

직접중합법에 의한 HIPS/Clay 나노복합재료의 제조 및 물성

임효진, 김관영, 박상민, 이성재
수원대학교 공과대학 신소재공학과

Preparation and Properties of HIPS/Clay Nanocomposites by In Situ Polymerization

Hyo Jin Lim, Kwan Young Kim, Sang Min Park and Seong Jae Lee
Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Kyonggi 445-743

서론

무기 첨가제를 도입하여 물성을 강화시킨 고분자 복합재료는 고분자와 첨가제가 나노 규모의 미세한 단계로 분산된 재료가 아니어서 물성 향상에 한계가 있다. 나노 규모의 분산을 달성할 수 있다면 물성이 훨씬 향상된 소재 개발이 가능한데 최근 점토광물을 이용한 나노복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 점토 광물은 1 nm 정도의 실리케이트 층이 이온결합으로 이루어진 층상 구조로 존재하므로 다양한 방법에 의해 실리케이트 층간의 간격을 넓히거나 박리시킬 수 있다. 점토 광물의 기본구조는 실리케이트 층간에 Na^+ 등의 이온으로 채워져 있고 OH기의 존재로 인해 매우 극성이 높은 친수성 구조로서 대부분의 친유성 구조인 고분자재료와는 층간삽입이 이루어지지 않는다. 따라서 극성이 큰 실리케이트를 고분자의 특성에 맞게 친유성으로 변형된 유기화 점토를 이용하여 층간삽입 또는 박리를 달성시키고 있다. 이러한 방법으로 제조된 고분자/점토 나노복합재료는 기존의 단일 고분자재료 및 고분자 복합재료와 비교하여 여러 가지 물성에서 향상된 특성을 나타낸다. 그 중에서 몇 가지 대표적인 특성으로는 강도나 모듈러스 등의 기계적 물성 향상, 열변형 온도나 난연성 등의 열적 물성 향상, 수분이나 기체의 투과도를 억제하는 차단성 향상, 또한 동일한 물성에 대한 재료의 경량성 등을 꼽을 수 있다.

그 동안 대부분의 범용고분자는 물론 산업용, 기능성 고분자에 이르기까지 고분자/점토 나노복합재료 개발에 대한 연구가 활발히 진행되어 적용 영역을 확대시켜가고 있으나 고무강화 고분자재료인 내충격성 폴리스티렌(HIPS)과 유기화 점토를 대상으로 나노복합재료를 개발하기 위한 연구에 대해서는 문헌상으로는 발표된 바가 없는 것으로 파악된다. 이에 본 연구에서는 HIPS의 기계적, 열적 물성 향상을 위하여 montmorillonite의 Na^+ 를 유기이온으로 치환시킨 유기화 점토를 사용하여 모노머로부터 직접중합법으로 HIPS/clay 나노복합재료를 제조하고 기존의 HIPS와 비교하여 특성을 분석하고자 한다.

중합

실험에서 사용한 스티렌은 표준방법으로 감압 증류하여 정제한 후 사용하였고, 고무는 폴리부타디엔(PB)을 중합개시제로는 재결정화시킨 AIBN을 사용하였다. 고분자/점토 나노복합재료를 제조하기 위해 첨가한 유기화 점토는 Southern Clay 사의 제품인 Cloisite series를 사용하였다. PB 함량은 0, 3, 5, 8%로, 유기화 점토는 0, 1, 3%로 달리하여 첨가시켰으며 AIBN은 스티렌을 기준으로 0.5%로 고정하였다. 스티렌에 PB 및 유기화 점토를 넣고 자력교반기로 용해시켜 원료용액을 준비한 후 AIBN을 첨가하여 중합반응기에 원료를 투입 중합을 개시하였다.

중합온도는 AIBN의 개시제 효율을 고려하여 70°C로, 교반속도는 100rpm으로 고정시켜 3시간 동안 전중합 반응을 실시하였다. 전중합 반응이 끝난 후에는 교

반을 중단하고 같은 온도에서 21시간 더 진행하여 총 24시간 동안 중합하였다.

분석

중합한 HIPS/clay 나노복합재료의 모노머 혹은 고분자 삽입에 의한 실리케이트 층간의 간격 변화는 XRD로 확인하였고 분산 고무상의 입도분석은 습식 laser light scattering 방법을 이용하는 입도분석기로, 유기화 점토의 농도변화에 따른 고무입자의 크기, 형태구조 및 실리케이트의 분산정도는 TEM으로 관찰하였다. 고분자재료의 점탄성 특성을 평가하기 위한 유변물성 측정은 RMS를 사용하였는데, 170°C의 온도에서 3% 변형률을 부과한 주파수 대역별 시험으로 측정하였다.

결과 및 고찰

중합 대상물인 단량체와 유기화 점토의 직접 중합법에 의한 고분자/점토 나노복합재료의 제조에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. HIPS의 경우에는 고무를 용해하는 과정에 유기화 점토를 동시에 첨가하여 자력교반기로 분산시킨 후 중합하여 제조하였다. Fig. 2는 몇 가지 주어진 유기화 점토를 대상으로 HIPS/clay 나노복합재료를 제조한 다음 각 복합체에 대한 층간삽입의 정도를 확인하기 위하여 X-선 회절실험을 하였고 그 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. Table 1에는 유기화 점토의 종류에 따른 d-spacing과 이것이 HIPS와 함께 직접 중합법으로 제조된 후의 d-spacing을 함께 나타내었다. Cloisite 30B의 경우에는 층간삽입의 효과가 불분명한 것으로 판단되며 10A와 20A는 복합체의 d-spacing이 비슷한 정도이나 층간삽입의 효과를 가장 많이 주는 것은 10A로 나타났다. 이는 PS/clay의 직접 중합법에 대해 발표한 결과와도 유사한 결과이다. 따라서 세 가지의 유기화 점토 중에서 중합원료 제조시 분산도 가장 잘 되고 복합체 결정구조에서 interlayer spacing 증가에도 효과가 큰 Cloisite 10A를 유기화 점토로 채택하여 이후의 실험은 모두 이것을 대상으로 평가하였다. Fig. 2(b)는 고무의 첨가 유무에 따른 층간삽입의 효과를 보여주는 결과인데 고무의 첨가에 따른 영향은 그다지 발견되지 않는다.

Fig. 3은 HIPS 및 HIPS/clay의 고무상을 추출하여 입도분석기로 입도분포를 측정한 결과이다. 유기화 점토 첨가에 의해 고무상 입자의 크기가 급격히 증가한 것으로 나타났는데 이는 Fig. 4의 TEM 사진의 입자 크기에서도 정성적으로 확인되는 결과이지만 TEM 결과와 비교해 볼 때 지나치게 큰 입자가 존재하는 것은 고무 분산상을 불충분하게 추출한 결과인데, 실리케이트 판상 입자가 고무입자를 연결시키게 되면 PS상이 용매에 용해되어도 입자가 연결되어 고무입자의 집합체로 존재 가능하기 때문으로 사료된다. 이러한 고무 분산상 추출의 어려움은 SEM 시료를 얻기 위한 원심분리시에도 마찬가지로 어려움이 존재하였다. Fig. 5는 점토의 실리케이트 층상의 분산 정도를 확인하기 위하여 TEM으로 측정한 결과인데, 층간삽입이 상당히 진행된 것을 보여준다. 사용 물성을 평가하기 위해 유변물성을 측정하였는데 복소점도 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6은 고무함량 증가에 따른 복소점도의 증가를 보여주며, Fig. 7은 주어진 고무함량에서 유기화 점토의 함량 증가에 따른 복소점도의 증가를 보여주고 있다. 본 결과에서는 유기화 점토 1% 첨가시 첨가하지 않은 경우보다 점도가 낮은 결과를 나타냈는데 이는 충분한 중합이 일어나지 않았기 때문으로 사료된다. 유기화 점토에 존재하는 OH기의 존재로 인해 스티렌의 중합속도에 영향을 주게 되므로 중합시간을 길게 혹은 과량의 개시제를 사용하여 전환율을 높여야 할 것이다.

감사

본 연구를 지원하여 주신 유변공정연구센터(한국과학재단ERC)에 감사드립니다.

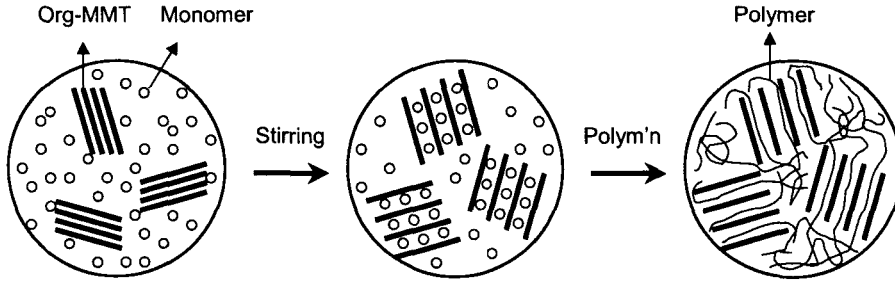


Fig. 1. Schematic view of polymer/clay nanocomposite by in situ polymerization.

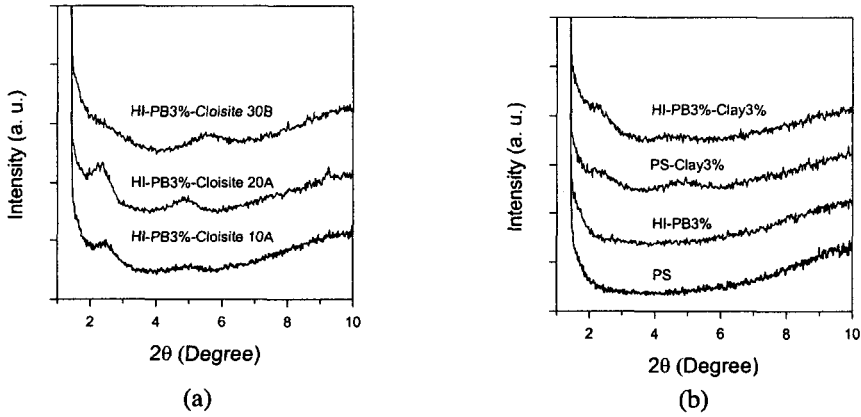


Fig. 2. XRD patterns of HIPS/clay hybrids: (a) Effect of clay type, (b) Effect of rubber.

Table 1. *d*-Spacings of HIPS/org-MMT

org-MMT	<i>d</i> ₀₀₁ of org-MMT	<i>d</i> ₀₀₁ of hybrid
Cloisite 10A	19.2A	36.7A
Cloisite 20A	24.2A	38.5A
Cloisite 30B	18.5A	-

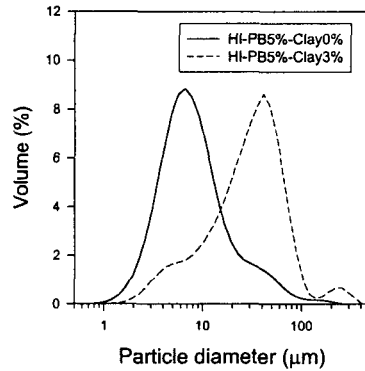


Fig. 3. Rubber particle size distribution.

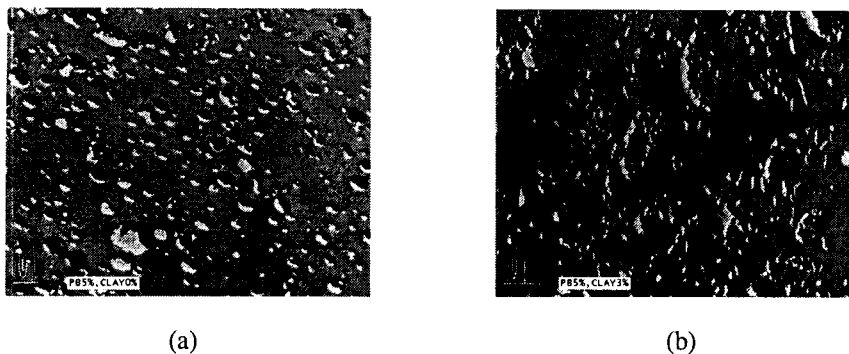


Fig. 4. TEM micrographs of HIPS and HIPS/clay: (a) PB5%, (b) PB5%-Clay3%.

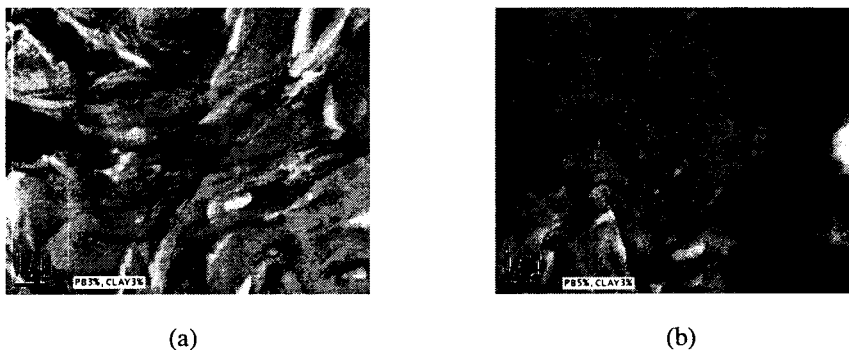


Fig. 5. TEM micrographs of HIPS/clay hybrids: (a) PB3%-Clay3%, (b) PB5%-Clay3%.

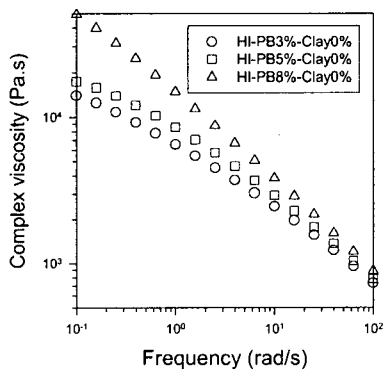


Fig. 6. η^* with rubber contents.

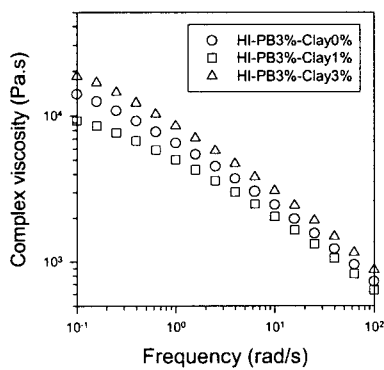


Fig. 7. η^* with clay contents.