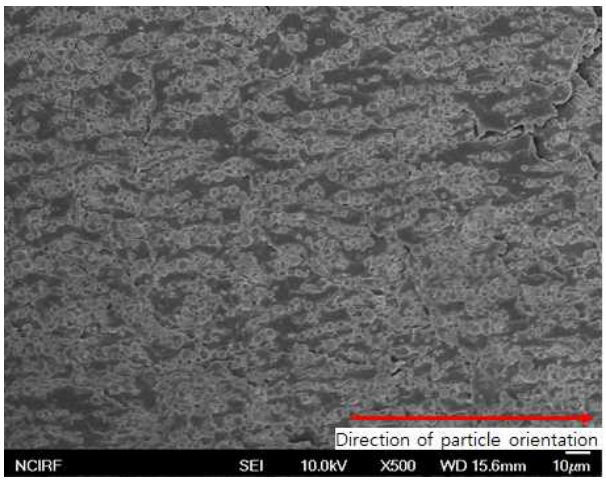
Figure 8. Direction of test and particle orientation in tensile specimen.

3. MRE의 기계적 물성

MRP를 포함하지 않는 CR-g-SAH와 ENR 반응성 블렌드와 MRP를 30 vol% 포함한 i-MRE와 a-MRE의 인장물성과 경도를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 MRP를 포함하지 않는 경우는 인장강도가 3.4MPa을 나타내었지만 MRP의 첨가에 따라 인장강도는 약 4~5배 증가하였다. 카본블랙의 고무 보강 효과와 마찬가지로 표면 활성화된 MRP는 매트릭스 보강효과가 있음을 알 수 있었으며, i-MRE의 경우가 a-MRE의 경우보다 더 높은 인장강도를 나타내었고 경도는 반대의 경향을 나타내었다. 이는 MRE내에 배향된 MRP의 배향특성으로 설명이 가능하다. Figure 8에 인장 시험편 내부의 MRP 배향방향을 그림으로 나타내었는데, Figure 8에 나타난 바와 같이 MRP는 시험편의 두께 방향으로 배향이 이루어졌다. 인장강도의 경우 시험방향이 MRP 배향방향과 수직으로 진행되며 경도 측정은 배향방향으로 진행되기 때문에 a-MRE의 인장강도가 i-MRE보다 낮으며 경도는 반대로 높은 것은 당연한 결과라고 여겨진다. 따라서 인장강도와 경도 결과로부터 MRP의 배향정도를 간접적으로 판단할 수 있다.



(a)



(b)

Figure 9. Morphology of MREs : (a) i-MRE, (b) a-MRE.

Figure 9에 i-MRE와 a-MRE의 모폴로지를 나타내었다. Figure 9(a)는 i-MRE, Figure 9(b)는 a-MRE를 나타내었는데 a-MRE의 경우 상대적으로 MRP배향이 잘 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

Ⅳ. 결 론

자기 유변 탄성체는 재료의 외부에서 자기장이 가해지면

분산된 입자가 자기장의 방향으로 사슬형상의 클러스터를 형성하는 재료이다. 본 연구에서는 기존 유기탄성체의 경화시스템과는 달리 경화제를 사용하지 않고 매트릭스 탄성체 기능기간의 반응을 통해 경화가 이루어지는 self vulcanizable blend system을 도입하였다. CR과 MAH의 반응은 개시제의 반응 없이 전단력과 열을 이용하여 개질을 진행하였는데, carbonyl absorbance peak와 alkene absorbance peak 비를 FT-IR를 통해 확인하여 상대적인 graft ratio를 측정하였는데, MAH가 10 phr, 반응온도가 100 ℃에서 최적의 그라프트 비율을 나타내었다. 함량이 많아지거나 반응온도가 높아질 경우 CR과 그라프팅보다는 단일중합체의 형성에 의해 감소되어 그라프트 비율이 낮아지는 것을 확인하였다. CR-g-MAH과 ENR의 반응을 진행하였을 경우, functional group을 이용한 가교 반응이여서 ENR의 함량이 증가할수록 최대 토크가 증가하고, 가교시간이 짧아지는 경향을 보였고, 30 wt%이상의 ENR이 첨가되면, epoxy group과 반응할 수 있는 CR-g-MAH의 carboxyl group이 줄어들어 미 반응된 epoxy group이 CR과 가교반응이 진행되어 토크 값 역시 서서히 상승하고 가교속도가 느려지는 것을 확인하였다. 또한 자기장 부여장치를 이용하여 a-MRE를 제조하였을 경우 효율적으로 MRP가 자기장 부여방향으로 배향되어 i-MRE에 비해 인장강도는 감소하고 경도는 증가함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 a-MRE가 i-MRE에 비해 더 우수한 MR효과를 나타낼 것으로 판단되며 이에 관한 추가연구가 진행될 예정이다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 전략적핵심소재 기술개발사업 (10047791) 지원에 의해 수행되었습니다.

References

1. J. P. Deng and W. T. Yang, “Self-initiating performance of maleic anhydride on surface photografting polymerization,” *J. Polym. Sci.*, **39**, 3246 (2001).
2. J. P. Deng. W. T. Yang and B. Randy, “Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge transfer complex”, *J. Appl. Polym Sci.*, **77**, 1513 (2000).
3. C. Nakason and A. Kaesman, “The Grafting of Maleic Anhydride onto NR”, *Polymer Testing*, **23**, 35 (2004).
4. C. Nakason and A. Kaesman, “Rheological and curing behavior of reactive blending. I. Maleated NR-Cassava starch”, J. *Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2803 (2001).
5. K. H. Chung and K. S. Yoon, “Basic Study for Development of MRE”, *Elast. Compos.*, **45(2)**, 106 (2010).
6. R. Alex and S. K. De, “Self-vulcanizable blend system based on ENR and carboxylated nitrile rubber”, *J. Polym. Sci.*, **27**, 361 (1989).
7. I. H. Kim and B. K. Kim, “Chloroprene rubber modified epoxidized natural rubber”, *Polymer(Korea)*, **17**, 8 (1993).
8. M. Akiba and A. S. Hashin, “Vulcanization and crosslinking in elastomers”, *Prg. Polym. Sci.*, **22**, 475 (1997).