유기화 층상 실리케이트를 이용한 내충격성 폴리스티렌 나노복합재료의 합성 및 특성

임효진, 김관영, 박상민, 이성재
수원대학교 공과대학 신소재공학과

Synthesis and Characteristics of High Impact Polystyrene Nanocomposites with Organically Modified Layered Silicate

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

서론

고분자/점토 나노복합재료 개발에 대한 연구는 폴리스티렌/점토 나노복합재료에 대해 발표된 최근의 일부 문헌에 한정시키더라도 그 수가 매우 많다. 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, 모듈러스, 내화학성의 개선이 요망되고 있다. 이에 본 연구에서는 HIPS의 열적 물성 및 유변학적 물성의 변화를 파악하고 이를 향상시키기 위하여 montmorillonite (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 모폴로지, 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 입도분포 변화, 열적 물성 변화, 유변학적 물성 변화를 측정하였고 이를 기존의 HIPS와 비교하여 고찰하였다.

합성

정제된 SM에 건조시킨 유기화 점토를 넣고 자력교반기로 2시간가량 분산시킨 다음 잘게 자른 PB를 부가하여 12시간 용해시켜 원료용액을 준비하였다. 이 용액을 500 ml Pirex 중합반응기에 넣고 AIBN을 첨가하여 중합을 개시하였다. 반응기에는 기계식 교반기의 임펠러, 응축기를 부착하고 질소를 주입하였다. 중합온도는 AIBN의 개시제 효율을 고려하여 70 ℃로 교반속도는 100 rpm으로 고정하여 6시간 동안 전중합 반응을 실시한 다음 교반을 중단하고 같은 온도에서 42시간 더 진행하여 총 48시간 동안 중합하여 HIPS/OLS 나노복합체를 합성하였다. 중합을 종료한 후에는 중합물을 얇게 자른 후 진공오븐으로 40 ℃에서 4일 이상 건조시켜 미반응 단량체 및 용매를 제거시켰다.

특성분석

중합한 HIPS/OLS 나노복합체의 모노머 혹은 고분자 삽입에 의한 실리케이트 층간의 간격 변화는 CuK α radiation (λ=1.54 Å)을 적용하는 XRD (D/MAX 2C, Rigaku 사)를 사용하여 회절각 2θ를 1~10° 범위에서 측정하였다. 중합한 나노복합체의 모폴로지, 분산 고무상의 크기 및 안정성, 층상 실리케이트의 고무상 내 분산정도는 TEM (JEM-2000EX2, Jeol 사)으로 조사하였다. 유기화 점토의 함량변

화에 따른 분산 고무상의 평균입자경 및 입도분석은 입도분석기(Mastersizer Micro-P, Malvern 사)를 사용하여 분석하였다. 입도분석에 앞서 나노복합체 시료 1.5 g을 MEK 50 ml에 6시간 이상 자력교반기로 분산시켜 고무입자를 분리시켰다. 점토광물 첨가에 따른 열적물성의 변화 비교는 TGA (STA 409, Netzsch 사)를 사용하여 상온에서 600 ℃까지 20 ℃/min의 승온실험으로 평가하였다. 나노복합체의 점탄성 특성을 평가하기 위한 유변물성 측정은 유변물성측정기(RMS 800, Rheometrics 사)를 사용하였는데, 230 ℃의 온도에서 3% 변형률을 부과한 주파수 대역별 시험으로 저장 모듈러스와 복소점도를 측정하였다.

결과 및 고찰

X-선 회절실험을 통한 점토 및 고무의 함량 변화에 따른 층간삽입의 효과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 보듯이 유기화 점토의 층상 실리케이트 내로 PS 및 PB 사슬이 삽입되어 나노복합체 내에서 층간삽입이 이루어졌음을 확인할 수 있고 점토 함량이 증가함에 따라 피크의 강도도 상대적으로 뚜렷해졌다. 주어진 점토 함량에서 고무 함량을 변화시켜가며 측정한 Fig. 1(b)는 고무 함량이 증가함에 따라 피크의 강도가 약해지고 각도도 약간 작아지는 쪽으로 이동하는 것으로 보아 층간간격이 넓어지고 결정구조가 불안정해지는 것으로 판단된다. 고무상과 계면 근처에서의 실리케이트 층의 분산정도를 확인하기 위하여 TEM으로 모폴로지를 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. 사진에서 어둡게 나타난 부분이 PB상이며 밝은 부분이 PS상으로 일부 PS상은 PB상내에 occlusion된 형태가 보인다. 사진의 중간부분에서 실리케이트 층의 단면이 상당히 넓은 간격으로 PB상 및 계면에 걸쳐 가로방향으로 길게 퍼져 있는 것이 확인된다. 또한 유기화 점토 첨가 유무에 따른 중합시료의 모폴로지 및 고무 분산상의 크기 및 분산정도를 TEM 사진으로 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 점토가 첨가된 경우 고무상의 입자의 크기가 증가되었고 입자의 형상도 불규칙적으로 나타났다. 입도분석기로 측정한 입도분포 그래프를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 유기화 점토를 첨가함에 따라 고무상 입자의 크기가 급격히 증가함과 동시에 분포의 폭도 넓은 범위에 걸쳐 나타났다. 유기화 점토의 함량이 증가함에 따라 고무 입자의 크기가 증가하는 이유를 다음과 같이 해석하였다. 점토가 첨가되면 연속상과 분산상 모두 점도가 증가하지만 점토가 PB상에 보다 많이 존재하거나 PB상에서 분산이 잘 되어 상대적으로 분산상의 점도증가가 더욱 큰 것으로 추론된다. 또한 점토 첨가에 따라 HIPS에 비해서는 상대적으로 교반이 불균일해지고 불안정한 분산을 이루게 되므로 입도분포의 폭도 넓어진 것으로 사료된다. 그 밖에 분석상의 한계도 요인으로 꼽을 수 있겠는데 입도분석에 앞서 분산상을 분리할 때 입자의 응집 혹은 실리케이트 층에 의해 분산상 입자가 연결된 구조가 되어 입자의 크기가 크게 증가할 수도 있다고 추론된다.

제조한 나노복합체의 열적 물성을 평가하기 위해 TGA로 분석한 중량감소 그래프가 Fig. 4에 나타나 있다. 고무 함량 5%에서 점토 함량 변화에 따른 결과인 Fig. 4(a)에서 중량감소가 50% 이를 때까지의 온도인 $T_{0.5}$를 기준으로 평가하면 점토 함량 1%의 첨가에도 446 ℃에서 460 ℃로 14 ℃ 정도 향상된 열적 물성을 나타낸다. 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 판단된다. 고무 함량 변화에 따른 중량감소의 변화가 Fig. 4(b)에 나타나 있다. 고무 함량이 증가함에 따라 비례하여 $T_{0.5}$ = 447 → 455 → 460 → 467 ℃로 열적 물성이 향상되고 있는데 PB 8% 첨가시 첨가하지 않은 경우에 비해 20 ℃ 정도 증가하였다. 이 경우에도 고분자량의 PB 뿐 아니라 포획된 PS를 PB가 차단해 주어 열적 물성이 향상된 것으로 판단된다.

제조한 나노복합체의 유변물성을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 점토함량 변화에 따른 저장 모듈러스 및 복소점도의 변화를 보여주는 결과로, 유기화 점토를 1% 정도로 소량 첨가한 경우에서도 저주파수에서는 유변물성이 2배가량 향상되었음을 알 수 있다. 3% 첨가의 경우 1%의 경우와 비슷한 물성을 보이는 것은 앞서 열적 물성에서 언급한 바와 마찬가지 이유에 기인하는 것으로 사료된다. 중합이 충분하게 진행되고 순수 HIPS와 동일한 분자량 및 분자량분포를 갖는 PS 사슬로 이루어진 경우라면 현재의 결과보다 훨씬 향상된 결과를 기대할 수 있을 것으로 예상된다. Fig. 5(b)는 고무 함량 증가에 따른 저장 모듈러스 및 복소점도의 증가를 보여주고 있다. 고무 함량 변화에 따른 유변물성의 변화도 점토 함량 변화와 마찬가지로 저주파수에서 향상 효과가 크게 나타났다. 측정온도인 230 ℃에 한정시켜 고찰해 볼 때, 점토 및 고무 함량이 증가함에 따라 용융된 나노복합체의 특성은 상대적으로 고체에 가까운 거동을 보여주고 있음이 확인된다.

감사

본 연구를 지원하여 주신 유변공정연구센터(한국과학재단ERC)에 감사드립니다.

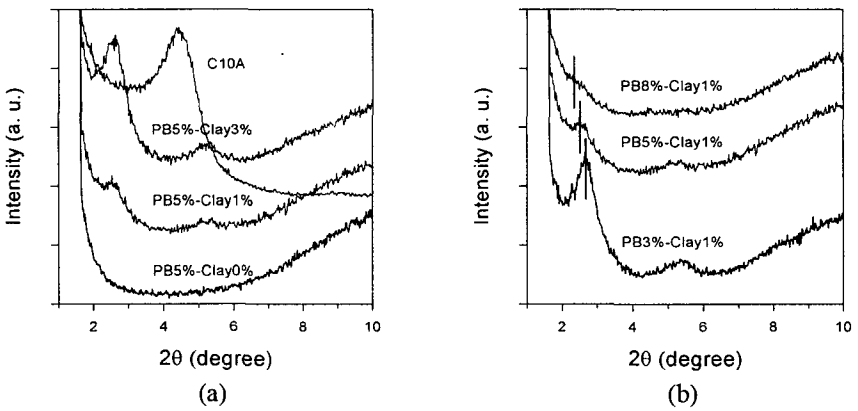


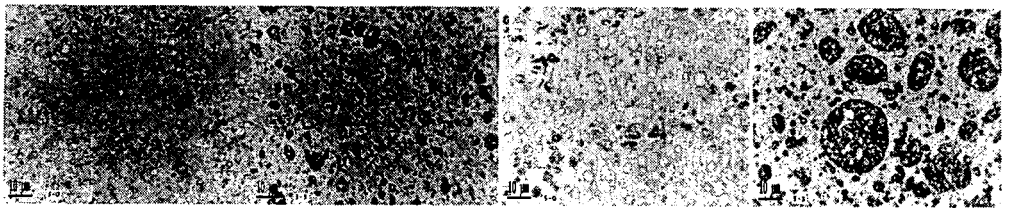
Fig. 1. XRD patterns of HIPS/OLS nanocomposites: (a) effect of clay, (b) effect of rubber.

Fig. 2. TEM micrograph of an HIPS/OLS hybrid (PB3%-Clay1%) showing the silicate dispersion.

Table 1. Average Rubber-Phase Particle Size of HIPS/OLS Nanocomposites

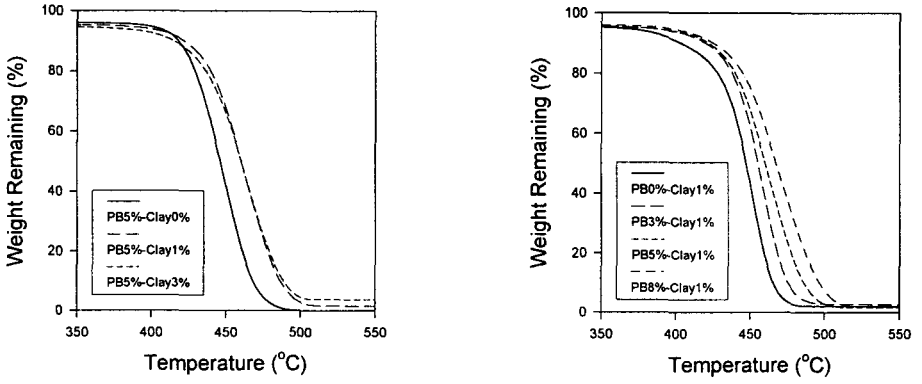
sample code	D_{32}[a]	$D_{0.5}$[b]	D_{43}[c]
PB3%-Clay0%	5.08	5.85	6.25
PB3%-Clay3%	5.20	8.15	9.39
PB5%-Clay0%	5.76	6.20	6.46
PB5%-Clay3%	11.54	21.01	26.07
PB8%-Clay0%	11.03	14.61	18.90
PB8%-Clay3%	18.18	65.00	79.08

[a] D_{32} : Volume surface mean diameter
[b] $D_{0.5}$: Cumulative mean diameter
[c] D_{43} : Volume mean diameter



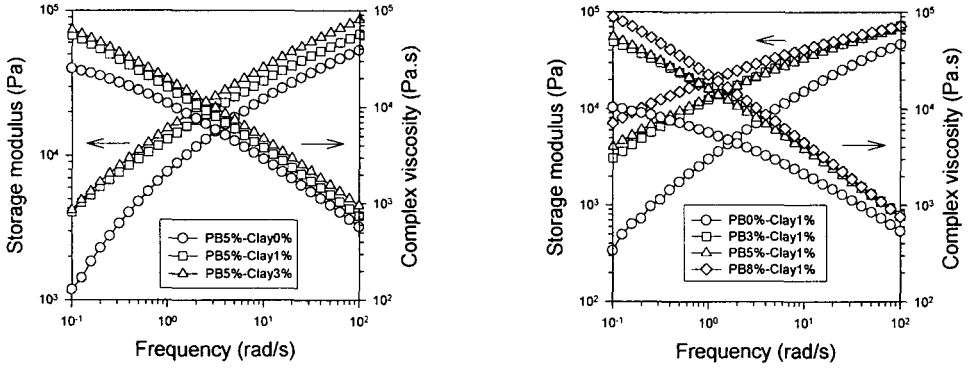
(a) (b) (c) (d)

Fig. 3. TEM micrographs of HIPS/OLS nanocomposites showing the effect of clay addition: (a)PB3%-Clay0%, (b) PB3%-Clay3%, (c) PB5%-Clay0%, (d) PB5%-Clay3%.



(a) (b)

Fig. 4. TGA thermograms of HIPS/OLS nanocomposites: (a) effect of clay content and (b) effect of rubber content.



(a) (b)

Fig. 5. Rheological properties of HIPS/OLS nanocomposites: (a) effect of clay content, (b) effect of rubber content.