

## 무수 말레인산으로 그래프트된 ENR 50에 Nylon 6를 혼합한 기체 고차단성 고무 배합물

임종혁 · 조을룡<sup>†</sup>

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2013년 7월 14일 접수, 2013년 8월 11일 수정, 2013년 8월 14일 채택)

## Rubber Compounds with High Gas Barrier Property by Mixing Nylon 6 to Maleic Anhydride Grafted ENR 50

Jong Hyuk Lim and Ur Ryong Cho<sup>†</sup>

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,  
1600 Chungjeol-ro, Byeongcheon-Myeon, Cheonan, Chungnam 330-708, Korea

(Received July 14, 2013; Revised August 11, 2013; Accepted August 14, 2013)

**초록:** 낮은 기체투과성을 보이는 epoxidized natural rubber 50(ENR 50)에 매우 낮은 기체투과성을 가지고 있고 마모 특성이 우수한 Nylon 6를 이축형 압출기를 사용해서 블렌드하였다. 혼합물의 기계적 물성과 기체차단성이 향상되는 효과를 얻었으나 ENR 50 매트릭스상에 Nylon 6의 분산성이 떨어져 큰 상승효과를 보이지는 않았다. 따라서 Nylon 6의 분산성을 개선하기 위해 ENR 50에 maleic anhydride(MAH)를 그래프트시켰다. MAH와 ENR 50간의 그래프트 반응은 FTIR 스펙트럼을 통해서 확인할 수 있었다. ENR 50-g-MAH/Nylon 6 배합물을 제조함으로써 기체차단성, 기계적 물성이 MAH를 사용하지 않았을 때보다 향상시킬 수 있었다. MAH의 그래프트 비율을 최대인 5 phr를 첨가하였을 때 가교밀도가 높았으며 가장 좋은 물성을 보였다.

**Abstract:** The ENR 50 having the lowest gas permeability was blended with Nylon 6 which exhibits superior gas permeability, excellent wear resistance by using a twin-screw extruder. The blended materials showed the increased gas barrier property and physical properties, but did not yield a great synergistic effect due to low dispersion of Nylon 6 to ENR 50. To improve dispersion of Nylon 6 in the rubber matrix, maleic anhydride (MAH) was grafted to ENR 50. The grafting reaction between MAH and ENR 50 was evidenced using IR spectroscopy. The grafted and blended materials, ENR 50-g-MAH/Nylon 6 compounds, resulted in an enhanced gas barrier property and physical properties compared with compounds without MAH. The compound at 5 phr of MAH showed the highest crosslinking density and the best performances.

**Keywords:** ENR 50, Nylon 6, maleic anhydride, graft, gas barrier property.

## 서 론

일반적으로 기체차단성 소재에서 가장 널리 사용되고 있는 것이 바로 탄성소재이다. 탄성소재는 그들만이 가지는 고유한 특성인 높은 탄성반발력과 밀봉성으로 널리 이용되고 있다.

기체차단성 소재는 특정 기체에 의해 부식되거나 혹은 화학반응을 일으키는 소재를 기체로부터 보호한다. 이는 전선이나 광케이블 등의 경우 기체를 차단함으로써 얻어지는 에너지 효율의 상승효과도 기대해 볼 수 있다. 또한 기체차단성은 타이어의 내부 튜브, 전선 절연체, 의약품, 가스 호스

등 매우 넓은 분야에서 필요하다. 현재 일반적으로 가장 우수한 기체차단성을 보이는 소재는 부틸고무로 타이어, 케이블 피복, 호스류 등 많은 차단성 제품에 사용되고 있으나 다양한 조건을 요구하는 차단성 소재로 쓰이기에 고무 자체의 가공방식이 정해져 있는 편이고 그 범위를 넓히는 것이 어려운 실정이다. 따라서 새로운 가공 방식과 첨가제로 기존의 기체차단성과 비슷한 수준을 유지하면서도 더 나은 기능성을 가지게 하는 노력이 필요하다.<sup>1</sup>

새로운 기체차단성 고무 소재 개발에 있어 원료 고무 소재 자체의 기체차단성이 중요하며 여러 첨가제와의 반응을 위해서도 반응성이 좋은 관능기를 가지는 원료고무로서 epoxidized natural rubber 50(ENR 50)을 선정하였다. ENR 50은 천연고무를 50 mol% 에폭시화 시킨 고무로 높은 기체비투과성, 극

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: urcho@kut.ac.kr

성고분자와의 상용성이 우수하며 마모 특성이 좋은 고무이다.<sup>23</sup> ENR은 에폭시화가 될수록 기체차단성이 증가하다가 50 mol% 이상의 에폭시화에서 기체차단성이 감소하기 때문에 ENR 50으로 결정하였다.<sup>46</sup>

극성고분자와의 블렌드를 위해서 천연고무를 개질시키는데 이러한 개질된 천연고무는 여러 가지 유형이 존재한다. 예를 들면 ENR, maleated natural rubber(MNR), PMMA가 그래프트된 천연고무 등이 있다. 이러한 개질된 천연고무들을 Nylon 6, poly(ethylene-co-acrylic acid), poly(3-hydroxy butyrate), cassava starch, poly(methyl methacrylate) 등의 극성 고분자들과 블렌드시키는 연구들이 알려져 있다.<sup>7-14</sup>

고분자의 낮은 표면 에너지가 가지는 단점을 극복하기 위해 비극성 고분자의 주사슬에 maleic anhydride(MAH)를 그래프트시키는 연구가 알려져 있다. 비극성 고분자의 주사슬에 MAH를 그래프트시키면 비극성과 다른 극성 고분자와의 상용성이 증대하고 블렌드하기 어려운 두 소재에 MAH가 블렌드 상용화제로 작용하여 혼합이 가능해진다. 이러한 연구의 일환으로 EPDM, EPR, NR 등의 비극성 고무들에 MAH를 그래프트시켜서 열가소성 플라스틱과의 블렌드를 시도하려는 연구를 보면 그래프트 반응은 용액 상태에서 이루어지며 개시제로는 benzoyl peroxide(BPO)가 사용된다.<sup>15-20</sup>

본 연구에서는 극성고분자인 Nylon 6와 개질된 천연고무인 ENR 50을 블렌드하여 인장, 신장, 인열, 경도, 기체차단성 등을 측정하였다. 그 뒤 더 나은 물성 및 기체차단성 확보를 위해 ENR에 maleic anhydride를 그래프트시켜서 ENR-g-MAH를 제조한 후 Nylon 6와 블렌드하여 변화하는 물성을 측정하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 실험을 위해 원료고무로 ENR 50(Epoxy-prene 50, Dynathai)을 사용하였고 Nylon 6(BASF, Ultramide B36)를 사용하였다. ENR 50과 MAH를 그래프트시키기 위한 개시제로 benzoyl peroxide(BPO)를 사용하였고 용매는 tetrahydrofuran(THF)를 사용하였다. 가황제로 sulfur(대정화금), 배합제 stearic acid(대정화금), 가황촉진제로는 zinc oxide(대정화금), 가황촉진제로 tetramethyl thiuram disulfide(TT), dibenzothiazole disulfide(MBTs), 충전제로 카본블랙(Evonik, Corax N550)이 사용되었다.

**ENR 50-g-MAH의 제조.** 온도계와 교반기가 부착된 2000 mL 파이렉스 반응조를 준비하고, THF 1000 mL을 용매로 60 °C에서 ENR 50 100 g을 녹였다. ENR 50이 모두 녹은 후 반응조에 질소가스를 채운 상태에서 1시간 동안을 두어서 숙성시켰다. 개시제로 BPO를 1 g, MAH를 0~5 phr까지 변량하여 넣고 25 °C에서 24시간 동안 90 rpm으로 반응시켰다. 반응이 완료된 후 아세톤 및 물로 세척을 하고 40 °C에

서 24시간 동안 건조시켰다.

**Melt Compound.** Nylon 6를 90 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. ENR 50-g-MAH를 잘게 잘라서 Nylon 6와 같이 이축형 압출기의 구간별 온도를 190 °C(zone 1), 220 °C(zone 2), 225 °C(zone 3), 230 °C(die)로 설정하여서 배합하였다.<sup>4</sup> 완성된 ENR 50-g-MAH/Nylon 6 배합물을 10분간 소련하고 50~60 °C의 조건하에 stearic acid, ZnO를 넣고 5분간 혼련한 후 충전제인 카본블랙을 넣고 10분간 혼련한 뒤 가황제와 가황촉진제를 넣고 5분간 혼련하였다. 혼련된 배합고무를 일정한 모양을 가진 몰드에 과량으로 충전시킨 후 온도조절이 가능한 압축프레스로 160 °C에서 각 배합물마다 레오미터로 측정된  $t_{90}$ 의 시간동안 압축 가황공정 및 성형공정을 수행하였다. 또한 같은 방식으로 Nylon 6의 배합물 내부에서의 효과를 알아보기 위해서 MAH를 그래프트시키지 않은 ENR 50에 Nylon 6를 조성별로 충전하여 혼합 실험하였다. 배합조성비는 Tables 1과 2에 나타내었다.

**적외선 분광 분석.** 제조된 ENR 50/MAH 그래프트 혼합물

**Table 1. Compound Formulations for ENR 50-g-MAH/Nylon 6**  
(unit: phr)

Components	Samples					
	1	2	3	4	5	6
ENR 50	100	100	100	100	100	100
Nylon 6	10	10	10	10	10	10
MAH	0	1	2	3	4	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5
Carbon black	10	10	10	10	10	10
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

**Table 2. Compound Formulations for ENR 50/Nylon 6**  
(unit: phr)

Components	Samples					
	A	B	C	D	E	F
ENR 50	100	100	100	100	100	100
Nylon 6	0	2	4	6	8	10
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5
Carbon black	10	10	10	10	10	10
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

의 구조 분석을 위해 FTIR(Spectrum 100, PerkinElmer)을 이용하여 확인하였다. 측정은 4000~650 cm<sup>-1</sup>의 범위로 하였고 scan수는 4, resolution는 8, 측정방식은 ATR로 하였다.

**그래프트 효율 측정.** ENR 50 분자에 MAH가 그래프트된 양은 anhydride의 산 그룹을 적정하면서 결정한다. 끓는 온도의 톨루엔 100 mL에 ENR 50-g-MAH 1 g을 녹인 후 카르복실산기가 anhydride기를 가수분해할 수 있도록 물을 0.2 mL 넣어준다. 그리고 환류냉각기를 설치하고 가수분해가 완료될 때까지 2시간을 기다린다. 카르복실산의 농도는 메탄올과 벤질 알콜의 부피비가 1:9인 용액에 0.025 N KOH 용액으로 적정을 하여 결정한다. 지시약으로는 메탄올에 페놀프탈레인 1%를 녹인 용액을 사용한다. 카르복실산의 적정에 의한 MAH의 전환율 공식은 아래와 같다.<sup>21</sup>

$$\text{MAH}(\text{wt}\%) = \frac{(V_0 - V_1)N}{2w} \times 98 \times 100\% \quad (1)$$

여기서,  $N$ 은 메탄올/벤질 알콜 혼합용액에 넣은 KOH의 농도,  $V_0$ 와  $V_1$ 는 각각 black test와 sample test에서 사용된 KOH의 부피 그리고  $w$ 는 ENR 50-g-MAH 샘플의 무게이다.

**가교밀도 측정.** ASTM 6204에 따른 배합된 고무의 가교밀도를 조사하기 위하여 레오미터(Myungji Tech사, DMR 200)를 이용하여 측정하였다. 측정환경은 160 °C에서 20분간 측정하였다.

**인장강도와 신장률 측정.** 성형가공 시 압축프레스형틀의 두께를 약 3 mm로 하여 고무시트를 제작 후 이 시트로 ASTM D-412의 덤벨형 2호 시편을 제작하여 만능재료시험기(United Calibration, SFM-1)를 사용하여 측정하였다. 이때 인장속도는 500 mm/min 이었다. 한 샘플 당 5개의 시편을 제작하여 가장 높은 수치와 가장 낮은 수치를 제외한 3개 샘플 값의 평균치를 채택하였다.

**경도 측정.** ASTM D2240에 의해 제작된 고무의 경도를 측정하기 위하여 Shore A 경도계(TIME 사, TH 200)를 이용하여 가황공정 후의 고무시트를 각각 준비한 후 그 고무시트로부터 시편(100 mm×100 mm×2 mm)을 제작 후 3회씩 4개의 꼭지점 부분과 가운데 부분을 측정하여 평균값을 구하였다.

**인열강도 측정.** 성형가공 시 압축프레스 형틀의 두께를 약 2 mm로 하여 고무시트를 제작 후 이 시트를 KS B형에 맞추어 시편을 제작하여 만능재료시험기(United Calibration, SFM-1)를 사용하여 측정하였다. 이때 인열속도는 50 mm/min으로 총 5개의 시편을 측정하여 최대값, 최소값을 제외한 나머지 3개의 평균값을 구하였다.

**기체투과도 측정.** 기체투과도는 산소투과도 분석기(System Illinois, OTR-8001)로 측정하였으며 top flow 20 mm<sup>3</sup>/min, bottom flow 10 mm<sup>3</sup>/min, 온도 23 °C, bypass time 60초, purge level 1, 800분으로 설정하여 측정하였으며 투과도 변화율이 1% 미만일 시에 완전히 안정된 기체투과도로 판단하

여 그 수치를 사용하였다.

**무니 점도 측정.** ASTM 1646에 의해 배합된 고무의 무니 점도를 측정하기 위하여 Mooney Viscometer(Myungji Tech, TH-200)을 이용하여 측정하였다. 이때 측정환경은 100 °C에서 시험편을 1분간 예열한 후 4분간 무니 점도를 측정하여 평균값을 구하였다.

## 결과 및 토론

**적외선 분광 분석.** ENR 50과 MAH가 그래프트되었는지 확인하기 위하여 IR-spectrum을 측정하고 그 그래프를 Figure 1에 나타내었다. P는 순수한 ENR 50의 피크이며 A, B, C는 각각 MAH가 3, 6, 9 phr 첨가하여 그래프트 반응시켰을 때의 피크를 나타낸다. 1850 cm<sup>-1</sup> 피크를 나타내는 (a)와 1780-1784 cm<sup>-1</sup> 피크를 나타내는 (b)는 MAH가 ENR 50의 C=C와 결합하면서 생긴 succinic anhydride 고리의 C=O 분자가 stretching되면서 생기는 피크로 MAH의 양을 늘림에 따라서 그 흡수율이 증가함을 볼 수 있다. ENR의 oxirane ring도 반응에 쉽게 가담할 것으로 예측되었으나 고리가 열리면 생성되는 ether 기 즉, C-O-C의 피크가 1080 cm<sup>-1</sup>에서 나타나지 않는 것으로 보였다. 따라서 ENR 50의 C=C 결합에 MAH가 그래프트되었음을 확인할 수 있었다.

**그래프트 효율.** Figure 2는 MAH 량에 따른 그래프트 효율을 보여준다. MAH를 1부터 5 phr까지 증량함에 따라 그래프트 효율도 함께 꾸준히 상승하며 (a), (b) 피크도 함께 상승하는 것을 볼 수 있었다. 또한 그래프트 양이 0.3 정도씩 증가하다가 5 phr에서 0.4로 증가하는 것과 (a), (b) 피크의 흡수율이 5 phr에서 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 MAH가 ENR 50에 그래프트 효율이 증가함을 알 수 있었다.<sup>21</sup>

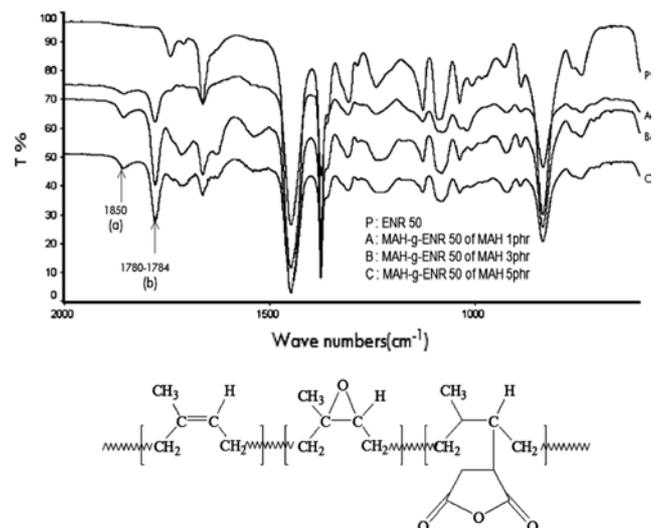


Figure 1. IR-spectra and structure of ENR 50-g-MAH compounds.<sup>21</sup>

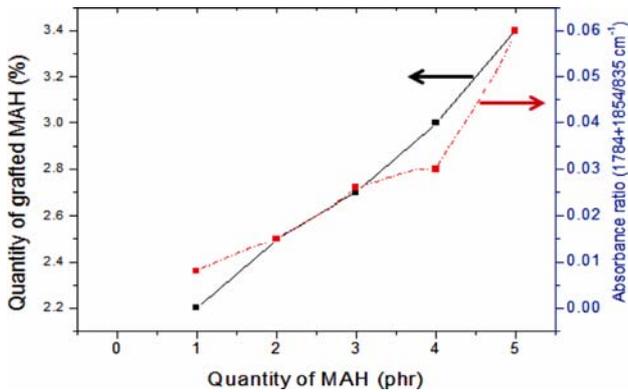


Figure 2. Effect of concentration of maleic anhydride on quantity of grafted maleic anhydride and absorbance ratio.

**가교밀도.** ENR 50과 Nylon 6 배합물의 가교물성을 알아보기 위해 레오미터로 160 °C에서 20분간 측정된 결과를 Tables 3과 4, Figures 3과 4에 나타내었다. Table 3과 Figure 3을 보면 Nylon 6의 배합비가 증가할수록 MH와 델타토크 값이 증가하였으나 그 증가폭은 미미하였다. Table 4와 Figure 4에서 ENR 50-g-MAH/Nylon 6 배합물의 가교물성을 살펴보면 MAH가 더 많이 그래프트 될수록 MH와 델타토크 값이 증가하는 것을 볼 수 있으며, ENR 50/Nylon 6와 ENR 50-g-MAH/Nylon 6 두 배합물의 델타토크를 비교해보면 MAH가 그래프트 되었을 때가 그 값이 큼을 알 수 있다. 이는 MAH가 배합물의 가교밀도를 증가시키는 것으로 판단되었다.<sup>21</sup>

**인장강도와 신장률.** ENR 50과 Nylon 6 배합물의 기계적 물성을 알아보기 위해 ASTM D-412의 덤벨형 2호 시편을 제작하고 만능재료시험기를 사용하여 측정하였다. Figure 5는

Table 3. Vulcanization Properties of ENR 50/Nylon 6

Sample	ML	MH	M	t <sub>90</sub>
A	1.8	19.7	17.9	6:44
B	2.3	20.8	18.5	10:29
C	2.4	21.3	18.7	11:37
D	2.6	22.0	19.6	11:44
E	2.7	23.7	21	11:09
F	2.8	24.4	21.6	12:37

Table 4. Vulcanization Properties of ENR 50-g-MAH/Nylon 6

Sample	ML	MH	M	t <sub>90</sub>
2	3.3	25.3	22	11:55
3	3.4	25.8	22.4	12:30
4	3.5	26.5	23	12:49
5	3.5	27.7	24.2	13:05
6	3.9	29.2	25.3	14:26

Nylon 6를 더 첨가할수록 보강효과를 보이며 인장강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Nylon 6를 첨가하지 않았을 때보다는 높은 인장강도를 보이지만 그 강도 자체가 6 MPa 이하로 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 ENR 50 배합물에 Nylon 6가 어느 정도 물성 보강효과는 주지만 둘의 혼화성이 낮아 전체적 물성이 크지 않는 것으로 판단되었

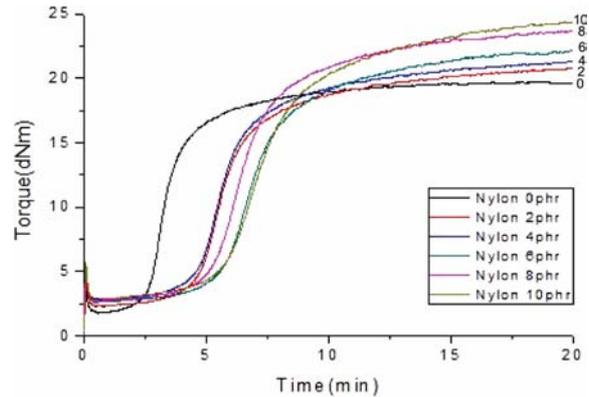


Figure 3. Rheographic curves of ENR 50/Nylon 6 compounds.

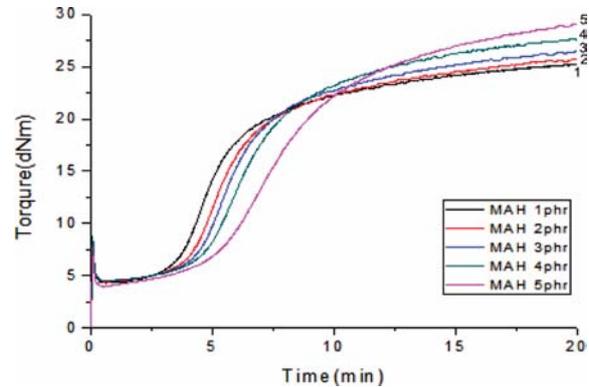


Figure 4. Rheographic curves of ENR 50-g-MAH/Nylon 6 compounds.

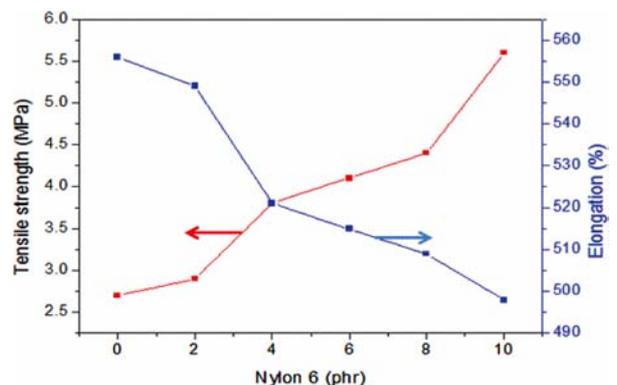


Figure 5. Mechanical properties of ENR 50/Nylon 6 compounds.

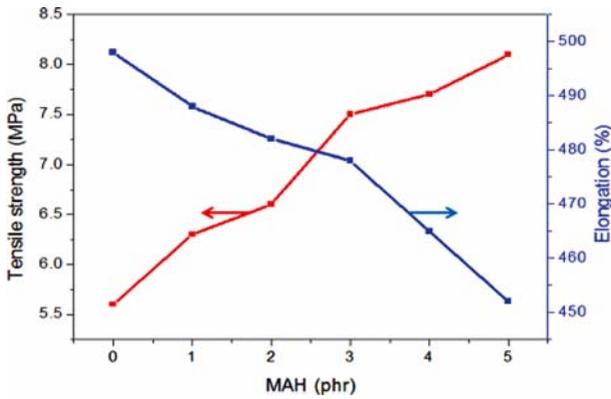


Figure 6. Mechanical properties of ENR 50-g-MAH/Nylon 6 compounds.

다. Figure 6에 나타난 ENR 50-g-MAH/Nylon 6 배합물의 경우 MAH를 ENR 50에 그래프트시키지 않았을 때보다 그 물성이 월등히 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 이는 Nylon 6가 ENR 50에 그래프트된 MAH 때문에 배합물 자체내에서의 상용성이 좋아져 분산이 잘 되며 신장될 때 고분자들이 배열하면서 결정화 현상을 잘 이루는 것으로 판단된다. 신장률을 살펴보면 아주 일반적인 경향으로 인장강도와 반비례하는 특성을 보여준다. 또한 단단한 소재인 Nylon 6가 첨가됨에 따라서 강성은 증가하지만 유연성이 떨어지는 것으로 판단된다. 또한 Nylon 6의 결정성이 높기 때문에 잘 분산될수록 배합물 내에 무정형 부분의 분자 얽힘이 약해져서 신장률은 꾸준히 감소하는 것으로 판단되었다. 일반적인 ENR 50의 신장률이 700% 정도이고 Nylon 6의 신장률이 120%인 것을 고려해 보면 Nylon 6를 첨가함에 따라 신장률이 감소하는 경향을 예측할 수 있다.

**인열강도.** Figures 7과 8은 KS B형 시편을 제작하여 50 mm/min의 속도로 측정하였다. 인열강도 역시 강성이 좋은 Nylon 6를 첨가하면 할수록 증가하는 경향을 보였으나 인장강도와 마찬가지로 전체적인 물성은 일반적인 고무 배합물들에 비해서 많이 낮은 경향을 보였다. 이 역시 인장강도에서 보인 Nylon 6의 보강효과는 존재하나 둘의 혼화성이 떨어져 컴파운드의 물성이 양호하지 않음을 보여준다. ENR 50-g-MAH/Nylon 6 배합물의 경우 인열강도에서 특히나 강력한 보강효과를 보이는데 인열강도가 찢기는 힘을 측정한다는 것을 생각하면 Nylon 6의 강한 강성의 분자 구조가 배합물 내에서 잘 분산되면서 발현되었다고 판단되었다. 인장의 경우 Nylon 6도 함께 신장되면서 ENR 50의 분자 사슬도 함께 신장되어 끊어지면서 그 힘이 약해질 수 있지만 잘 찢기지 않는 Nylon 6가 단단하게 분자 구조를 형성해 높은 인열강도를 보이는 것으로 판단된다.

**경도.** Figures 9와 10에서 보면 단단한 소재인 Nylon 6가 배합물의 경도에 영향을 주는 것을 알 수 있다. Nylon 6의

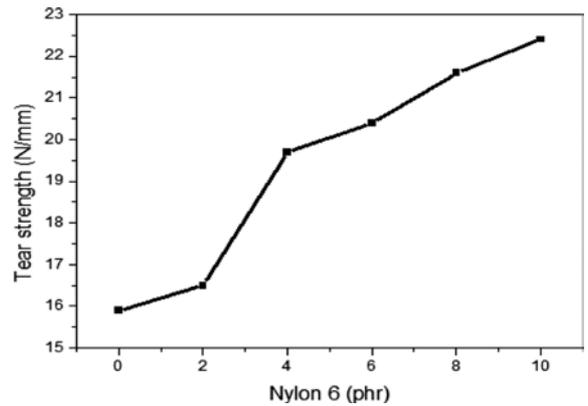


Figure 7. Tear strength of ENR 50/Nylon 6 compounds.

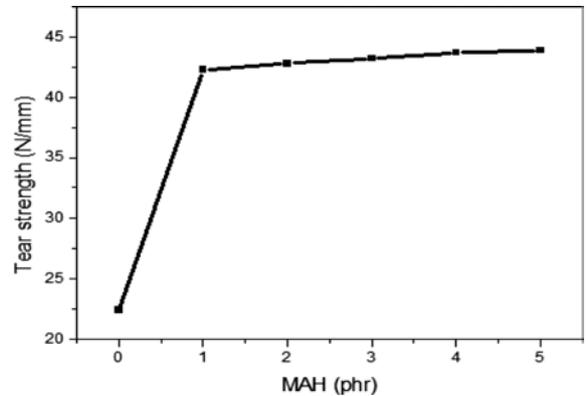


Figure 8. Tear strength of ENR 50-g-MAH/Nylon 6 compounds.

첨가량이 증가함에 따라 MAH의 유무에 관계없이 배합물의 경도는 증가한다. 단지, MAH를 첨가한 경우가 MAH를 첨가하지 않은 경우 보다 증가폭이 소폭 상승함을 알 수 있다. 유리전이온도가 높은 Nylon 6가 ENR 50에 혼합됨에 따라 배합물의 경도는 비례해서 상승함을 알 수 있다. Nylon 6를

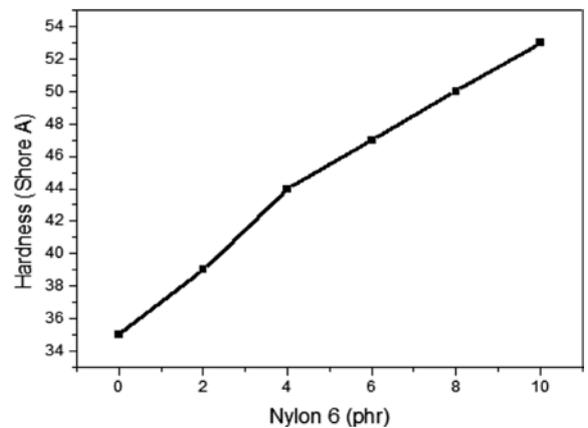


Figure 9. Hardness of ENR 50/Nylon 6 compounds.

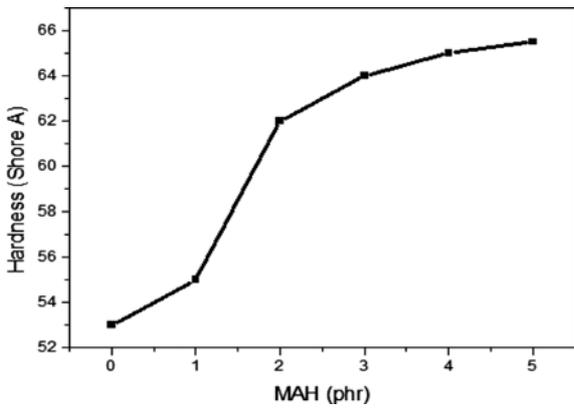


Figure 10. Hardness of ENR 50-g-MAH/Nylon 6 compounds.

ENR 50에 10 phr을 혼합한 경우 배합물의 유리전이온도는 MAH를 첨가하지 않을 때와 첨가했을 경우 각각  $-22^{\circ}\text{C}$ ,  $-10.8^{\circ}\text{C}$  였다.

**무니 점도.** Figures 11과 12는 ENR 50/Nylon 6 배합물과 ENR 50-g-MAH/Nylon 6 배합물의 가공성을 시험해 보기 위

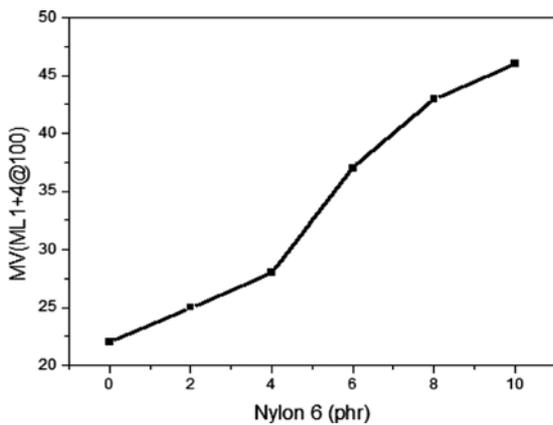


Figure 11. Mooney viscosity of ENR 50/Nylon 6 compounds.

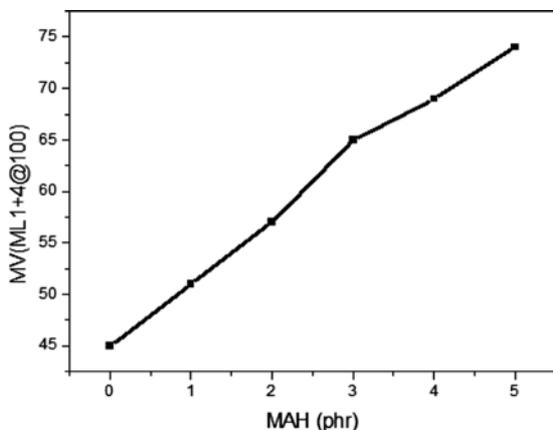


Figure 12. Mooney viscosity of ENR 50-g-MAH/Nylon 6 compounds.

해서 무니 점도를 측정하였다. Nylon 6가 첨가될수록 무니 점도는 증가하는 경향을 보였다. MAH의 양을 증가시켜 Nylon 6와 혼화성이 증가함에 따라 무니 점도가 꾸준히 증가함을 볼 수 있었다. Nylon 6가 첨가될수록, 또한 잘 분산될수록 배합물이 단단해지는 경향을 보였고 무니 점도도 함께 증가됨이 확인되었다.

**기체투과도.** Figure 13을 통해서 Nylon 6가 ENR 50에 첨가됨에 따라서 기체투과도는 약간씩 감소하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 그래프의 550분 이후부터 기체투과도가 크게 요동치는 부분이 생기게 되는데 이는 Nylon 6와 ENR 50의 혼화성이 떨어지므로 Nylon 6가 고르게 분산되지 못하고 뭉쳐지게 되는 부분이 생기게 된다. 이 뭉쳐진 부분과 ENR 50 분자간의 사이에 지속적인 기체압이 가해지면서 잠시 벌어졌다가 다시 ENR 50의 탄성력으로 인해 틈이 막히면서 다시 기체투과도가 안정화되는 현상으로 판단된다. ENR 50-g-MAH/Nylon 6 배합물의 기체투과도 그래프를 Figure 14에 나타내었다. MAH의 양이 증가함에 따라 Nylon 6가 더 분산이 잘 되면서 기체투과도가 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 5 phr에서 가장 기체투과도가 우수해지는 것은 ENR 50에 그래프트된 MAH의 안하이드라이기와 Nylon 6의 아마이드기간의 더 많은 상호작용에 의해 고무 매트릭스와 플라스틱의 더 충밀한 분산의 결과로 판단된다. 또한 분산이 우수하게 이루어진 배합물은 시간이 오래 지속되어도

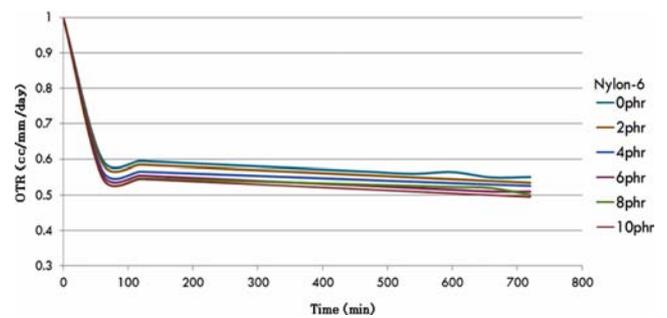


Figure 13. Oxygen transmission rate of ENR 50/Nylon 6 compounds.

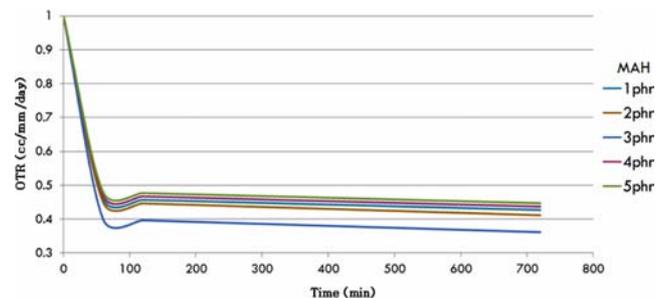


Figure 14. Oxygen transmission rate of ENR 50-g-MAH/Nylon 6 compounds.

ENR 50/Nylon 6 그래프에 나타나던 흔들림 현상이 없음을 볼 수 있다. 이 또한 MAH가 ENR 50 배합물 내에서 Nylon 6를 잘 분산시킨다는 증거가 되었다.

## 결 론

ENR 50에 Nylon 6가 혼합되었을 때 보강효과를 나타내는 지 보기 위해 ENR 50에 Nylon 6의 양을 늘려가며 배합물을 제작하여 기계적 물성 및 기체차단성을 평가하였다. Nylon 6의 양이 늘어날수록 기계적 물성 및 기체차단성이 증가함을 볼 수 있었다. 그러나 Nylon 6를 첨가하지 않았을 때보다 물성이 좋아지긴 하지만 배합물 자체가 가지는 경도를 제외한 물성의 절대 값이 너무 낮았으며 기체차단성도 큰 향상 효과를 보지 못하였고 기체투과도 측정이 길어지면 불안정한 피크를 보이는 현상을 볼 수 있었다. 이러한 원인을 ENR 50의 매트릭스 상에 Nylon 6의 분산성이 떨어져서 발생하는 현상으로 판단되었다.

ENR 50에 Nylon 6와의 혼화성이 우수한 MAH를 그래프 트시켜서 Nylon 6와의 분산성을 높였다. ENR 50과 MAH의 그래프트 여부는 적외선 분광 분석을 통해서 확인할 수 있었고 적정을 통하여 MAH가 첨가됨에 따라 그래프트 효율이 증가함을 확인할 수 있었다. MAH를 그래프트시킨 ENR 50에 Nylon 6를 배합한 결과 인장강도가 향상되었고 인열강도가 크게 증가하였으며 경도도 약간 증가하였다. 신장률은 결정성이 높은 Nylon 6가 잘 분산되면서 강성을 얻었지만 유연성이 떨어지면서 감소한 것으로 보인다. 기체차단성의 경우 MAH를 그래프트시키지 않았을 때보다 향상된 결과를 얻을 수 있었으며 특히 5 phr의 MAH를 그래프트시킨 배합물이 기체차단성에서 크게 향상된 모습을 보였다. 또한 기체차단성 실험이 오래 지속되어도 피크의 흔들림 현상이 나타나지 않았다. 이는 Nylon 6가 MAH에 의해서 ENR 50의 매트릭스 상에 잘 분산되면서 Nylon 6가 보강해주고자 했던 물성들이 발현된 것으로 보였다.

## 참 고 문 헌

1. M. W. Kim, *SunJin Cultural History*, **133**, 11 (2006).
2. E. Caroe, Jr., U. Kopeak, M. C. Concalves, and S. P. Nunes, *Polymer*, **41**, 5929 (2000).
3. G. P. Balamurugan and S. Maiti, *Polym. Test.*, **27**, 752 (2008).
4. V. Tanrattanakul, N. Sungthong, and P. Raksa, *Polym. Test.*, **27**, 794 (2008).
5. E. Radovanovic, E. Carone Jr., and M. C. Goncalves, *Polym. Test.*, **23**, 231 (2004).
6. T. Johnson and S. Thomas, *Polymer*, **40**, 3225 (1999).
7. L. F. Ma, X. F. Wei, Q. Zhang, W. K. Wang, L. Gu, W. Yang, B. H. Xie, and M. B. Yang, *Mater. Design*, **33**, 104 (2012).
8. C. Nakason, A. Kaesman, S. Homsin, and S. Kiatkamjornwong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2803 (2001).
9. C. Nakason, A. Kaesman, S. Homsin, and S. Kiatkamjornwong, *Polym. Test.*, **21**, 449 (2002).
10. C. Li and Y. Zhang, *Polym. Test.*, **22**, 191 (2003).
11. W. Shujun, Y. Jiugao, and Y. Jinglin, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 395 (2005).
12. H. K. Lee, J. Ismail, H.W. Kammer, and M. A. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 113 (2005).
13. C. Nakason, A. Kaesman, A. Rungvichabniwat, K. Eardrod, and S. Kiatkamjornwong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1453 (2003).
14. L. Thiraphattaraphun, S. Kiatkamjornwong, P. Prassarakich, and S. Damronglerd, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 428 (2001).
15. T. Q. Li, C. N. Ng, and R. K. Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1420 (2001).
16. H. M. Li, H. B. Chen, Z. G. Shen, and S. Lin, *Polymer*, **43**, 5455 (2002).
17. I. Aravind, P. Albert, C. Ranganathaiah, J. V. Kurian, and S. Thomas, *Polymer*, **45**, 492, (2004).
18. S. J. Kim, B. S. Shin, J. L. Hong, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Polymer*, **42**, 4073 (2001).
19. J. K. Mishra, J. H. Ryou, G. H. Kim, K. J. Hwang, and C. S. Ha, *Mater. Lett.*, **58**, 27 (2004).
20. A. Sen and M. Bhattacharya, *Polymer*, **41**, 9177 (2002).
21. C. Nakason, S. Saiwaree, S. Tatum, and A. Kaesaman, *Polym. Test.*, **25**, 656 (2006).