

SBS/Clay나노복합체의 제조 및 기계적 특성 Preparation and Mechanical Properties of SBS/Clay Nanocomposites

최현국^{1*}, 박세형²
Hyun-Kuk Choi^{1*}, Se-Hyeong Park²

<Abstract>

Styrene-butadiene-styrene copolymer(SBS)/Clay nanocomposites were prepared by melt mixing method with organic clay modified with dimethyl dihydrogenated-tallow amine(Cloisite 15A) and methyl tallow bis (2-hydroxy-ethyl) amine(Cloisite 30A), respectively. From the results of XRD, we found that mono layered silicates were dispersed in SBS matrix and they were exfoliated nanocomposites. Mechanical properties of exfoliated SBS nanocomposites were more improved than those of SBS. Especially, it was found that the addition of small amount of organoclay was enough to improve mechanical properties without increasing hardness.

Keywords : *Styrene-butadiene-styrene copolymer, Nanocomposite, Organoclay*

1. 서론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 상온에서 고무와 같은 유연성과 탄성을 지니고 있으며, 플라스틱과 같이 용융에 의한 성형가공이 가능하고 또한 scrap의 재활용이 가능하다는 측면에서 고무와 플라스틱의 중간 성질을 지니고 있는 물질이라 할 수 있으며, 특히 고무의 대체소재로서 주목할 만한 소재이다.

이 가운데서도 폴리스티렌계 열가소성 탄성체인 styrene-butadiene-styrene block copolymer (이하, SBS)는 유연성 및 탄력성 등이 기존의 가황고무에 가장 가까운 성질을 지니고 있기 때문에, 고무 대체소재로서 특히 신발 out-sole 분야에서 상당한 주목을 받고 있으며, 이의 적용 범위 또한 조금씩 확대됨으로서 수요량이 점차 증대되고 있다.

그러나 이러한 SBS는 유연성 및 탄성은 우수한 반면에, 인장강도, 인열강도 및 신장율 등의 각종 기계적 물성이 약하며, 저경도화가 어렵고 잘 미끄러지는 취약점을 지니고 있으며, 또한 내열성 및 내노화성이 불량하기 때문에 고무 대체소재 또는 신규 적용분야의 범위가 상당히 제한적일 수밖에 없는 문제점을 지니고 있다¹⁾.

또한, 각종 플라스틱 기재에 상용화제 또는 보강제로 SBS가 소량 첨가함으로써 상용성의 증대, 충격강도 또는 강인도의 증대효과를 나타내고 있으며²⁻⁴⁾, 고무의 대체분야로서는 자동차용 내장재 또는 신발용 out-sole 소재로서 소량 사용되고 있다^{5,6)}.

한편, 최근 들어 국내·외적으로 매우 활발히 연구가 진행되고 있는 고분자 나노복합체는 폴리머 기재에 유기화 clay를 미세하게 분산시켜

^{1*}정회원, 교신저자, 경북대학교 과학기술대학 나노소재공학부 교수, 工博, E-mail : chc@knu.ac.kr

²영남대학교 공과대학 화학공학부

^{1*}Corresponding Author, School of Nano & Materials Science and Technology, Prof., Ph. D.

²School of Chemical Engineering, Yeungnam University

삽입 또는 박리시킴으로서 제조되는데, 이러한 고분자 나노복합체는 기재로 사용되는 고분자의 물리적 특성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있다⁷⁻¹⁵⁾. 그러나 현재까지 이러한 유기화 clay를 이용한 고분자 나노복합체는, 기재로 사용되는 고분자 또는 유기화 clay의 종류에 따라 그 특성 향상에 있어서 선택적이고 제한적이라는 문제점을 지니고 있다.

따라서, 본 연구에서는 SBS의 물리적 특성 향상을 위한 목적으로, 합성된 유기화 clay의 종류에 따라 SBS/clay나노복합체를 제조하고, 주로 단점으로 지적되는 기계적 특성들에 대해 이들의 상관관계를 비교·관찰하였고, 또한 상용화제로서 maleic anhydride(이하, MAH)를 첨가함에 따른 특성변화를 비교·고찰하였다.

2. 실험

2-1. 재료

본 연구에 사용된 SBS는 (주)금호석유화학에서 생산한 상업용 KTR-201(스티렌 함량 30wt%)을 사용하였으며, MAH(mw 98.06)는 (주)순정화학 제품을 정제없이 사용하였으며, 개시제는 순도98%인 decumyl peroxide(DCP)를 사용하였다. 그리고 Na⁺-MMT는 Kunipia F(일본 Kunimine사)를 사용하였으며, 이것의 양이온 교환능(cationic exchange capacity, CEC)은 119 mequiv/100g이다. 사용한 개질 유기 MMT는 Southern Clay사의 Cloisite 15A와 Cloisite 30A이다.

2-2. 실험

SBS를 60℃ 건조기에서 약 8시간 동안 건조시킨 후, 150℃로 가온된 혼합기(Trie Shokai사, Model TBV-03)에 SBS와 clay를 투입하여 약 15분간 혼련시켰으며, 분산성을 높이기 위하여 개방형 Roll Mill(Yasuda Seiki사, Model 191-TM 6")을 사용하여 설정온도 150℃에서 약 5분간 혼련시킨 다음, 150℃로 가온된 프레스기(Carver사, Model #3925)에서 약2mm 시트를 제조하였다. 이때 SBS에 대한 clay의 함량은 각각 0, 2, 4, 6, 8 phr로 하였다. 한편, MAH

로 개질된 SBS는 먼저 SBS가 용융된 혼합기에 MAH 1.0phr을 투입하여 약 4분간 혼련한 다음, 개시제인 DCP를 0.07phr 투입하여 약 3분간 혼련해서 MAH-g-SBS를 제조하였다.

2-3. 특성

X-선 회절패턴은 Cu K_α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기(D/MAX-2500)를 사용하여 1°에서 20°까지 0.02°의 간격으로 측정하였다. 이때, 분말인 친유기성 MMT는 통상의 방법으로 X-선 회절 패턴을 얻었으며, SBS나노복합체는 압축성형법으로 필름을 제조하여 X-선 회절 패턴을 얻었다.

인장강도(tensile strength), 파단시 신장율(elongation at break)을 측정하기 위하여 만능시험기(Zwick사, Model 4935)를 사용하였으며, 경도는 Constant Loader(Asker, CL-150)에 지지된 Shore A type 경도계를 이용하였고, 미끄러짐 정도는 Slip Tester(Yasuda Seiki사, No. 162-SLH)를 사용하여 ASTM D 1894 규격에 따라 측정하였으며, 반발탄성은 Resilience Tester(Wallace사, Model C89081-1)로 ASTM D 2632 규격에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고분자 나노복합재료의 제조 방법과 개질된 몬모릴로나이트의 선정은 매우 중요하다. 특히, 고분자를 몬모릴로나이트의 층간에 삽입시키기 위해서는 유기화제로서 사용한 유기물과 고분자와의 상용성도 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 상업화된 개질 몬모릴로나이트인 Cloisite 15A와 Cloisite 30A를 이용하여 고분자나노복합재료를 제조하였다. 제조된 나노복합재료를 확인하는 방법로서는 XRD가 있다. 일반적으로 고분자 나노복합재료에는 삽입형과 박리형 나노복합재료가 있는데, 본 실험에서 제조된 고분자 나노복합재료를 확인하기 위하여 XRD로 확인한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 (a)에서 보는 바와 같이 Na⁺-MMT의 경우 실리케이트의 층간거리가 12.5Å임을

알 수 있으며, 나노복합재료용으로 사용한 개질된 몬모릴로나이트인 Cloisite 15A와 Cloisite 30A의 경우 실리케이트의 층간 거리가 Na⁺-MMT의 경우보다 각각 증가하였음을 Fig. 1의 (b)와 (e)로부터 알 수 있다.

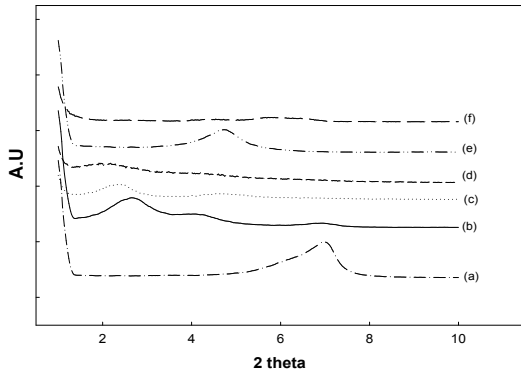


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of (a) Na⁺-MMT, (b) Cloisite 15A, (c) SBS/Cloisite 15A nanocomposite, (d) SBS-g-MAH/Cloisite 15A nanocomposite, (e) Cloisite 30A, and (f) SBS/Cloisite 30A nanocomposite.

이와 같이 몬모릴로나이트를 유기기로 개질시키는 이유로서는 실리케이트의 층간거리를 넓혀주어 고분자의 삽입을 용이하게 할 뿐만 아니라 몬모릴로나이트의 특성을 친수성에서 친유성으로 개질시켜 고분자와의 상용성을 향상시키는 목적도 있다. 이러한 여러 이유로 고분자 나노복합재료의 제조에 있어서 무엇보다도 개질된 몬모릴로나이트의 선택은 매우 중요하다. Fig. 1의 (c)는 SBS를 Cloisite 15A와 혼합하여 제조된 나노복합재료의 경우로서 고분자의 매트릭스에 분산되어 있는 MMT의 층간 거리가 Cloisite 15A의 층간거리보다는 증가하였으나 실리케이트의 층간 거리가 완전히 박리되지 않았음을 보여주고 있는데, 즉, 삽입형 나노복합재료임을 보여주고 있다. 일반적으로 삽입형 고분자 나노복합재료와 박리형 고분자 나노복합재료에 있어서 고분자의 물성에 미치는 영향은 고분자의 종류에 따라 차이는 있으나, 대체로 박리형 고분자 나노복합재료의 경우가 월등히 우수한 것으로 보고되고 있다. 폴리프로필렌 고분자 나노복합재료 제조에 관한 보고에 의하면¹⁶, 고분자 나노복합재료를 제조할 때 폴

리프로필렌 고분자에 일부 MAH가 공중합 되어 있는 중합체를 혼합할 경우, 더욱 쉽게 박리형 고분자 나노복합재료를 제조할 수 있음을 발표하였다. 이에 MAH를 첨가한 개질SBS와 Cloisite 15A로부터 제조한 나노복합재료의 XRD를 Fig. 1의 (d)에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 고분자의 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트의 층간거리가 완전히 박리되었기 때문에 몬모릴로나이트의 특성피크를 관찰할 수 없는, 즉, 박리형 나노복합재료임을 알 수 있다. 그리고 몬모릴로나이트 Cloisite 30A와 SBS로부터 제조된 나노복합재료의 XRD를 Fig.1의 (f)에 나타내었는데, 그림에서 보는 바와 같이 박리형 고분자 나노복합재료가 되었음을 알 수 있다. Cloisite 30A와 Cloisite 15A 자체의 실리케이트 층간거리는 Cloisite 15A가 더욱 컸으나, 이들과 SBS 수지와와의 혼합에 의하여 제조된 고분자 나노복합재료의 경우에는 오히려 Cloisite 30A의 경우가 실리케이트 층간의 분리가 더욱 용이함을 보여주고 있다. 이것은 개질시킨 유기화제와 고분자와의 상용성과 많은 관계가 있는 것으로 판단된다.

제조된 고분자 나노복합재료의 기계적 특성 중에서 경도를 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

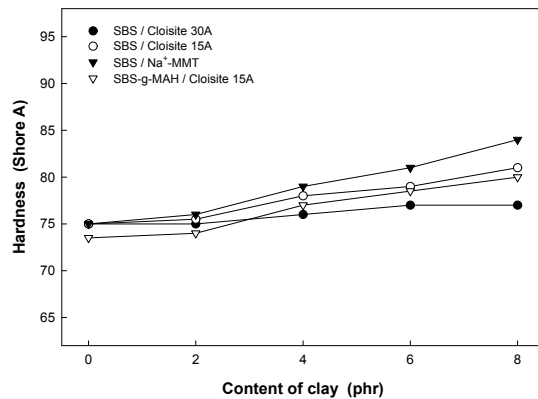


Fig. 2. Hardness of SBS/Clay nanocomposites.

대체적으로 몬모릴로나이트의 함량이 증가할수록 고분자의 경도가 증가함을 나타내고 있으며, 순수한 Na⁺-MMT를 고분자에 혼합하였을

경우 상대적으로 유기기로 치환된 MMT를 사용한 경우 보다 상대적인 경도 증가비가 큼을 알 수 있다. 일반적으로 고분자의 매트릭스에 무기물이 혼합되어 있을 경우 고분자의 특성과 무기물 각각의 고유 특성을 그대로 지니고 있기 때문에 대체로 고분자의 경도는 증가한다. 그러나 Na^+ -MMT를 단순 혼합하였을 경우에는 무기입자의 고유특성이 있으나, 삽입 또는 박리형 고분자로 되었을 경우에는 MMT의 실리케이트 층간에 일부 고분자가 삽입됨으로서 나노 크기의 실리케이트 단일층으로 분산되고, 이로 인해 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 MMT의 고유 특성이 상실되기 때문에 MMT에 의한 고분자의 경도 변화가 거의 없는 것으로 생각된다.

Fig. 3에는 MMT의 양에 따른 고분자의 인장강도를 나타내었다.

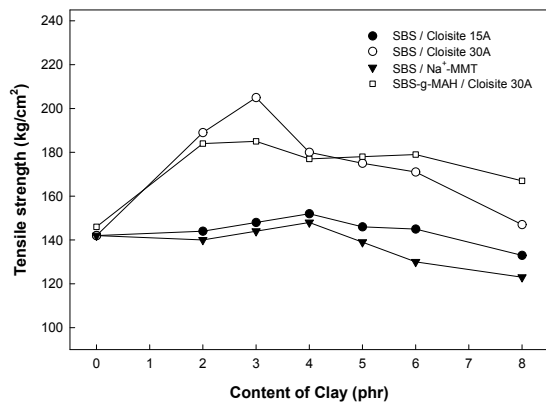


Fig. 3. Tensile strength of SBS/Clay nanocomposites.

일반적으로 고분자에 무기입자를 혼합하였을 경우 고분자의 인장강도는 무기입자와 고분자간의 계면에서의 파단이 일어남으로서 감소한다. 그러나 본 실험의 결과에서는 Na^+ -MMT를 사용할 경우는 MMT의 양에 의한 고분자의 인장강도의 변화가 거의 없음을 알 수 있으나, MMT의 양이 3 phr까지는 오히려 고분자의 인장강도가 증가하다가 그 이상에서는 오히려 인장강도가 감소함을 나타내고 있다. 그리고 Cloisite 15A를 사용한 경우는 실리케이트 층이 완전히 박리되지 않았기 때문에 Na^+ -MMT와

비슷한 거동을 보여주고 있으며, 고분자 매트릭스에 실리케이트 층이 완전히 박리된 고분자나노복합재료의 경우 인장강도가 더욱 증가함을 나타내고 있다. 따라서 고분자나노복합재료에 있어서 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트의 특성에 따라서 고분자 물성에 미치는 영향이 큰 것을 알 수 있다.

고분자의 신장율을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

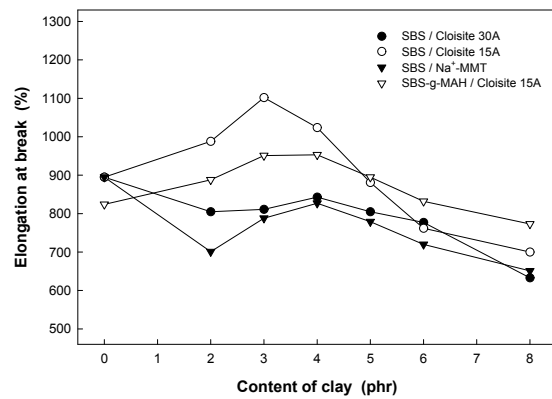


Fig. 4. Elongation at break of SBS/Clay nanocomposites.

그림에서 보는 것과 같이 고분자의 인장강도의 결과와 비슷하게 MMT의 일정한 양이 고분자의 매트릭스에 분산되어 있을 경우 인장강도가 증가하다가 그 이상에서는 감소함을 알 수 있다. 무기물이 혼합된 고분자의 인장강도는 역시 무기입자와 고분자와의 계면에서 파단이 일어나기 때문에 고분자의 신장율이 많이 떨어진다. 그러나 고분자나노복합재료에서는 적당량의 MMT가 분산되어 있을 경우에는 오히려 고분자의 신장율이 증가함을 보이는데, 이는 실리케이트층이 나노 크기로 박리됨으로서 무기물 자체의 작아진 표면적과 양호한 분산성에 기인한 것으로 생각된다. 하지만 실리케이트 층이 필요 이상으로 다량 분산되어 있을 경우는 고분자의 신장율이 감소함을 나타내고 있는데, 이는 과량으로 인해 박리된 실리케이트층이 중첩되거나 조밀해 짐으로서 고분자 매트릭스의 물성을 감소시킨 것으로 생각된다. 고분자의 반발 탄성율을 Fig. 5에 나타내었다.

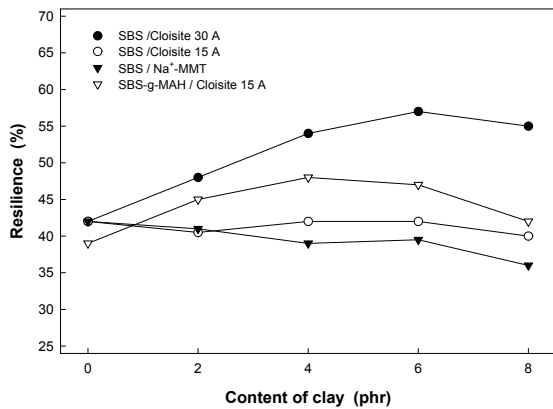


Fig. 5. Resilience of SBS/Clay nanocomposites.

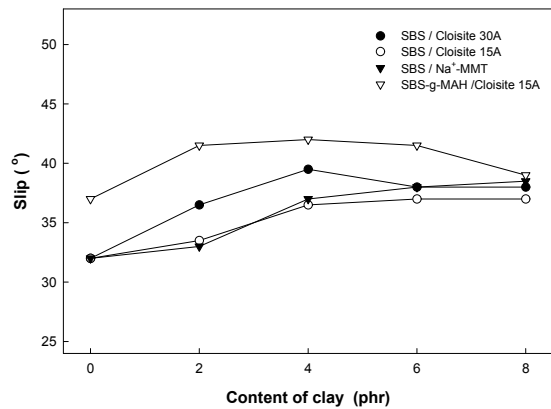


Fig. 6. Slip value of SBS/Clay nanocomposites.

그림에서 보는 것과 같이 고분자 나노복합재료의 경우 MMT의 양이 증가함에 따라서 고분자의 반발탄성율이 증가함을 나타내고 있다. 그러나 고분자에 Na⁺-MMT를 혼합하였을 경우 MMT의 양이 증가함에 따라 고분자의 반발탄성율이 다소 감소함을 보여주고 있다. 이러한 현상은 고분자 매트릭스에 실리케이트 층이 단일층으로 분산되어 있을 경우는 실리케이트 층의 종횡비가 크기 때문에 이로 인한 지지대 역할로 실리케이트 층의 반발탄성이 증가하기 때문이며, 실리케이트 층이 박리되지 않고 단순 고분자에 Na⁺-MMT로 혼합되어 있을 경우는 무기입자의 반발 탄성율이 거의 없기 때문으로 생각된다.

일반적으로 SBS의 표면 미끄러짐은 사용 환경에 따라서는 단점 중의 하나로 지적되고 있다. Fig. 6에 미끄러지는 정도를 나타내는 내slip특성을 나타내었다.

대체적으로 MMT의 함량이 증가함에 따라 내slip특성이 증가되는 경향이 나타남으로서 무기입자의 증가로 인해 표면과의 마찰특성이 증대되는 것으로 생각되었으며, 특히 Na⁺-MMT와 개질된 MMT의 차이에 비해 상용화제로 MAH가 도입된 변성 SBS나노복합재료에서 한층 우수한 특성을 나타내었으며, 이는 무기입자의 박리에 의한 입자수 증가와 이에 따른 마찰면의 단위면적당 입자의 분포밀도 증가로 인해 마찰특성이 증가되는 것으로 생각된다.

4. 결론

Cloisite 15A와 Cloisite 30A를 이용하여 SBS 수지의 나노복합재료를 제조할 수 있었으며, 특히 15A를 적용한 경우 완전 박리된 형태의 고분자 나노복합재료를 제조할 수 있었다. 제조된 고분자 나노복합재료는 기계적 특성이 향상되었다. 특히 15A 약 3phr 첨가했을 때, 과도한 정도의 상승 없이 기계적 특성이 향상되는 결과를 나타내었으며, 박리된 무기입자와 매트릭스 간의 상호작용으로 인해 인장강도와 신장율이 동시에 증가되는 특성을 나타내었다. 또한 SBS의 단점인 slip성과 반발탄성의 개선효과도 우수한 것으로 나타남으로서, SBS나노복합재료가 고무 대체소재로서 한층 확대될 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) B. S. Shin and S. U. Park, *Rubber Technology*, **20**, 42 (1990).
- 2) G. Radonjic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 291 (1999).
- 3) I. Yamaoka, *Polymer*, **39**, 1765 (1998).
- 4) E. V. Sanchez, M. M. Pradas, B. R.Figueroa, and F. R. Colomer, *J. Euro.*

- Polym.*, **36**, 1893 (2000).
- 5) S. U. Lim, J. S. Yoon and J. S. Ryu, *Rubber Technology*, **1**, 168 (2000).
- 6) J. K. Kim, J. Y. Park, K. G. Lee, C. H. Bae, and S. J. Kim, *Rubber Technology*, **1**, 87 (2000).
- 7) A. Riva, M. Zanetti, M. Braglia, G. Camino, and L. Falqui, *Polymer Degradation and Stability*, **77**, 299 (2002).
- 8) G. S. Sur, H. L. Sun, S. G. Lyu, and J. E. Mark, *Polymer*, **42**, 9783 (2001).
- 9) Y. U. An, J. H. Chang, Y. H. Park, and J. M. Park, *Polymer(Korea)*, **26**, 381 (2002).
- 10) Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Materials*, **10**, 1820 (1998).
- 11) S. G. Lyu, J. W. Han, S. H. Park, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 331 (2003).
- 12) E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
- 13) K. A. Carrado and L. Xu, *Chem. Mater.*, **10**, 1440 (1998).
- 14) H. Shi, T. Lan, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
- 15) R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).
- 16) M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
-
- (접수:2013.12.23, 수정:2014.01.15, 게재 확정:2014.02.21)