

## 내충격성 폴리스티렌과 유기화 층상 실리케이트 나노복합체의 합성 및 특성

김관영 · 임효진 · 박상민 · 이성재<sup>†</sup>

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2003년 4월 18일 접수, 2003년 7월 2일 채택)

## Synthesis and Characterization of High Impact Polystyrene/Organically Modified Layered Silicate Nanocomposites

Kwan Young Kim, Hyo Jin Lim, Sang Min Park, and Seong Jae Lee<sup>†</sup>

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon,

San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-743, Korea

<sup>†</sup>e-mail: sjlee@suwon.ac.kr

(Received April 18, 2003; accepted July 2, 2003)

**초록 :** 직접 중합법으로 내충격성 폴리스티렌과 유기화 층상 실리케이트의 나노복합체를 합성하여 점토 첨가에 의한 고무 입자 크기 및 물성의 영향을 조사하였다. 사용한 유기화 점토 중에서는 벤젠기를 지닌 몬모릴로나이트가 폴리스티렌에 우수한 분산 효과를 나타내었다. 유기화 점토를 첨가한 경우 X선 회절 분석에서 층간삽입된 피이크를 관찰할 수 있었으나, 고무의 농도가 증가할수록 낮은 각도쪽으로 이동하는 것으로 보아 유기화 점토는 고무에 더 좋은 분산성을 보이는 것으로 파악된다. 분산상인 고무 입자는 점토를 첨가할수록 평균 입자경이 커지며 넓은 입도 분포를 나타내었는데, 이는 점토 첨가에 의해 폴리스티렌 상에 대한 고무 상의 점도비가 더욱 증가하여 평균 입자가 커졌으며 분산계가 불안정해져 넓은 입도 분포를 갖는 것으로 추정된다. 열중량 분석의 결과 나노복합체는 향상된 열적 물성을 보여주었고, 유변 물성을 측정할 결과 점도가 첨가됨에 따라 재료의 복소 점도 및 저장 탄성률은 향상되었다.

**ABSTRACT :** High impact polystyrene/organically modified layered silicate (HIPS/OLS) nanocomposites by in situ polymerization were synthesized to investigate the effect of clay on the particle size and properties of rubber. In the OLS, the montmorillonite having benzyl group showed best dispersion in polystyrene phase. With the addition of clay, the intercalated peak from XRD was confirmed, but the peak gradually shifted to lower angle as rubber concentration increased. Thus, it is speculated that the organoclay disperses better in rubber phase than in polystyrene phase. The average rubber particle size increased and the particle size distribution widened as the amount of clay increased, which may be caused by the increase of the viscosity ratio of rubber to polystyrene phases and the unstable dispersion. The materials having clay showed improved thermal properties from thermogravimetric analysis. Rheological properties such as complex viscosity and storage modulus increased as the amount of clay increased.

**Keywords :** high impact polystyrene, organically modified layered silicate, nanocomposite, rubber particle size.

### 1. 서론

고분자 유기재료와 점토 무기재료의 상호보완적인 우수성을 접목시킨 유무기 나노복합재료에 대한 연구가 지난 20여 년간 활발히 진행되어 왔다. 그 동안 다양한 고분

자 재료를 대상으로 응용범위를 확대시킨 결과 점차 상업화에 성공한 분야도 생겨나고 있다.<sup>1</sup> 전통적인 복합재료 제조방법인 무기 첨가제를 도입하여 물성을 강화시킨 고분자 복합재료 제조방식은 고분자와 첨가제가 나노 수준의 미세한 단계로 분산된 재료가 아니므로 재료

의 물성 향상에 한계가 있다. 나노 규모의 분산을 달성할 수 있다면 물성이 훨씬 향상된 소재 개발이 가능하게 되므로 층상 구조를 지닌 점토광물을 이용한 나노복합재료 개발에 대해 연구가 집중되고 있다.<sup>2</sup> 점토 광물은 1 nm 정도의 실리케이트 층이 이온결합으로 이루어진 층상 구조로 존재하므로 다양한 방법에 의해 실리케이트 층간의 간격을 넓히거나 개개의 층을 분산시킬 수 있다. 점토 광물의 기본구조는 실리케이트 층간에 Na<sup>+</sup> 등의 이온이 채워져 있고 OH기가 존재하는 극성이 높은 친수성 구조로서 대부분의 친유성 구조인 고분자 재료와는 층간삽입 (intercalation)이 잘 이루어지지 않는다. 그러므로 고분자/점토 나노복합재료 개발의 핵심은 대상 고분자 물질이 층상의 실리케이트로 구성된 점토 내에 용이하게 층간삽입이 이루어지도록 실리케이트 층을 어떻게 개질하느냐에 달려 있다.<sup>2,3</sup> 일반적으로 극성이 큰 실리케이트와 극성이 작은 고분자 사슬과의 친화성을 높이기 위해 친유성기로 이온교환시킨 유기화 점토를 이용하여 층간삽입 또는 박리 (exfoliation)를 달성시키고 있다.<sup>4,5</sup> 이러한 방법으로 제조된 고분자/점토 나노복합재료는 기존의 단일 고분자 재료 및 고분자 복합재료와 비교하여 여러 가지 물성에서 향상된 특성을 나타낸다. 그 중에서 몇 가지 대표적인 특성으로는 강도나 탄성률 등의 기계적 물성 향상,<sup>1,6</sup> 열안정성, 열변형 온도, 열팽창 계수 등의 열적 물성 향상,<sup>7-10</sup> 수분이나 기체의 투과도를 억제하는 차단성 향상,<sup>9,11</sup> 또한 동일한 물성에 대한 재료의 경량성 등을 꼽을 수 있다.

고분자/점토 나노복합재료 개발에 대한 연구는 폴리스티렌/점토 나노복합재료에 대해 발표된 최근의 일부 문헌에 한정시키더라도 그 수가 매우 많다.<sup>7,8,12-18</sup> 하지만 고무강화 고분자재료인 내충격성 폴리스티렌 (HIPS)과 유기화 층상 실리케이트 (OLS)를 대상으로 한 나노복합재료 개발에 대해서는 문헌상으로는 발표된 바가 없는 것으로 파악된다. 현재의 HIPS는 강인성, 내충격성, 가공성이 탁월한 반면 열변형 온도, 난연성, 탄성률, 내화학성의 개선이 요망되고 있다. 이에 본 연구에서는 HIPS의 열적 물성 및 유변학적 물성의 변화를 파악하고 이를 향상시키기 위하여 몬모릴로나이트 (MMT)의 친수성 무기이온을 친유성 유기이온으로 치환시킨 유기화 점토를 원료용액에 첨가, 중합하여 HIPS/OLS 나노복합체를 합성하였다. 제조된 나노복합체의 층간삽입의 정도를 X선 회절 (XRD)로 확인한 다음 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 형태구조, 고무 분산상의 분산된 형태 및 입자의 크기 변화를 조사하였다. 또한 제조된 나노복합체의 특성을 파악하기 위하여 점토 및 고무의 함량 변화에 따른 고무상 입자의 크기 및 입도 분포 변

화, 열적 물성 변화, 유변학적 물성 변화를 측정하였고 이를 기존의 HIPS와 비교하여 고찰하였다.

## 2. 실험

**시약 및 재료.** 모든 실험에서 사용한 스티렌 단량체 (SM)는 표준방법으로 감압 증류하여 정제한 후 사용하였고, 고무는 Aldrich 사의 36% cis, 55% trans, 9% vinyl로 구성된 MW 420000 g/mol의 폴리부타디엔 (PB)을, 중합개시제로는 메탄올로 재결정화시킨 AIBN을 사용하였다. 고분자/점토 나노복합체를 제조하기 위해 첨가한 유기화 점토는 Southern Clay Products 사의 dimethyl benzyl hydrogenatedtallow N<sup>+</sup> MMT인 C10A, dimethyl dihydrogenatedtallow N<sup>+</sup> MMT인 C20A, methyl bis-2-hydroxyethyl tallow N<sup>+</sup> MMT인 C30B를 건조시킨 후 사용하였다. PB 함량은 0, 3, 5, 8%로, 유기화 점토는 0, 1, 3%로 달리하여 첨가시켰으며 중합개시제인 AIBN은 스티렌을 기준으로 0.1 mol%를 사용하였다. 그 밖의 용매 및 분석용 시약은 추가적인 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 다음의 Table 1은 본 연구에서 사용한 주된 원료물질을 나타낸다.

**나노복합체의 합성.** 먼저 정제된 SM에 건조시킨 유기화 점토를 넣고 자력교반기로 2시간가량 분산시킨 다음 잘게 자른 PB를 부가하여 12시간 용해시켜 원료 용액을 준비하였다. 이 용액을 세 구멍 뚜껑으로 조합된 500 mL Pirex 중합반응기에 넣고 AIBN을 첨가하여 중합을 개시하였다. 각 구멍으로는 기계식 교반기의 임펠러, 응축기를 부착하고 질소를 주입하였다. 중합 온도는 AIBN의 개시제 효율을 고려하여 70 °C로 교반속도는 100 rpm으로 고정하여 6시간 동안 전중합 반응을 실시하였다. 전중합 반응이 끝난 후에는 교반을 중단하고 같은 온도에서 42시간 더 진행하여 총 48시간 동안 중합하여 HIPS/OLS 나노복합체를 합성하였다. 중합

**Table 1. Summary of Main Materials Used in This Study**

material	abbr.	condition	modifier conc.
styrene	SM	vacuum distilled	
polybutadiene	PB	medium cis grade (36% cis, 55% trans)	
organically modified layered silicate	C10A C20A C30B	montmorillonite modified with ammonium salts*	125 meq/100 g 95 meq/100 g 90 meq/100 g

\* C10A : dimethyl benzyl hydrogenatedtallow N<sup>+</sup> MMT.

C20A : dimethyl dihydrogenatedtallow N<sup>+</sup> MMT.

C30B : methyl bis-2-hydroxyethyl tallow N<sup>+</sup> MMT.

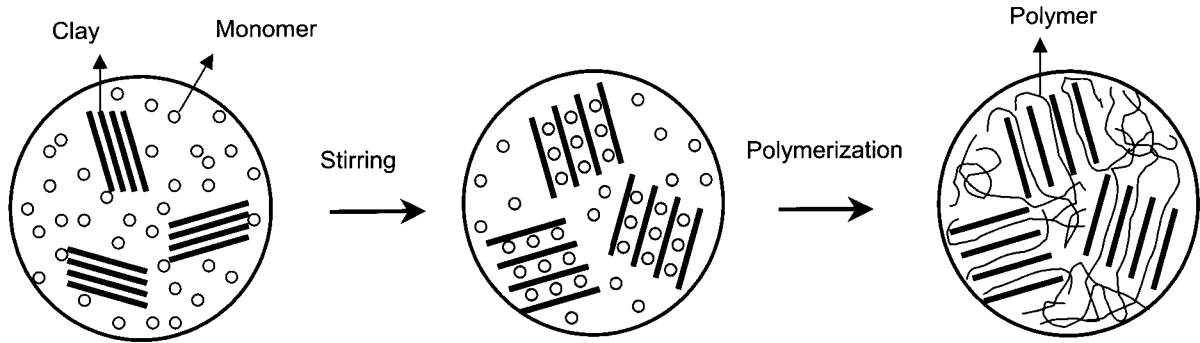


Figure 1. Schematic view of polymer/clay nanocomposite by in situ polymerization.

을 종료한 후에는 중합물을 얇게 자른 후 진공오븐으로 40 °C에서 4일 이상 건조시켜 가능한 한 미반응 단량체 및 용매가 제거되도록 하였다.

**분석 및 물성 측정.** 중합한 HIPS/OLS 나노복합체의 단량체 혹은 고분자 삽입에 의한 실리케이트 층간의 간격 변화는 CuK  $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )을 적용하는 XRD (D/MAX 2C, Rigaku 사)를 사용하여 회절각  $2\theta$  를 1~10° 범위에서 측정하였다. 중합한 나노복합체의 형태구조, 분산 고무상의 크기 및 안정성, 층상 실리케이트의 고무상 내 분산정도는 TEM (JEM-2000EX2, Jeol사)으로 조사하였다. 유기화 점토의 함량변화에 따른 분산 고무상의 평균 입자경 및 입도 분석은 습식 laser light scattering 방법을 이용하는 입도 분석기 (Mastersizer Micro-P, Malvern 사)를 사용하여 분석하였다. 입도 분석에 앞서 나노복합체 시료 1.5 g을 MEK 50 mL에 6시간 이상 자력교반기로 분산시켜 고무 입자를 분리시켰다. 점토광물 첨가에 따른 열적 물성의 변화 비교는 TGA (STA 409, Netzsch 사)를 사용하여 상온에서 600 °C까지 20 °C/min의 승온속도로 평가하였다. 나노복합체의 점탄성 특성을 평가하기 위한 유변 물성 측정은 유변 물성 측정기 (RMS 800, Rheometrics 사)를 사용하였는데, 230 °C의 온도에서 3% 변형률을 부과한 주파수 대역별 시험으로 저장 탄성률과 복소점도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 토론

유기화 점토가 분산된 단일성분의 단량체 원료용액으로부터 직접 중합방식으로 고분자/점토 나노복합체를 제조할 경우에 대한 전형적인 개략도가 Figure 1에 나타나 있다. 본 연구에서와 같이 점토 이외에 고분자량의 고무가 단량체에 용해되어 있는 경우는 중합시 PS상의 상 분리, PS상과 고무상 사이의 상역전이 연속적으로 진행

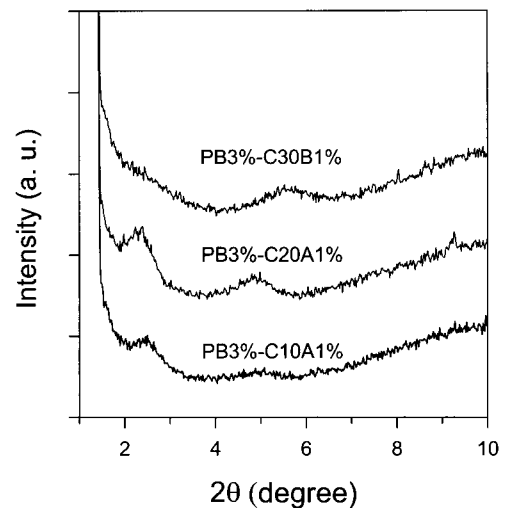
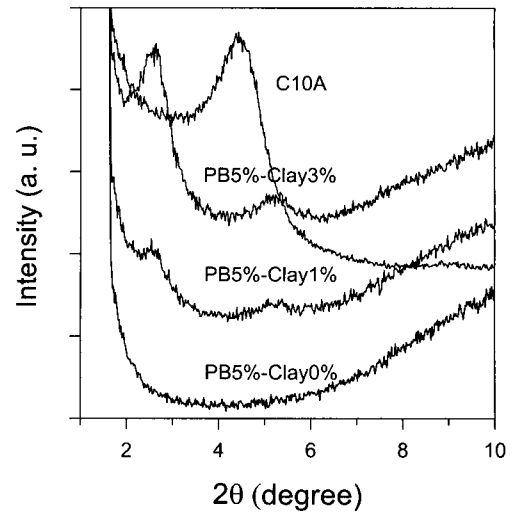


Figure 2. XRD patterns of HIPS/OLS nanocomposites showing the effect of clay type: all materials were synthesized at 5 wt% of AIBN, 3 hours of prepolymerization and 24 hours of total polymerization time.

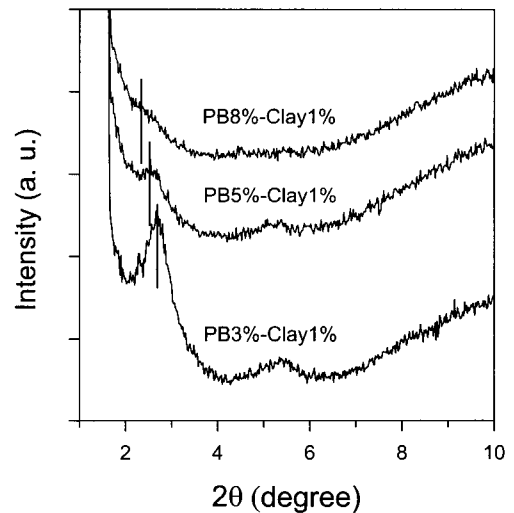
되므로 최종 중합체에는 고무 분산상과 PS 매트릭스상이 함께 존재하며 실리케이트 층도 분산상, 매트릭스상 혹은 계면에 존재 선호도가 다를 수 있으므로 중합체의 형태구조는 훨씬 복잡해진다. 이러한 형태구조는 원료용액의 준비단계에서부터 영향을 받을 수 있는 것으로 판단되는데 여기서는 유기화 점토를 먼저 SM에 분산시킨 후 고무를 용해한 것을 중합 원료로 사용하였다. Figure 2는 몇 가지 종류의 유기화 점토를 1% 첨가하여 HIPS/OLS 나노복합체를 제조한 다음 각 복합체에 대한 층간 삽입의 정도를 확인하기 위하여 X-선 회절실험을 한 결과이다. 단, 유기화 점토의 종류에 따른 층간 간격변화 실험에서는 그 외의 다른 실험과는 달리 중합개시

제를 5 wt% 사용하였고 전중합 3시간을 거쳐 총 24시간 중합한 중합체를 대상으로 평가한 결과이다. 중합속도의 차이에 의해서도 층간삽입 간격변화에 미세한 차이가 있을 수 있겠지만 여기서는 중합속도에 의한 영향은 무시하고 이 결과를 본 실험의 결과로 이용하였다. 실리케이트 층간의 간격변화는 회절실험의 결과인 결정면에 대한 Miller 지수 (001) 피이크로부터 Bragg 식 ( $d=n\lambda/2\sin\theta$ )을 사용하여 계산하였다. Table 2에는 유기화 점토의 종류에 따른  $d$ -spacing과 이것을 직접중합법으로 HIPS/OLS 나노복합체를 제조한 후의  $d$ -spacing을 함께 나타내었다. 1차 피이크에 대한 2차 피이크의 상대적 크기로 비추어 볼 때 C30B의 경우에는  $2\theta=5.5^\circ$ 의 피이크가 2차 피이크로 보이지 않으며 층간삽입의 효과가 불분명한 것으로 판단된다. C10A와 C20A는 복합체의  $d$ -spacing이 비슷한 정도이나 층간삽입의 효과를 가장 많이 주는 것은 C10A로 나타났다. 이는 C10A가 벤질 구조를 갖는 유기사슬을 지닌 점토이어서 폴리스티렌과 친화성이 큰 것으로 판단되는데 이 현상은 폴리스티렌/OLS의 직접 중합법에 대해 발표한 기존의 발표에서도 언급된 바 있다.<sup>7,8</sup> 따라서 세 가지의 유기화 점토 중에서 중합원료 제조시 분산도 용이하고 복합체 결정구조에서 interlayer spacing 증가에도 효과가 큰 C10A를 유기화 점토로 채택하여 이후의 실험은 모두 이것을 대상으로 평가하였다.

X-선 회절실험을 통한 점토 및 고무의 함량 변화에 따른 층간삽입의 효과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)에서 보듯이 유기화 점토의 층상 실리케이트 내로 폴리스티렌 및 PB 사슬이 삽입되어 나노복합체 내에서 층간삽입이 이루어졌음을 확인할 수 있고 점토 함량이 증가함에 따라 피이크의 강도도 상대적으로 뚜렷해졌다. 점토를 첨가하지 않고 고무만 5% 첨가한 HIPS의 경우인 PB5%-Clay0%는 본 실험에서 적용한 측정각 범위에서는 폴리스티렌의 결과와 동등한 결과를 나타내었는데 이는 무정형 구조인 고무의 첨가에 따른 영향이 없는 것이 확인된다. 주어진 점토 함량에서 고무 함량을 변화시켜 가며 측정된 Figure 3(b)는 고무 함량이 증가함에 따라 피이크의 강도가 약해지고 각도도 약간 작아지는 쪽으



(a)



(b)

**Figure 3.** XRD patterns of HIPS/OLS nanocomposites : (a) effect of clay content and (b) effect of rubber content.

로 이동하는 것으로 보아 층간간격이 넓어지고 결정구조가 불안정해지는 것으로 판단된다. 이는 HIPS 내에서는 PB 사슬이 중합된 폴리스티렌 사슬보다 층간삽입 효과가 우수한 것으로 생각되며 층상 실리케이트가 분산된 다성분계가 상분리, 상역전의 과정을 겪으면서 실리케이트 층이 불안정해지거나 계면에 존재하는 것이 많아짐에 기인하는 것으로 생각된다. PB와 폴리스티렌 중에서 어느 것이 C10A와 친화성이 있는지를 확인하기 위하여 SM에 PB와 C10A를 녹여 용매주형한 후 진공건조를 거친 PB/OLS 필름을 대상으로 X-선 실험을 수행하였다. 이 경우  $d$ -spacing은 23.9 Å인 것으로 나타났다. 반면 SM

**Table 2. Basal Spacings of HIPS/OLS Nanocomposites**

OLS	$d_{001}$ of OLS	$d_{001}$ of HIPS/OLS*	$\Delta d$
C10A	19.2 Å	36.7 Å	17.5 Å
C20A	24.2 Å	38.5 Å	14.3 Å
C30B	18.5 Å	-	-

\*Based on the XRD peak shown in Figure 2.

에 PS (MW=245000 g/mol, PDI=2.14, BASF)와 C10A를 녹여 같은 과정을 거친 폴리스티렌/OLS 필름의 경우에는 *d*-spacing은 22.9 Å인 것으로 나타났다. 이는 PB가 폴리스티렌에 비해 C10A에 보다 친화성이 있음을 확인해 주는 것이지만, PB와 폴리스티렌의 분자량이 다른 것으로 평가한 점, SM이 중합되면서 폴리스티렌 사슬이 OLS에 층간삽입되는 본 실험의 경우에 이 결과를 직접 적용하기에는 다소 문제점이 있음을 밝혀두고자 한다. 고무상과 계면 근처에서의 실리카이트 층의 분산정도를 확인하기 위하여 TEM으로 형태구조를 관찰하여 Figure 4에 나타내었다. 사진에서 어둡게 나타난 부분이 PB상이며 밝은 부분이 폴리스티렌상으로 일부 폴리스티렌상은 PB상 내에 내포된 형태가 보인다. 사진의 중간부분에서 실리카이트 층의 단면이 상당히 넓은 간격으로 PB상 및 계면에 걸쳐 가로방향으로 길게 퍼져 있는 것이 확인된다. 또한 유기화 점토 첨가 유무에 따른 중합시료의 형태구조 및 고무 분산상의 크기 및 분산정도를 TEM 사진으로 분석하여 Figure 5에 나타내었다. 점토가 첨가된 경우 고무상의 입자의 크기가 증가되었고 입자의 형상도 불규칙적으로 나타났다.

Figure 6는 HIPS 및 HIPS/OLS 나노복합체의 고무상을 추출하여 입도 분석기로 측정한 입도 분포 그래프이며 각 분포곡선에서의 표면적 평균, 누적 평균, 체적 평균 입자 크기를 Table 3에 정리하여 나타내었다. 유기화 점토를 첨가함에 따라 고무상 입자의 크기가 급격히 증가함과 동시에 분포의 폭도 넓은 범위에 걸쳐 나타났다. HIPS의 경우 고무 함량이 증가함에 따라 분산 고무상 입자의 크기도 증가하는데<sup>19</sup> 본 실험에서도 이러한 경향이 뚜렷이 관찰되었다. 유기화 점토의 함량이 증가함에 따라 고무 입자의 크기가 증가하는 이유를 다음과 같이 해석하였다. 점토가 첨가되면 연속상과 분



Figure 4. TEM micrograph of an HIPS/OLS nanocomposite (PB3%-Clay1%) showing the silicate dispersion in rubber phase.

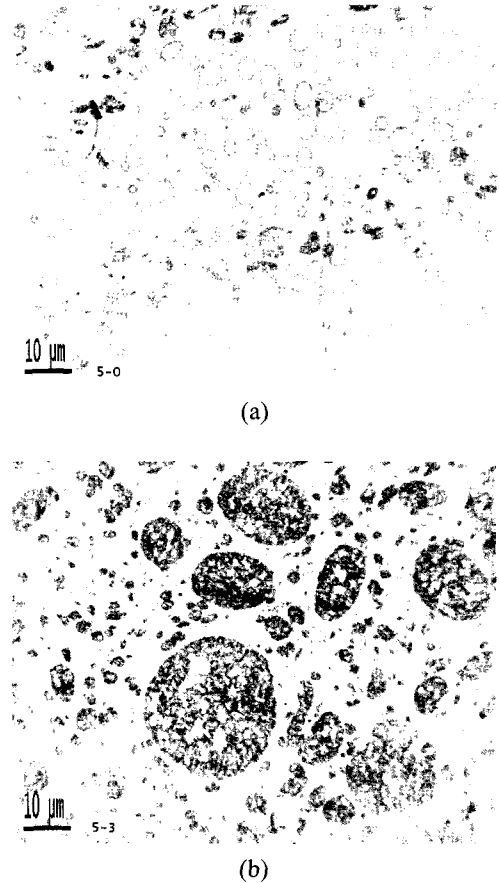
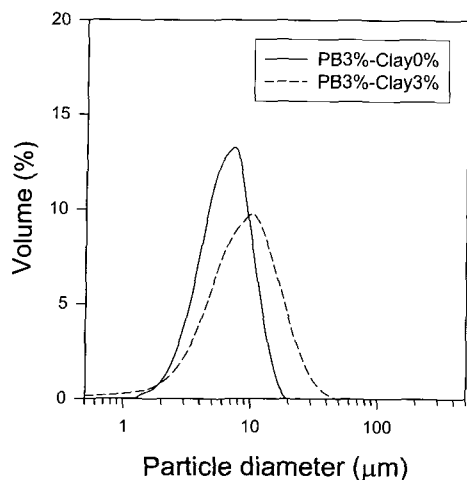
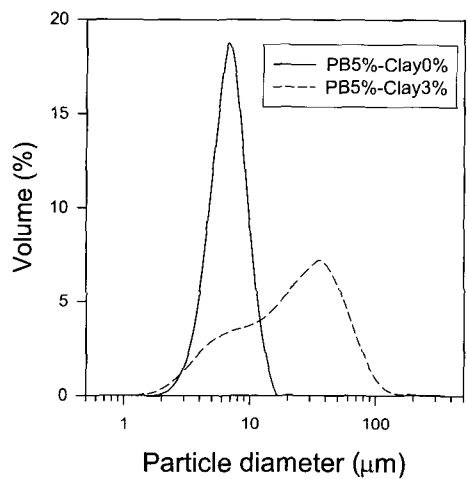


Figure 5. TEM micrographs of samples prepared for the effect of clay addition: (a) HIPS (PB5%-Clay0%) and (b) HIPS/OLS (PB5%-Clay3%).

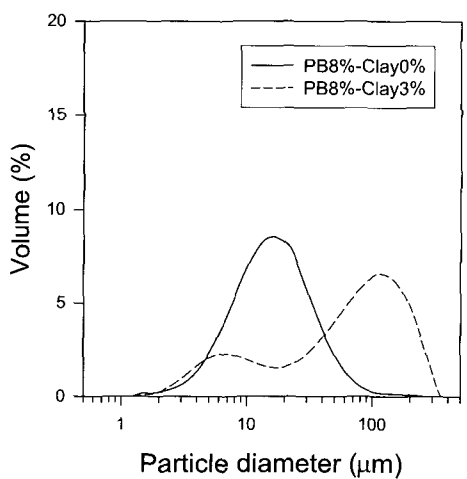
산상 모두 점토가 증가하지만 점토가 PB상에 보다 많이 존재하거나 PB상에서 분산이 잘 되어 상대적으로 분산상의 점도증가가 더욱 큰 것으로 추론된다. 분산상에 더 많이 존재할 것이라는 추론은 앞서 고찰한 X-선 회절의 결과에서도 언급한 바 있다. HIPS의 경우 상역전이 이루어진 후에는 폴리스티렌 연속상에 대한 PB 분산상의 점도비가 1보다 큰데 이 경우 분산상의 점도가 조그만 증가해도 입자의 크기는 크게 증가한다.<sup>20</sup> 따라서 점토의 첨가는 입자의 크기를 증가시키게 하는 효과를 나타낸다. 만일 두 상의 계면에 점토가 더 많이 존재한다고 하면 이는 계면장력을 크게 해 주는 효과를 내므로 이 경우에도 입자의 크기는 증가하게 된다. 또한 점토 첨가에 따라 HIPS에 비해서는 상대적으로 교반이 불균일해지고 불안정한 분산을 이루게 되므로 입도 분포의 폭도 넓어진 것으로 사료된다. 그 밖에 분석상의 한계도 요인으로 꼽을 수 있겠는데 입도 분석에 앞서 분산상을 분리할 때 입자의 응집 혹은 실리카이트 층에 의해 분산상



(a)



(b)



(c)

Figure 6. Effect of clay addition on rubber particle size distribution: (a) PB 3%, (b) PB 5%, and (c) PB 8%.

Table 3. Average Rubber-Phase Particle Diameters of HIPS and HIPS/OLS Nanocomposites

sample code	$D_{32}^a$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{0.5}^b$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{43}^c$ ( $\mu\text{m}$ )
PB3%-Clay0%	5.08	5.85	6.25
PB3%-Clay3%	5.20	8.15	9.39
PB5%-Clay0%	5.76	6.20	6.46
PB5%-Clay3%	11.54	21.01	26.07
PB8%-Clay0%	11.03	14.61	18.90
PB8%-Clay3%	18.18	65.00	79.08

<sup>a</sup>  $D_{32}$  : Volume surface (or Sauter) mean diameter.

<sup>b</sup>  $D_{0.5}$  : Cumulative mean diameter.

<sup>c</sup>  $D_{43}$  : Volume mean diameter.

입자가 연결된 구조가 되어 입자의 크기가 크게 증가할 수도 있다고 추론된다.

제조한 나노복합체의 열적 물성을 평가하기 위해 TGA로 분석한 중량감소 그래프가 Figure 7에 나타나 있다. 고무 함량 5%에서 점토 함량 변화에 따른 결과인 Figure 7(a)에서 중량감소가 50% 이룰 때까지의 온도인  $T_{0.5}$ 를 기준으로 평가하면 점토 함량 1%의 첨가에도 446 °C에서 460 °C로 14 °C 정도 향상된 열적 물성을 나타낸다. 일반적으로 나노 수준의 분산이 이루어지지 않은 무기물 입자를 첨가한 경우에 비해서는 상당히 향상된 결과이다. 나노복합체의 경우 열적 물성이 향상되는 이유는 분해되기 쉬운 고분자 물질을 실리케이트 층이 차단하는 효과를 나타내기 때문으로 알려져 있다.<sup>29</sup> 하지만 점토 함량 3% 첨가의 경우 1%의 경우와 중량감소 변화가 거의 비슷한 것으로 나타났다. 이는 점토 함량이 증가함에 따라 중합속도가 느려져 주어진 시간 동안 전환율이 불충분했기 때문으로 판단되는데 Figure 7에서 보듯이 점토가 첨가됨에 따라 중량감소가 초기에 빨리 진행되고 감소되는 기울기도 완만해진 것으로 보아 이와 같이 판단하였다. PS/org-MMT의 경우에도 소량의 점토 첨가시 현저한 열적 물성 향상을 보이고 추가적인 첨가시 향상 효과를 거의 보여주지 않은 결과가 보고되고 있다.<sup>7</sup> 고무 함량 변화에 따른 중량감소의 변화가 Figure 7(b)에 나타나 있다. 고무 함량이 증가함에 따라 비례하여  $T_{0.5}$ 는 447, 455, 460, 467 °C로 열적 물성이 향상되고 있는데 PB 8% 첨가시 첨가하지 않은 경우에 비해 20 °C 정도 증가하였다. 이 경우에도 고분자량의 PB 뿐 아니라 포획된 PS를 PB가 차단해 주어 열적 물성이 향상된 것으로 판단된다.

제조한 나노복합체의 사용 물성을 평가하기 위한 방법 중에서 용융체의 유변물성을 측정하여 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(a)는 점토함량 변화에 따른 저장탄성률 및 복소점도의 변화를 보여주는 결과이다. 유기

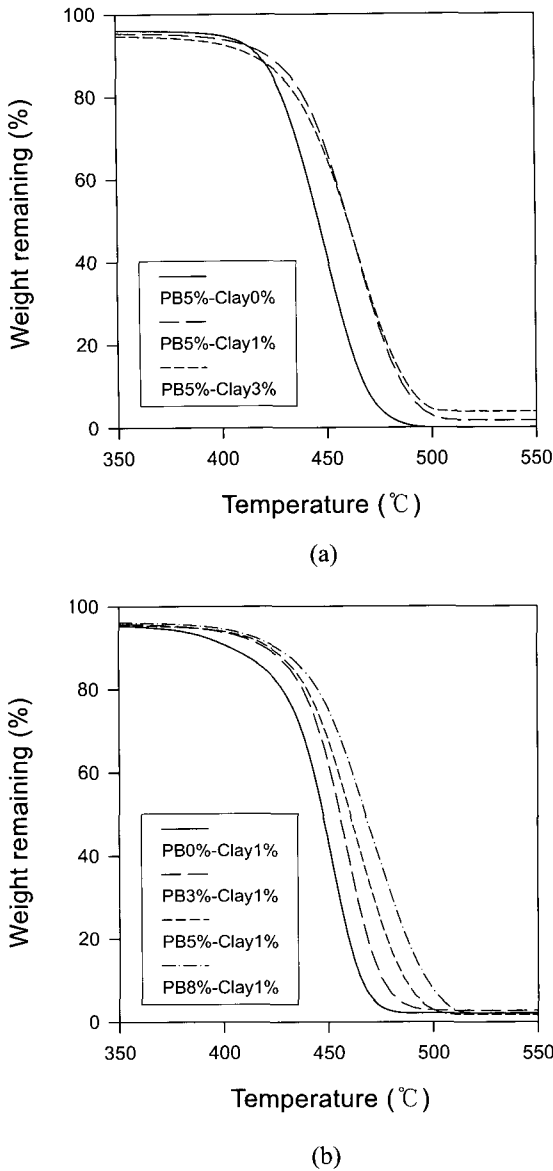


Figure 7. TGA thermograms of HIPS/OLS nanocomposites: (a) effect of clay content and (b) effect of rubber content.

화 점토를 1% 정도로 소량 첨가한 경우에서도 저주파수에서 저장 탄성률 값이 증가하였고 기울기가 완만해졌는데, 이는 고분자 사슬과 실리케이트 층 사이에 상호작용이 존재하고 있음을 나타내는 것으로 마치 망상구조의 경우처럼 실리케이트 층에 층간삽입된 PS 사슬은 움직임에 제약을 받기 때문이다. 점토 3% 첨가의 경우 1%의 경우와 비슷한 물성을 보이는 것은 앞서 열적 물성에서 언급한 바와 마찬가지로 이유에 기인하는 것으로 사료된다. Figure 8(b)는 고무 함량 증가에 따른 저장 탄성률 및 복소 점도의 증가를 보여주고 있다. 고무 함량 변화에

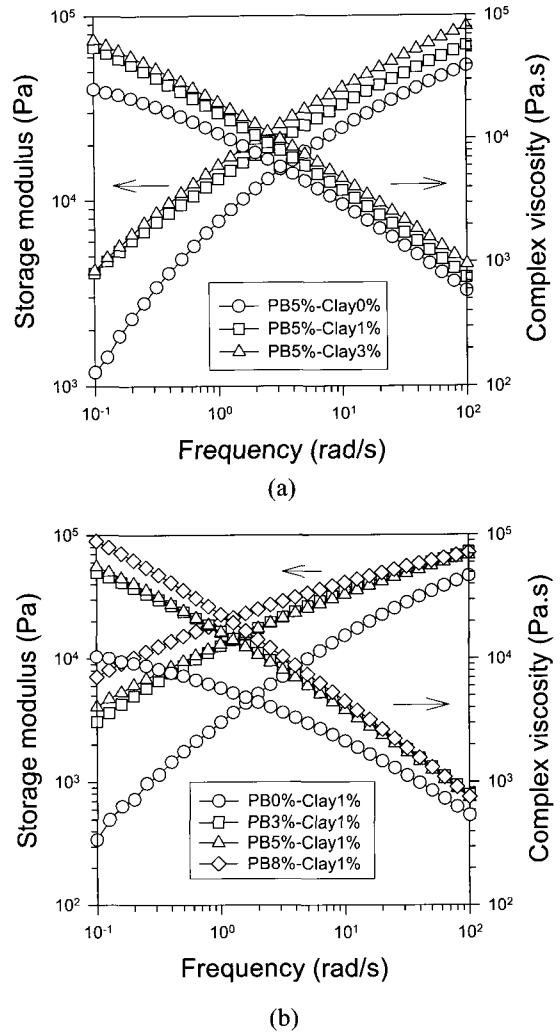


Figure 8. Rheological properties of HIPS/OLS nanocomposites: (a) effect of clay content and (b) effect of rubber content.

따른 유변 물성의 변화도 점토 함량 변화와 마찬가지로 저주파수에서 항상 효과가 크게 나타났다. 측정온도인 230 °C에 한정시켜 고찰해 볼 때, 점토 및 고무 함량이 증가함에 따라 용융된 나노복합체의 특성은 상대적으로 고체에 가까운 거동을 보여주고 있음이 확인된다.

#### 4. 결론

고무강화 폴리스티렌인 HIPS에 열적 특성 및 사용물성을 향상시키기 위해 몇 가지 유기기로 이온교환된 층상 실리케이트인 유기화 MMT를 첨가하여 HIPS/OLS 나노복합체를 제조하였다. 사용한 점토 중에서 SM의 구조와 유사한 벤질구조를 가진 C10A를 첨가한 경우가 층간삽입 효과가 가장 우수하였다. 제조한 HIPS/OLS

나노복합체 내에서 실리케이트 층은 X-선 회절실험 및 TEM 분석 결과 폴리스티렌상보다 PB상 혹은 계면에 보다 잘 분포하는 것으로 추론된다. 점토를 첨가한 결과 분산 고무상의 평균 입자 크기는 커졌고 넓은 입도 분포를 보여주었는데 이는 점토 첨가에 따라 연속상에 비해 분산상의 점도 증가가 상대적으로 커져 점도비가 증가한 것과 무기물의 첨가에 따라 상분리 및 상역전시상이 불안정해지는 것에 기인하는 것으로 해석된다. 열중량 분석으로 평가한 나노복합체의 열적 물성은 소량의 첨가에 의해서도 상당한 상승효과를 얻을 수 있었으나 추가적인 함량은 별다른 효과가 없었다. 사용물성 평가를 위해 측정된 저장 탄성률 및 복소 점도와 같은 유변 물성은 점토가 첨가됨에 따라 특히 저주파수 영역에서 향상된 결과를 보여 주었다.

**감사의 글 :** 본 연구는 한국과학재단 (KOSEF)에서 지원한 우수연구센터 (ERC)인 유변공정연구센터 (Applied Rheology Center)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

## References

1. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
2. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
3. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
4. A. Akelah and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589 (1996).
5. A. Moet and A. Akelah, *Mater. Lett.*, **18**, 97 (1993).
6. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, and P. Dubois, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 643 (2001).
7. J. G. Doh and I. Cho, *Polym. Bull.*, **41**, 511 (1998).
8. J. Zhu and C. A. Wilkie, *Polym. Int.*, **49**, 1158 (2000).
9. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
10. J. Wang, J. Du, J. Zhu, and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 249 (2002).
11. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
12. X. Fu and S. Qutubuddin, *Polymer*, **42**, 807 (2001).
13. M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, and H. Tateyama, *Polymer*, **41**, 3887 (2000).
14. B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, and R. Mulhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 57 (2000).
15. T. H. Kim, L. W. Jang, D. C. Lee, H. J. Choi, and M. S. Jhon, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 191 (2002).
16. J. Fan, S. Liu, G. Chen, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 66 (2002).
17. C. R. Tseng, J. Y. Wu, H. Y. Lee, and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1370 (2002).
18. Y. T. Lim and O. O. Park, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 231 (2000).
19. H. G. Jeoung, D. W. Chung, K. H. Ahn, S. J. Lee, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 744 (2001).
20. H. J. Karam and J. C. Bellinger, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 576 (1968).