

디메틸아크릴산 아연을 이용한 아크릴로나이트릴-부타디엔 고무 나노복합체의 제조 및 물성

진원섭 · 이해성* · 나창운†

전북대학교 신소재공학부, *한국기초과학지원연구원 전주분소
(2003년 8월 9일 접수, 2004년 3월 19일 채택)

Preparation and Physical Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber Nanocomposites Filled with Zinc Dimethacrylate

Won Seop Jin, Hae Seong Lee*, and Changwoon Nah†

School of Advanced Materials Engineering, *Korea Basic Science Institute (Jeonju Branch),
Chonbuk National University, 664-14, Duckjin-gu, Jeonju 561-756, Korea

†e-mail : cnah@moak.chonbuk.ac.kr

(Received August 9, 2003; accepted March 19, 2004)

초록 : 아크릴로나이트릴-부타디엔 고무에 디메틸아크릴산 아연을 적용하여 탄성나노복합체를 제조하였고, 디메틸아크릴산 아연의 첨가방법 및 함량에 따른 가교구조, 기계적 물성, 파단면 형태를 조사하였다. 디메틸아크릴산 아연의 함량증가에 따라 이온가교결합의 증가에 기인하여 총 가교밀도는 증가하였다. 인장강도와 인열강도는 디메틸아크릴산 아연 함량이 증가함에 따라 증가하여 최대치를 보인 후 하락하는 경향을 보였다. 디메틸아크릴산 아연 첨가방법에 따라 인열강도와 균열저항성은 크게 영향을 받았다. 즉, 용융혼합과정에서 실시간으로 산화아연과 메타아크릴산을 반응시켜 디메틸아크릴산 아연을 형성시키는 나노복합체가 디메틸아크릴산 아연 분말을 직접 첨가하는 복합체에 비해 월등히 높은 인열강도와 균열저항성을 보였다. 이는 실시간 나노복합체가 분말첨가 복합체보다 디메틸아크릴산 아연 입자크기가 더 작고 균일하게 분산되기 때문에 기인된 것으로 나타났다.

ABSTRACT : Elastomeric nanocomposites were prepared by employing zinc dimethacrylate into an acrylonitrile-butadiene rubber, and their network structures, mechanical properties, and fracture morphologies were investigated according to the adding methods and contents of zinc dimethacrylate. The total crosslink density increased with increasing the zinc dimethacrylate level, due to increased ionic bonds. Both the tensile strength and tear strength increased with increasing zinc dimethacrylate loadings, and then decreased after reaching a maximum value. It was found that the tear strength and crack resistance were greatly affected by the mixing method of zinc dimethacrylate. The *in-situ* nanocomposites, where zinc dimethacrylate particles were formed by the reaction of zinc oxide and methacrylic acid, showed much improved tear strength and crack resistance compared to those of the nanocomposites based on the direct mixing of zinc dimethacrylate powders. This was because of the finer zinc dimethacrylate particles and improved dispersion of the *in-situ* nanocomposites.

Keywords : nanocomposite, acrylonitrile-butadiene rubber, zinc dimethacrylate, mechanical property.

1. 서론

최근 디메틸아크릴산 아연 (ZMA)과 같은 불포화 카르복시산 금속염을 극성 탄성체에 첨가한 후 가교반응을 통한 상분리에 의해 약 20~30 nm 크기의 단단한 블

록을 유도함으로써 고강도의 탄성나노복합체가 제조된 바 있고, 관련 연구도 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ 일반적으로 과산화물을 이용하여 가교된 불포화 카르복시산염 함유 탄성나노복합체는 인장강도, 인열강도, 내마모성과 극한 물성이 우수하고, 높은 경도와 인장 탄성률을 나타내는

것으로 보고된 바 있다.^{1,4,7} 이러한 물성보강의 원인으로 는 가교반응 동안 카르복시산염 자체의 공중합에 의해 20~30 nm 크기의 나노입자를 형성함과 동시에 탄성체 내에서 그래프트 반응을 통하여 탄성체 사슬간 이온결합을 형성함으로써,^{1,8} 탄성체에 보강효과를 나타낸다.⁹⁻¹¹

Nagata 등은 수소화 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 (HNBR)/ZMA 복합체에 대해 보강효과를 조사하였는데, 기존의 일반적인 보강제인 카본블랙에 비해 월등히 높은 인장 및 인열강도를 보고하였고,¹ Yuan 등은 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 (NBR) 내에서 용융혼합 동안 실시간 (*in-situ*)으로 합성된 ZMA의 보강효과도 확인한 바 있다.² 특히, 금속염 분말을 용융혼합으로 탄성체 매트릭스에 첨가하는 대신 용융혼합과정에서 금속염을 직접 반응시키는 경우 일반적인 기계적 물성이 향상되는 것은 물론이고 탄성체의 극성에 크게 의존하지 않고 물성보강 효과를 나타내는 것으로 보고되고 있기 때문에^{2,3,12} 이에 대한 보다 심도있는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 NBR 매트릭스에 ZMA를 분말형태로 직접 첨가하는 방법과 실시간으로 반응·혼합시키는 방법으로 NBR/ZMA 복합체를 제조하였고, ZMA 함량에 따른 가교구조 및 제반 기계적 물성을 조사하였다. 아울러 파단면 형태도 조사하여 기계적 물성과의 상관성을 조사하였다.

2. 실험

재료 및 시편 제조. 고무는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 (NBR : 아크릴로니트릴 함량 34%, 100 °C 무니 (Mooney) 점도 41, 금호석유화학)를 사용하였고, 가교제는 디큐밀 (dicumyl) 퍼록사이드 (DCP, Aldrich Chemical Co.)를 선택하였다. 본 연구에서 보강제로 사용된 디메타아크릴산 아연 (ZMA)은 Aldrich Chemical Co.로부터 ZMA 분말형태를 구입하여 NBR에 직접 첨가하는 방법과 ZnO (Aldrich Chemical Co.)와 메타아크릴산 (MAA, Aldrich Chemical Co.)을 용융혼합 과정에서 반응시켜 첨가하는 *in-situ* (실시간) 반응혼합법으로 첨가하였다. 이렇게 제조된 복합체를 각각 NBR/ZMA-P와 NBR/ZMA-IS로 표기하였다.

ZMA 분말 혼합법은 내부혼합기 (Haake Rheocord 9000, Germany)를 이용하여 초기온도 40 °C, 로터속도 60 rpm에서 3분 동안 NBR 고무를 혼련 (mastication) 과정을 거친 후 ZMA 분말을 첨가하고 5분 동안 혼합하여 ZMA 마스터배치 (masterbatch)를 제조하였다. 실시간 반응혼합법은 내부혼합기에서 3분 동안 혼련된 NBR에 ZnO를 첨가한 후 4분 동안 혼합한 후 MAA를 넣고 ZnO와 MAA간

에 충분한 반응을 유도하도록 혼합토크가 평형상태가 될 때까지 혼합하여 ZMA 마스터배치를 제조하였다. 제조된 두 종류의 마스터배치에 가교제인 DCP의 첨가는 이축밀 (two-roll mill, Farrel 8422, USA)에서 2분 동안 혼합한 후 쉬이트 (sheet) 형태로 뽑아내었다. 가교조건의 결정은 160 °C에서 가교레오미터 (ODR, Alpha Technologies, USA)를 이용하여 결정하였다. NBR 컴파운드의 가교는 17.6 MPa 압력에서 미리 결정된 적정 가교조건으로 가압프레스 (Carver WMV50H, USA)를 이용하여 압축성형으로 약 2 mm 균일한 두께의 고무 쉬이트를 제조하였다. Table 1에 조성비를 나타내었다.

가교형태 및 밀도측정. 가교형태 및 밀도의 측정은 팽윤법과 영 (Young) 탄성률을 이용하여 조사하였다. 먼저 팽윤법의 경우 각 조성별로 3개의 시편을 아세톤에 담구어 평형상태의 팽윤비를 측정하였고, 다음 식을 이용하여 NBR의 부피분율 (V_r)을 결정하였다.^{2,13}

$$V_r = \frac{m_o \cdot \phi \cdot (1 - \alpha) / \rho_r}{m_o \cdot \phi \cdot (1 - \alpha) / \rho_r + (m_s - m_d) / \rho_s} \quad (1)$$

여기서 m_o 는 팽윤전 시편의 무게, m_s , m_d 는 각각 팽윤 후 및 건조 후 시편의 무게이며, ϕ 는 가교체 내의 고무의 무게분율이고, α 는 팽윤동안 검고무 (gum rubber)의 무게손실, ρ_r , ρ_s 는 각각 고무와 용매의 밀도를 나타낸다.

전술한 바와 같이 NBR/ZMA 가교체 내에는 공유결합 (C-C)과 ZMA 클러스터 형성에 기인된 이온결합이 공존하는 것으로 알려져 있다.^{1,6,8} 따라서 상기에서 주어진 V_r 은 이들 두 가지 결합을 포함하는 총 가교밀도에 대한 척도로 볼 수 있다. 총 가교밀도 중 공유결합과 이온결합의 구성비는 여러 가지 물성에 많은 영향을 미칠 것으로 예상되기 때문에 본 연구에서도 가교형태를 조사하기 위해 이온결합을 0.05 M 염산/아세톤 용액 중에서 해리한 후² 식 (1)을 이용하여 NBR 부피분율을 구하여 공유결합 가교밀도 (V_{rc})를 얻었고, V_r 과 V_{rc} 의 차이로부터 이온결합 가교밀도 (V_{ri})를 얻었다.

팽윤법에 의한 가교밀도와의 비교를 위하여 영 탄성률로부터 가교밀도를 얻었다. 영 탄성률은 무게가 다른 일

Table 1. Formulation and Materials Used (unit: phr)

ingredients	NBR/ZMA-P	NBR/ZMA-IS
NBR	100	100
ZMA	0~80	-
ZnO	-	0~27.6
MAA	-	1~58.5
DCP	1	1

런의 추를 고무스트립 (rubber strip)에 메달고 변형을 조사하여 측정하였다.¹⁴ 선형탄성을 가정하여 다음과 같은 관계로부터 활성망상 사슬분절 (active network chain segments)의 농도 (n)를 구하여 가교밀도의 척도로 삼았다.

$$n = \frac{E}{3RT} \quad (2)$$

여기서 E 는 영 탄성률, R 과 T 는 각각 기체상수와 절대온도이다.

기계적 물성 측정. 인장특성은 인장시험기 (UTM, USA)를 사용하여 ASTM D412에 따라 상온 및 500 mm/min의 크로스 헤드 (cross-head) 속도로 측정하였다. 인열강도는 trouser 시험법에 따라 인장시험기를 사용하여 ASTM D624에 따라서 상온 및 50 mm/min의 크로스 헤드 속도로 측정하였다. 측정시 시편의 변형을 최소화시키기 위해 시편에 천을 부착하였고, 압축성형법으로 제조하였다. 인열강도 (G_c)는 인열힘 (F)으로부터 다음과 같은 식으로 계산하였다.¹⁵

$$G_c = \frac{2\alpha_s^2 F}{t} \quad (3)$$

여기서 α_s 는 선형팽윤비 (linear swelling ratio)로써 본 연구에서는 팽윤조건이 아니므로 1을 사용하였고, t 는 파단두께이다.

피로파괴시험은 순수전단 (pure shear) 시편에 가로방향으로 약 3 cm의 초기균열을 가한 후 약 0.6~2.5의 반복적인 동적변형을 2 Hz의 속도로 가하면서 균열의 성장속도를 구하였는데, 균열속도는 단위 반복회수 (n)에 대한 균열성장 길이 (c)의 비율, 즉, dc/dn 으로 정의된다. 얻어진 균열성장 속도를 다음 식으로 구할 수 있는 인열에너지 (G)와의 관계를 조사하였다.¹⁶

$$G = Wh_0 \quad (4)$$

여기서 W , h_0 는 각각 시편의 변형 에너지 밀도 (strain energy density)와 변형을 가하지 않은 상태의 시편길이를 나타낸다.

광각 X-선 회절분석 (WAXD). ZMA 함량과 제조방식에 따른 NBR 컴파운드의 가교 전후의 광각 X-선 회절패턴을 조사하였다. 회절분석기는 Rigaku사 2500PC 모델을 사용하여 CuK radiation (40 kV×40 mA) 조건으로 2θ

=3.5~80° 조건에서 측정하였다.

파단면 형태분석. 인열시편의 파단면을 gold coating 한 후 주사전자 현미경 (SEM, JEOL JSM-5900)으로 관찰하였다. 가교체내의 ZMA 입자의 크기 및 가교체의 단면 분석을 위해 액체질소 하에서 절단된 파단면을 atomic force microscopy (AFM, Nanoscope IV, Digital instrument Co.)를 사용하여 tapping mode로 조사하였다.

3. 결과 및 토론

가교밀도 및 형태. ZMA 첨가 고무복합체는 퍼옥사이드 존재 하에서 가교시키면 공유결합과 ZMA 클러스터에 의한 이온결합이 형성되는 것으로 알려져 있다.¹³ 본 연구에서도 이를 확인하기 위해 평형팽윤 상태의 젤 (gel) 중 NBR의 부피분율, V_f 를 구하였고 이를 총 가교밀도의 척도로 삼았다. 산 조건하에서 이온결합을 분해한 후 재차 NBR의 부피분율을 측정하였고 이를 공유결합에 대한 가교밀도, V_{rc} 의 척도로 삼았다. 그리고 V_f 와 V_{rc} 의 차이로부터 이온결합에 대한 가교밀도, V_{ri} 를 얻었고, 그 결과를 Figure 1에 ZMA 함량에 대해 도시하였다. V_f 는 NBR/ZMA-P가 NBR/ZMA-IS에 비해 전체적으로 높았고, ZMA 함량이 80 phr 까지 증가함에 따라 거의 두배 가까이 큰 폭으로 증가하였는데, 이는 이온결합의 증가에서 기인된 것으로 생각된다. 반면, V_{rc} 의 경우 ZMA 함량을 20 phr 까지 증가시키기에 따라 V_{rc} 는 감소하여 ZMA가 전혀 첨가되지 않은 순수 NBR 가교체보다 낮았고, 그 이상의 ZMA 함량증가에는 거의 일정한 값을 나타내었다. ZMA 첨가에 의한 공유결합의 감소는 ZMA가 NBR 사슬에 그래프팅되거나 ZMA 자체의 중합과정에서 일부 퍼옥사이드의 자유라디칼을 소모하기 때문에 기인되는 것으로 설명된 바 있고,² EPDM/ZMA 가교체에서도 유사한 경

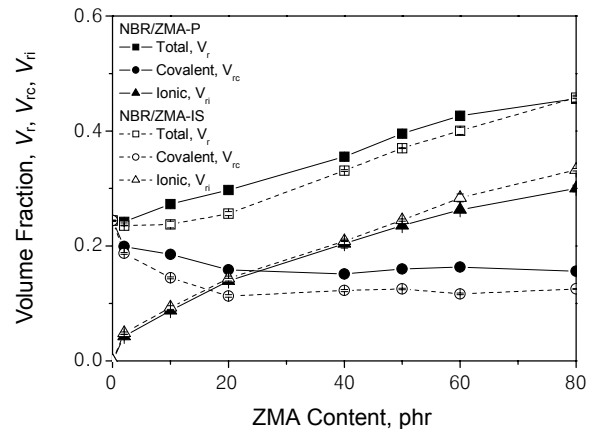


Figure 1. Volume fraction of rubber versus ZMA content.

향이 보고된 바 있다.³ 그러나, Yuan 등의 결과에 의하면 zinc acrylate (ZA)를 첨가할 경우 첨가량에 비례하여 공유결합이 오히려 미세하게 증가하였다.² 이와 같이 동일 고무상에서도 첨가 염의 종류에 따라 다른 경향을 보이는 것은 선택된 염과 라디칼간의 반응성의 차이에서 기인된 것으로 생각된다. 한편, ZMA 첨가량에 따른 공유결합의 감소폭은 NBR/ZMA-IS가 더 크게 나타났는데, 이는 ZnO와 methacrylic acid가 *in-situ*로 반응하여 ZMA가 합성되는 과정에서 더 많은 라디칼 소모에서 기인되는 현상으로 설명할 수 있고, 이온결합 밀도에서 큰 차이가 나지 않기 때문에 NBR/ZMA-IS가 낮은 총 가교밀도를 나타낸 것으로 판단된다.

Figure 2에는 영 탄성률로부터 식 (2)을 이용하여 계산된 가교밀도, n 을 도시하였다. 팽윤법과의 비교를 위해 Figure 1에 나타난 팽윤상태의 젤 중 NBR의 부피분율을 Flory-Rehner 식에 적용하여 계산된 가교밀도, ν_e 를 함께 나타내었다. NBR/ZMA-P나 NBR/ZMA-IS 공히 ZMA 함량이 비교적 낮은 범위에서는 n 이 ν_e 보다 낮은 값을 보였으나 약 20 phr 함량에서 교차점을 보인 후 그 이상의 함량에서는 n 값이 ν_e 에 비해 현저히 높은 값을 보이고 있다. 즉, ZMA 함량이 50 phr에서 비교할 경우 NBR/ZMA-P와 NBR/ZMA-IS는 각각 3배와 2배의 차이를 나타내고 있다. 20 phr 함량을 전후에서 교차점이 관찰된 점으로 미루어 이 함량에서 ZMA 입자의 분산형태의 변화가 있는 것으로 생각된다. 실제 HNBR/ZMA 시스템의 TEM 분석결과에 따르면¹ 약 5 μm 크기의 결정성 ZMA 입자가 가교 반응시 스피노달 (spinodal) 상분리에 의해 약 2 nm 크기의 ZMA 이온 입자가 응집하여 20~30 nm 크기의 도메인을 형성하고, ZMA 함량이 약 30 phr 이상에서 도메인들이 서로 연결된 2차 구조를 형성한다. 따라서 본 연구에서 관찰된 20 phr 전후의 교차점은 ZMA

의 2차 구조에서 기인된 것으로 생각된다. 즉, 탄성률을 근거로 계산된 가교밀도의 경우 ZMA 2차 구조가 물리적 결합으로 작용하기 때문으로 판단된다.

기계적 특성. Figure 3에는 ZMA 함량에 따른 탄성률 보강효과를 나타내었다. ZMA 함량이 증가함에 따라 순수한 NBR의 영 탄성률에 대한 ZMA 충전 컴파운드의 영 탄성률의 비율인 E_f/E_u 가 증가하였고, NBR/ZMA-P의 경우 부피분율이 0.35 이상에서 NBR/ZMA-IS의 경우 0.4 이상에서 탄성률의 급격한 증가가 관찰되었다. 또한, 전체적인 증가경향은 다음과 같은 Thomas 식을 잘 따르는 것으로 확인되었다.¹⁷

$$\frac{E_f}{E_u} = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + Ae^{B\phi} \quad (5)$$

여기서 ϕ 는 ZMA의 부피분율을 나타낸다. 원래 Thomas 식은 구형고체입자가 액상에 분산된 현탁액의 점도 예측을 위해 제안되었지만, 탄성고무에 분산된 보강제의 경우 점도 대신 탄성률의 예측에도 적용될 수 있다고 알려져 있다.¹⁷ 또한 Thomas 식 우변의 맨 마지막 항은 filler-filler간 filler-rubber간 상호작용을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 관찰된 탄성률 up-turn 현상은 높은 ZMA 함량에서 ZMA 응집체들이 서로 연결되어 2차구조를 형성하는데서 기인되는 것으로 판단된다. 한편, NBR/ZMA-P가 NBR/ZMA-IS에 비해 탄성률 보강효과가 크게 나타나는 것은 전술한 바와 같이 총 가교밀도가 높은 점과 상대적으로 ZMA 분산도가 낮아 2차구조의 형성이 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

Figures 4, 5, 6에는 극한물성인 인장강도, 파단신장률,

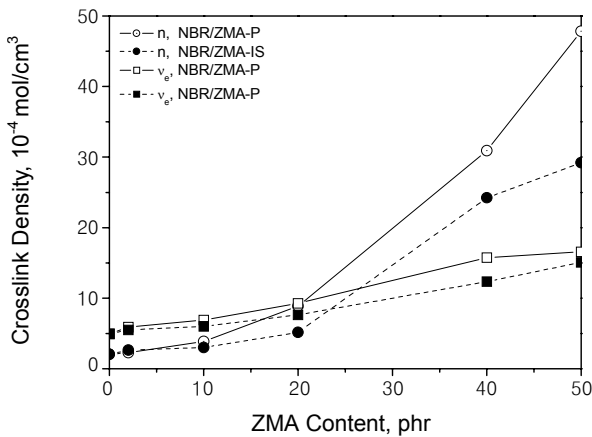


Figure 2. Crosslink density versus ZMA content.

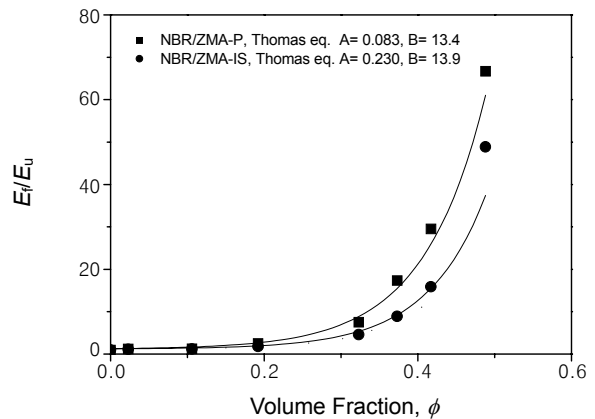


Figure 3. Ratio, E_f/E_u , of Young's modulus of ZMA-filled composite to that of unfilled one as a function of volume fraction of ZMA.

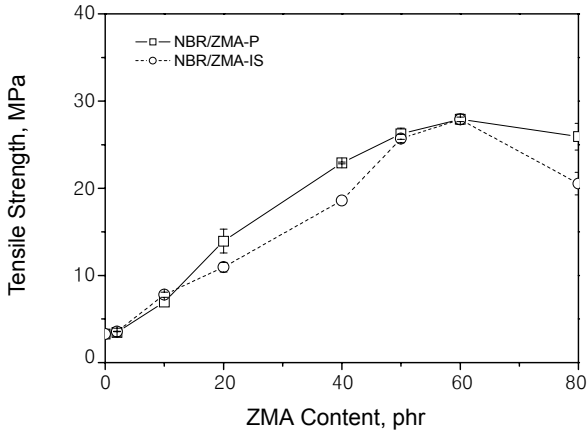


Figure 4. Tensile strength versus ZMA content.

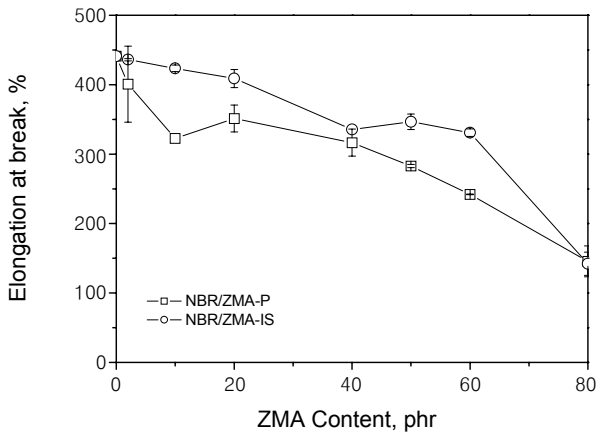


Figure 5. Elongation at break versus ZMA content.

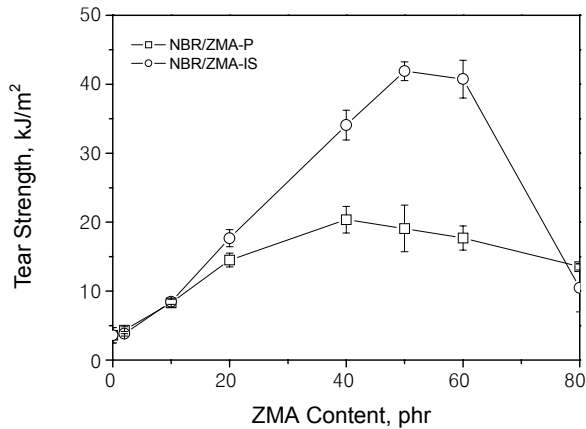


Figure 6. Tear strength versus ZMA content.

인열강도를 ZMA 함량에 대해 각각 나타내었다. 인장강도는 ZMA 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 약 60 phr에서 약 28 MPa로 최대치를 보인 후 하락하였다. 따라

서 ZMA 도입에 의한 NBR의 인장강도 보강효과는 대략 10배인 것으로 나타났고, EPDM계에서도 유사한 보강효과가 보고된 바 있다.³ NBR/ZMA-IS가 NBR/ZMA-P 보다는 실험 오차범위내에서 미세하게 낮은 인장강도를 보였다. 파단신장률의 경우는 ZMA 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 60 phr까지는 다소 낮은 감소폭을 보인 후 그 이상에서는 급격한 감소를 보였다. 또한 NBR/ZMA-IS가 NBR/ZMA-P보다 높은 파단신장률을 보였는데, 이는 전술한 탄성률의 증가경향에서와 같이 NBR/ZMA-P가 상대적으로 높은 경성을 가지기 때문에 기인된 것으로 생각된다. 한편, 인열강도의 경우 ZMA 함량 증가에 따라 NBR/ZMA-P는 40 phr에서 NBR/ZMA-IS는 50 phr에서 각각 최대치를 보인 후 급격한 하락을 나타내고 있다. 특히, NBR/ZMA-IS가 NBR/ZMA-P에 비해 ZMA 함량이 낮은 범위에서는 유사한 결과를 보이지만 최대치를 보이는 40~60 phr 범위에서는 최대치를 기준으로 약 2배 이상의 월등히 높은 인열강도를 보이고 있다. 인장강도 결과와는 달리 NBR/ZMA-IS가 이렇게 높은 인열강도를 보인점은 매우 흥미로운 결과이다. 파괴역학의 관점에서 볼때 인장강도와 인열강도 실험간의 가장 큰 차이는 균열진행속도이고, 일반적으로 고무재료의 파괴거동은 실험속도에 크게 영향을 받는다.¹⁸⁻²⁰ 즉, 인장강도 실험은 극한 신장률 조건에서 시편의 가장 취약한 부위에서 균열이 시작되어 매우 빠른 속도로 균열이 진행되는 반면, 인열강도 실험에서는 균열성장속도를 0.42 mm/sec으로 일정하게 유지하였기 때문에 파괴거동에 차이를 나타낼 수 있다.

ZMA 혼합방법에 따른 파괴거동을 보다 자세히 관찰하기 위해 pure shear 형태의 시편에 대한 피로파괴 실험을 하였고, 균열성장속도 (dc/dn)과 fracture energy (G)의 관계를 Log-Log 축에 도시하였다 (Figure 7). 순수한 NBR과 ZMA 보강 NBR 공히 실험조건에서 직선의 관계를 보이고 있다. 따라서 dc/dn 과 G 간에는 다음과 같은 power-law 관계를 따르는 것으로 볼 수 있다.

$$\frac{dc}{dn} = kG^n \quad (6)$$

여기서 k 와 n 은 각각 재료의 성질에 의존하는 상수와 지수를 의미한다. 일반적으로 고무재료가 기계화학적 (mechano-chemical) 피로파괴 메카니즘으로 파괴될 때 식 (6)과 같은 관계를 보이는 것으로 보고된 바 있다.^{21,22} 한편, 순수한 NBR에 비해 ZMA 보강 NBR이 일정한 G 조건에서 비교할 때 거의 100배 정도 낮은 균열성장속도를 보

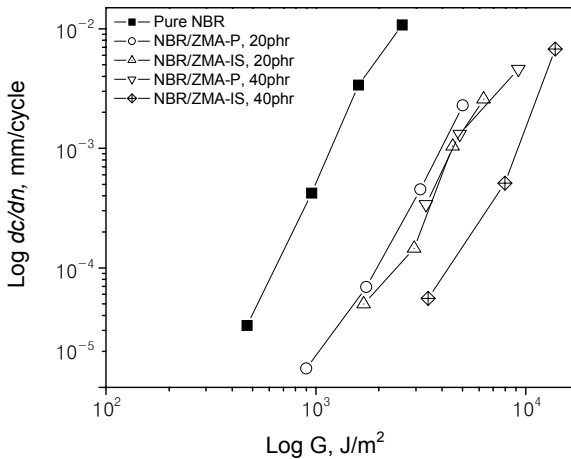


Figure 7. Rate of crack propagation, dc/dn , versus tearing energy, G .

이고 있고, 동일 ZMA 함량에서 비교하면 NBR/ZMA-IS가 NBR/ZMA-P에 비해 우수한 파괴저항성을 보이고 있어서 전술한 인열강도의 경향을 뒷받침하고 있다. 특히, ZMA 함량이 높은 경우일수록 두 복합체간 파괴저항성 차이는 더 크게 나타났다. 이러한 피로파괴 거동의 차이를 이해하기 위해 광각 X-선 회절분석을 통한 ZMA 반응 정도와 분산성의 조사와 아울러 SEM과 AFM을 이용하여 파단면을 분석하였고 다음절에 기술하였다.

광각 X-선 회절분석. Figure 8에 NBR/ZMA-IS와 NBR/ZMA-P의 가교전후의 X-선 회절패턴을 순수한 ZnO에 대한 패턴과 함께 나타내었다. Figure 8(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 순수한 ZnO의 경우 31.85, 34.5, 36.35, 47.6, 56.65, 62.95, 68, 69.15에서 일련의 특성피크가 관찰되었다. ZMA 함량이 20 phr 첨가된 가교전 NBR/ZMA-P의 경우 10.35와 11.45에서 ZMA의 특성피크를 보였다. ZnO와 MAA를 *in-situ*로 반응시키는 NBR/ZMA-IS의 경우도 첨가된 ZnO의 특성피크는 모두 사라지고 대신 ZMA의 특성피크가 관찰되는 것으로 미루어 혼합 중에 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.² 한편, 이들 컴파운드를 가교시킬 경우, ZMA 함량이 낮은 20 phr인 경우 ZMA 특성피크가 사라졌는데, 이는 거의 모든 ZMA가 가교반응에 참여하기 때문에 기인된 결과로 보인다. 그러나 ZMA 함량이 극단적으로 높은 80 phr인 경우 ZMA 특성피크가 여전히 남아있고, NBR/ZMA-P가 NBR/ZMA-IS에 비해 더 뚜렷한 피크를 나타내고 있는 것으로 미루어 NBR/ZMA-P가 상대적으로 ZMA의 분산상태가 고르지 못한 것으로 판단된다.²⁷ 따라서 전술한 파괴저항성의 차이는 ZMA의 분산 정도의 차이에서 기인된 것으로 생각된다.

파단면 형태. Figure 9에는 SEM을 이용하여 인열파단면

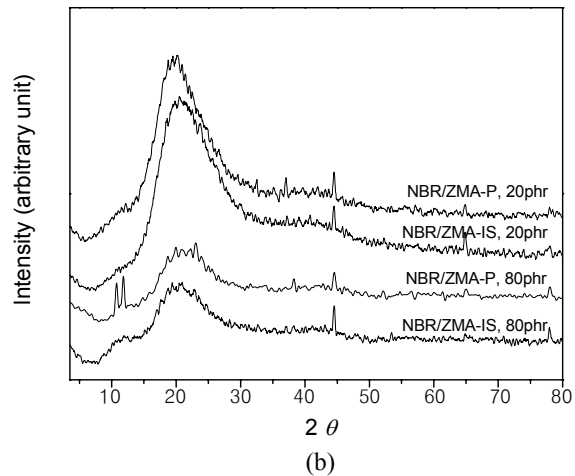
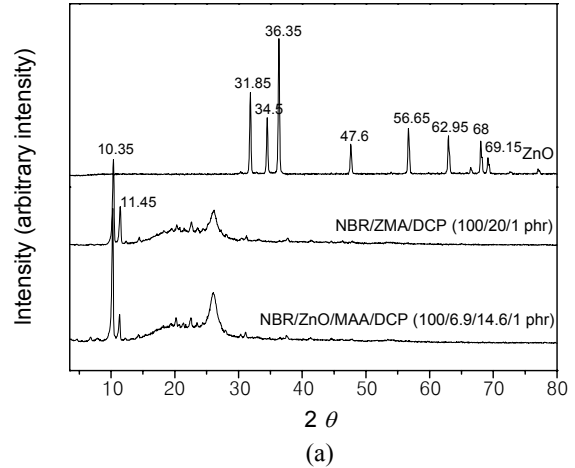


Figure 8. Comparison of WAXD patterns between NBR/ZMA-P and NBR/ZMA-IS (a) before curing and (b) after curing.

을 100배의 동일 배율로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 순수한 NBR의 경우 고무재료의 전형적인 파단형태로 수많은 web과 step이 교차하는 소위 “cross-hatched pattern”을 나타내었다.^{23,24} ZMA 함량과 제조공정에 따라 인열 파단면 형태가 상당히 달라지는 것을 확인하였다. 즉, NBR/ZMA-P의 경우 50 phr 이상의 ZMA 함량에서 전형적인 cross-hatched pattern이 약해지고 각 pattern 사이의 smooth한 표면이 전체적으로 rough하게 변한 반면, NBR/ZMA-IS의 경우 80 phr 이상에서 형태변화를 나타내고 있어 NBR/ZMA-P가 인열패턴의 변화가 더 낮은 ZMA 함량에서 나타났다.

또한, ZMA 함량 증가에 따라 인열패턴이 인열방향으로 기울어지는 거동을 나타내었는데, 이를 보다 구체적으로 조사하기 위해 step line과 인열방향이 이루는 각으로 정의되는 찢김각을 조사하였고, Figure 10에 ZMA 함량에 대

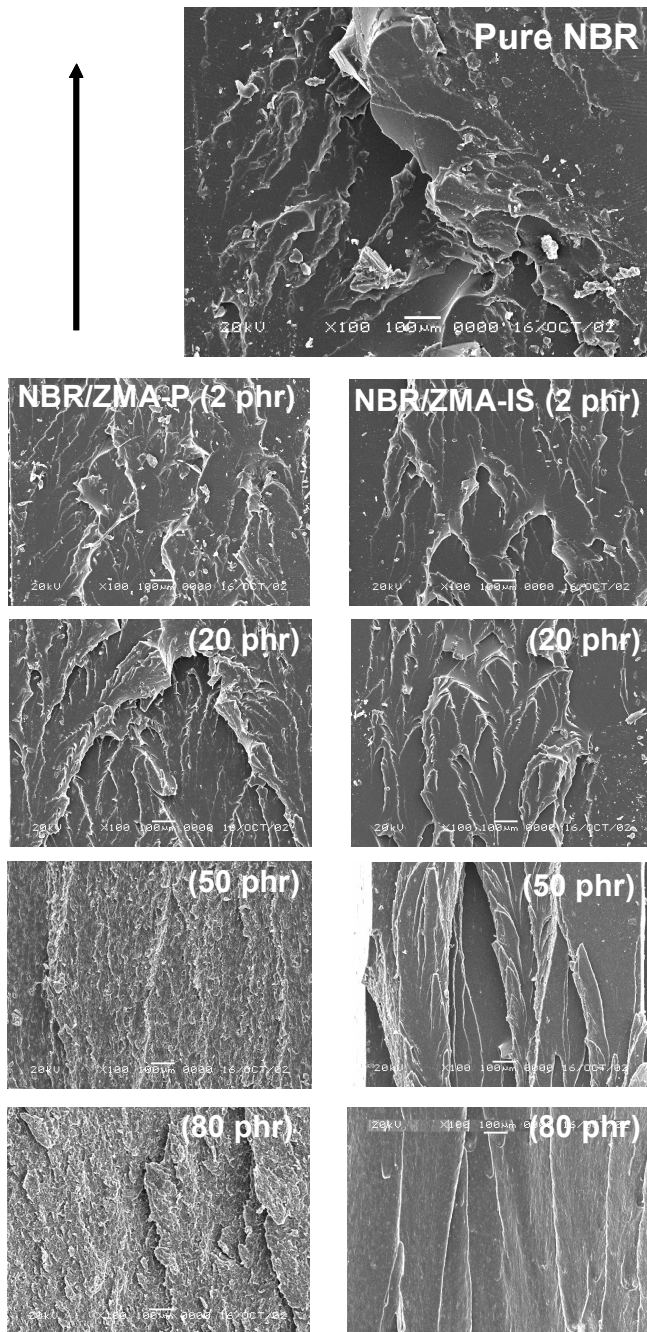


Figure 9. SEM micrographs of torn surfaces (x100). The arrow indicates the direction of tearing.

해 도시하였다. 찢김각의 측정오차가 약 30%로 상당히 컸음에도 불구하고 ZMA 함량이 증가할수록 순수한 NBR의 45°로부터 현저히 감소하여 NBR/ZMA-IS의 경우 80 phr 일때 약 5°까지 감소하여 전형적인 cross-hatched pattern으로부터 상당히 멀어졌음을 확인할 수 있었다. NBR/ZMA-P의 경우 40 phr 까지만 측정이 가능하였는

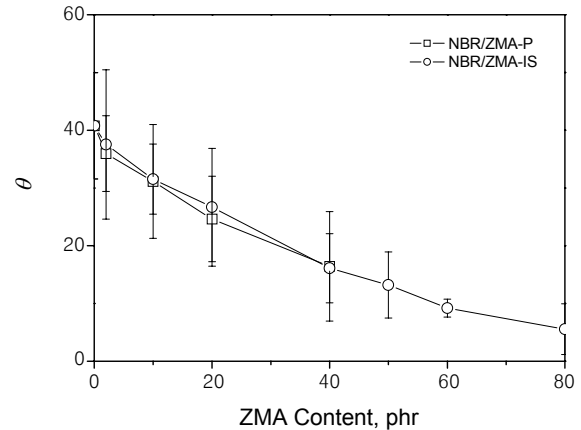


Figure 10. Angle, θ , between steps and crack propagation line as a function of ZMA content.

데, NBR/ZMA-IS와 유사한 경향을 보였다. 인열패턴이 기울어지는 현상은 고무재료내에 이방성이 존재하는 경우에 나타나는 것으로 보고된 바 있다.^{23,25,26} Nagata 등에 의하면 200% 이상의 인장변형에서 20~30 nm 크기의 ZMA 입자들이 인장방향으로 배향되는 것으로 보고된 바 있다.¹ 따라서 본 연구에서도 ZMA 함량이 증가할수록 인열 시 재료내에 ZMA의 배향성 증가를 유발하여 기울어진 인열패턴을 형성하는 것으로 생각되고, 이러한 인열패턴의 변화가 인열강도의 차이에 영향을 미친 것으로 생각된다. 그러나 근본적인 원인을 이해하기 위해서는 인열동안 ZMA의 배향에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

NBR/ZMA-P의 경우 50 phr 이상에서 상이한 파단면 형태를 나타내기 때문에 이를 보다 고배율에서 관찰하였고 그 결과를 Figure 11에 나타내었다. NBR/ZMA-P의 경우 수 μm -수십 μm 크기의 구멍들이 관찰되었는데, 이는 ZMA 함량이 증가하면서 혼합과정에서 ZMA 분말이 충분히 작은 입자로 분쇄되지 못한 ZMA 입자에서 기인된 것으로 생각된다.

Figure 12에는 액체질소에서 얻은 파단면을 AFM을 이용하여 관찰한 결과를 나타내었다. Scanning probe image processor software를 이용하여 ZMA의 평균입자를 조사한 결과 NBR/ZMA-IS가 약 20 nm를 NBR/ZMA-P가 약 30 nm를 나타내고 있어서 본 연구에서 합성된 복합체가 나노복합체임을 확인할 수 있었고, 동시에 NBR/ZMA-P가 미세하지만 ZMA 입자 크기가 큰 것으로 나타났다. 따라서 NBR/ZMA-IS의 우수한 인열거동은 ZMA 입자의 크기가 작고 분산성이 우수하기 때문에 기인되는 것으로 판단된다.

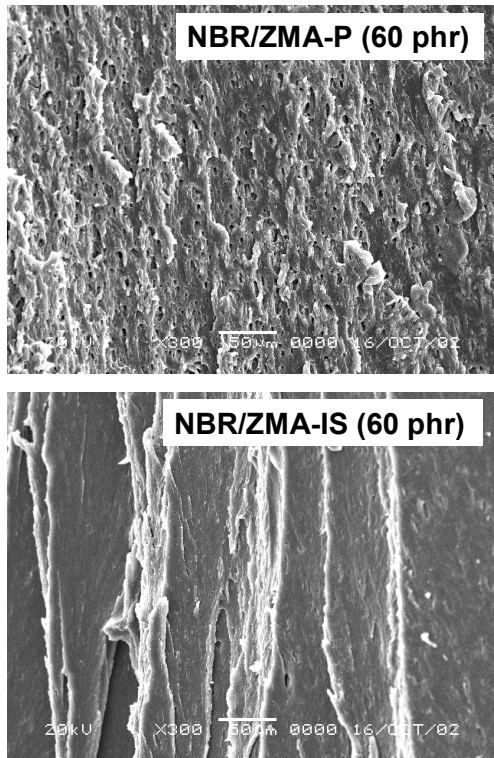


Figure 11. SEM micrographs of torn surfaces (x300).

4. 결론

팽윤법에 의한 총 가교밀도는 NBR/ZMA-P가 NBR/ZMA-IS에 비해 전체적으로 높았고, 공유결합은 ZMA 함량의 증가에 따라 감소한 후 20 phr 이상의 함량에서는 일정하게 나타났다. 영 탄성률로부터 계산된 총 가교밀도는 NBR/ZMA-P나 NBR/ZMA-IS 공히 약 20 phr 이하의 낮은 ZMA 함량에서는 팽윤법에 의한 값보다 낮은 값을 보였으나 더 높은 ZMA 함량에서는 현저히 높은 값을 보였다.

ZMA 함량이 증가함에 따라 영 탄성률은 증가하였고, 부피분율이 0.35~0.4 부근에서 영 탄성률의 급격한 증가가 관찰되었고, 전체적인 증가경향은 Thomas 식을 잘 따랐다. 인장강도는 ZMA 함량이 증가함에 따라 증가하여 약 60 phr에서 최대치를 보인 후 그 이상의 ZMA 함량에서는 하락하였다.

인열강도는 ZMA 함량 증가에 따라 40~50 phr 부근에서 최대치를 보인 후 그 이상의 함량에서는 급격한 하락을 보였고, NBR/ZMA-IS가 NBR/ZMA-P에 비해 월등히 높은 인열강도 (최대치를 기준으로 약 2배)를 보였다. 또한, 동일 인열에너지 조건에서 균열성장속도를 비교한 결과에서도 NBR/ZMA-IS가 NBR/ZMA-P에 비해 우수한

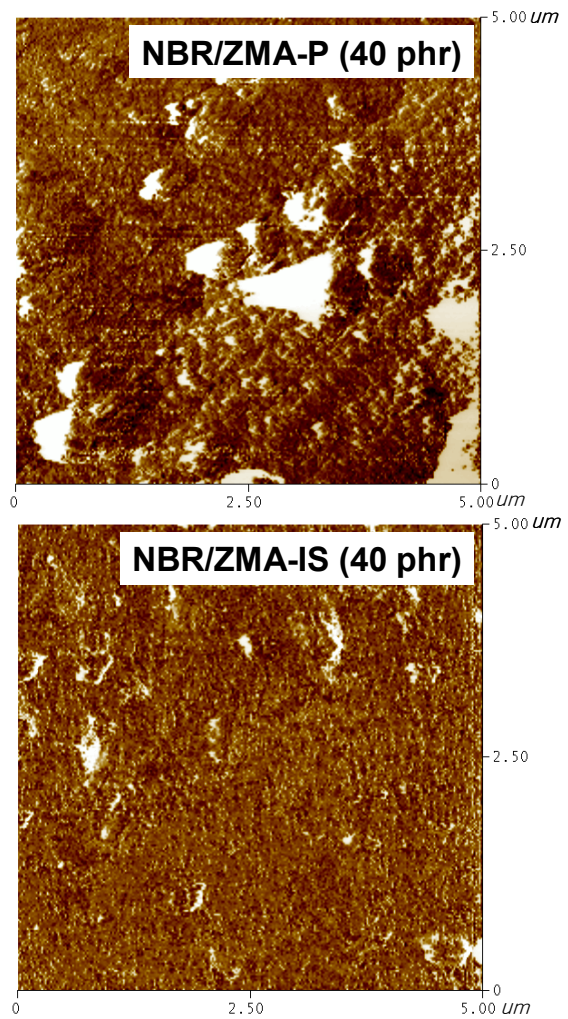


Figure 12. AFM images of cryogenically-fractured surfaces.

파괴저항성을 보였다.

인열 파단면의 SEM 조사결과 NBR/ZMA-P의 경우 50 phr 이상의 ZMA 함량에서 전형적인 cross-hatched pattern이 약해지고 각 pattern 사이의 smooth한 표면이 전체적으로 rough하게 변한 반면, NBR/ZMA-IS의 경우 80 phr 이상에서 형태변화를 나타내고 있어 NBR/ZMA-P가 인열 패턴의 변화가 더 낮은 ZMA 함량에서 나타났다. 또한 ZMA 함량 증가에 따라 인열패턴이 인열방향으로 기울어지는 거동을 나타내었다. AFM 분석결과 NBR/ZMA-IS가 NBR/ZMA-P의 경우보다 훨씬 작은 입자 크기와 균일한 분산성을 보였다.

감사의 글 : 이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2002-002-D00067).

References

1. N. Nagata, T. Sato, T. Fujii, and Y. Saito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 103 (1994).
2. X. Yuan, Z. Peng, Y. Zhang, and Y. X. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2740 (2000).
3. Z. Peng, X. Liang, Y. X. Zhang, and Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1339 (2002).
4. R. Costin, W. Nagel, and R. Ekwall, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 152 (1991).
5. X. Yuan, Y. Zhang, Y. Zhang, and C. Sheng, *China Synthetic Rubber Indust.*, **22**, 55 (1999).
6. X. Yuan, X. Peng, Y. Zhang, and Y. Zhang, *Polym. Comp.*, **7**, 431 (1999).
7. Y. Saito, Y. Fujino, and A. Ikeda, *SAE Int. Cong. Exp.*, No. 890359, p 3 (1989).
8. Y. Saito, K. Nishimura, M. Asada, and A. Toyoda, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **67**, 867 (1994).
9. H. P. Brown, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 931 (1963).
10. H. Matsuda and Y. Minoura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 811 (1978).
11. W. J. Macknight and T. R. Earnest, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 41 (1981).
12. D. H. Yin, Y. Zhang, Z. L. Peng, and Y. X. Zhang, *Eur. Polym. J.*, **39**, 99 (2003).
13. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd Ed., Wiley-Interscience, New York, 2001.
14. A. J. Etzel, S. J. Goldstein, H. J. Panabaker, D. G. Fradkin, and L. H. Sperling, *J. Chem. Ed.*, **63**, 731 (1986).
15. A. N. Gent and A. W. Henry, *Proc. of Inter. Rubber Conf.*, Maclaren and Sons, London, p193 (1968).
16. R. S. Rivlin and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **10**, 291(1953).
17. D. G. Thomas, *J. Colloid Sci.*, **20**, 267 (1965).
18. H. W. Greensmith, *J. Polym. Sci.*, **21**, 175 (1956).
19. H. W. Greensmith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 173 (1960).
20. H. W. Greensmith and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **18**, 189 (1955).
21. A. N. Gent, P. B. Lindley, and A. G. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 455 (1964).
22. G. L. Lake and P. B. Lindley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 707 (1964).
23. A. N. Gent and C. T. R. Pulford, *J. Mater. Sci.*, **19**, 3612 (1984).
24. C. Nah, PhD dissertation, The University of Akron (1995).
25. S. Kaang and C. Nah, *Polymer*, **39**, 2209 (1998).
26. A. N. Gent and H. J. Kim, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 35 (1978).
27. D. Yin, Y. Zhang, Z. Peng, Y. Fan, and K. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2667 (2002).