

## InSitu 중합에 의한 HIPS/org-MMT 복합체

임효진, 김관영, 이성재  
수원대학교 공과대학 신소재공학과

### In Situ Polymerization of HIPS/org-MMT Composites

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

#### 서론

고분자재료는 유리섬유 혹은 무기재료의 첨가에 의해 성능이 강화된 고분자 복합재료로 개발되어 왔다. 하지만 이와 같은 강화 복합재료는 고분자와 첨가제가 나노 규모의 미세한 단계로 분산된 재료가 아니어서 물성 향상에 한계가 있다. 만일 나노 규모의 분산을 달성할 수 있다면 훨씬 향상되고 새로운 특징을 갖는 소재 개발이 가능하다. 점토 광물은 1 nm 정도의 실리케이트 층이 이온결합으로 이루어진 층상 구조로 존재하므로 다양한 방법에 의해 실리케이트 층간의 간격을 넓히거나 박리시키는 연구가 진행되고 있다. 점토 광물의 기본구조는 실리케이트 층간에  $\text{Na}^+$  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. 고분자/점토 나노복합재료를 제조하는 방법은 직접 중합법(in situ polymerization), 공용매법(common solvent method), 용융체 층간삽입법(melt intercalation method), 층상 실리케이트 합성법(layered silicate synthetic method) 등의 방법이 알려져 있다. 이러한 고분자 나노복합재료는 기존의 단일 고분자재료 및 고분자 복합재료와 비교하여 여러 가지 물성에서 향상된 특성을 나타낸다. 그 중에서 몇 가지 대표적인 특성을 예로 들어보면 강도나 모듈러스 등의 기계적 물성 향상, 열변형온도나 난연성 등의 열적 물성 향상, 수분이나 기체의 투과도를 억제하는 차단성 향상, 동일한 물성 대비 경량성 등을 꼽을 수 있다. 그 동안 일본의 Toyota 연구소에서 Nylon 나노복합재료를 성공적으로 상업화한 이래로 대부분의 범용 고분자는 물론 산업용, 기능성 고분자에 이르기까지 연구가 이루어지고 있으며 적용 영역을 확대시켜가고 있다.

본 연구에서는 유리상 고분자재료인 폴리스티렌의 취약한 성질을 보강하여 용기, 케이스 등의 소비재뿐 아니라 전자 제품의 내장재로서의 용도로 사용분야가 확대되고 있는 고무강화 고분자재료인 내충격성 폴리스티렌(HIPS)의 기계적, 열적 물성 향상을 위하여 유기화된 montmorillonite (org-MMT)를 사용하여 in situ 중합법으로 HIPS 나노복합체를 제조하고 기존의 HIPS와 비교하여 특성을 분석하고자 한다.

#### 중합

모든 실험에서 스티렌은 표준방법으로 감압 증류하여 정제한 후 사용하였고, 고무는 폴리부타디엔(PB)을 중합개시제로는 재결정화시킨 AIBN을 사용하였다. 나노복합체를 제조하기 위해 첨가한 org-MMT는 Southern Clay 사의 제품인 Cloisite series를 사용하였다. PB 함량은 0, 3, 5%로, org-MMT는 0, 1, 3, 5%로 변화시켰으며 AIBN은 스티렌 대비 0.5%로 고정하였다. 스티렌에 PB 및 org-MMT를 넣고 자력교반기로 용해시켜 원료용액을 준비한 후 AIBN을 첨가하여 회분식 pyrex 중합반응기에 원료를 투입 중합을 개시하였다.

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

온도에서 21시간 더 진행하여 총 24시간 동안 중합하였다. 전중합 및 주중합 도중에 전환율을 측정하여 반응의 진행정도를 관측하였다.

### 분석

중합한 HIPS/org-MMT 나노복합체의 고분자 삽입에 의한 실리케이트 층간의 간격 변화는 XRD로 확인하였고 분산 고무상의 입도분석은 습식 laser light scattering 방법을 이용하는 입도분석기로, org-MMT의 농도변화에 따른 고무입자의 크기 및 형태구조는 원심분리기로 분산상을 추출한 후 SEM으로 관찰하였다. 고분자재료의 점탄성 특성을 평가하기 위한 유변물성 측정은 RMS를 사용하였는데, 170°C의 온도에서 1 rad/s로 변형률 대역별 시험을 거쳐 선형 영역을 확인한 다음 3% 변형률을 부과한 주파수 대역별 시험으로 측정하였다. 최종 재료로서의 사용 물성은 UTM을 사용하여 인장시험을 통해 평가하였는데 인장 시험편은 ASTM D638에 의거하여 사출성형으로 제조하였다. 인장시험시 시험편의 축방향으로의 인장속도는 50mm/s로 하였고 5개 이상의 시험편을 사용하여 측정 평균값을 인장 시험의 결과로 취하였다.

### 결과 및 고찰

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 합성한 HIPS와 HIPS/org-MMT 복합체의 SEM 사진을 나타낸 것으로 유기화 점토를 첨가하여 중합한 경우 고무입자의 형상이 구형에서 벗어나는 형태가 많이 관찰되며 또한 상대적으로 입자의 표면이 매끄럽지 못한 것이 발견되는데 이것이 층간삽입이 이루어진 실리케이트 tactoid가 고무상에 영향을 미친 것이 아닌가 추측되는데 이를 확인하기 위해서는 보다 다양한 조건에서 고무상을 추출하여 관찰하여야 할 것이다.

몇 가지 주어진 유기화 점토를 대상으로 HIPS/org-MMT 나노복합체를 제조한 다음 각 복합체에 대한 층간삽입의 정도를 확인하기 위하여 X-선 회절실험을 하였고 그 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다. Table 2에는 유기화 점토의 종류에 따른 d-spacing과 이것이 HIPS와 함께 직접 중합법으로 제조된 후의 d-spacing이 함께 나타나 있다. 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/org-MMT의 직접 중합법에 대해 발표한 Doh와 Cho [1]의 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. 3(b)는 고무의 첨가 유무에 따른 층간삽입의 효과를 보여주는 결과인데 고무의 첨가에 따른 영향은 발견되지 않는다.

유기화 점토에는 OH기의 존재로 인해 스티렌의 중합속도에 영향을 주게 되므로 24시간의 중합에 따른 전환율을 계산하였다. Fig. 4에서 보듯이 대략적으로 유기화 점토를 1% 가량 첨가할 경우 20시간 전후에서 97% 정도의 전환율을 나타낸 것으로 보아 점토를 보다 많이 첨가하게 되면 24시간의 중합시간으로는 불충분한 중합이 이루어질 것으로 판단된다. 이는 유기화 점토의 함량에 따른 열분석 결과인 Fig. 5에서 확인할 수 있다. 일반적으로 점토가 첨가될수록 열분해 온도가 올라가는데[1, 2], 400°C 근처에서 오히려 질량감소가 많이 일어나는 것은 점토를 첨가할수록 중합시간이 길어져야 함을 나타낸다.

Fig. 6은 HIPS 및 HIPS/org-MMT의 고무상을 추출하여 입도분포를 나타낸 결과이다. 점토 첨가에 의해 고무상 입자의 크기가 급격히 증가한 것으로 나타났는데 이는 Fig. 2의 SEM 사진의 입자 크기와는 상반된 결과이다. 이러한 불일치는 고무상 용해시 팽윤 혹은 불충분한 추출에 의한 결과이거나 SEM 시료 원심분리시 큰 입자의 유실에 의한 것으로

판단된다. 사용 물성을 평가하기 위해 유연물성 측정을 통한 복소점도와 인장시험 결과를 보면 3% 첨가시 불충분한 중합에도 불구하고 향상된 물성을 보여주었다.

### 감사

본 연구를 지원하여 주신 유연공정연구센터(한국과학재단ERC)에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. J. G. Doh and I. Cho, *Polymer Bulletin*, **41**(5), 511 (1998).
2. T. H. Kim, L. W. Jang, D. C. Lee, H. J. Choi, and M. S. Jhon, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 191 (2002).

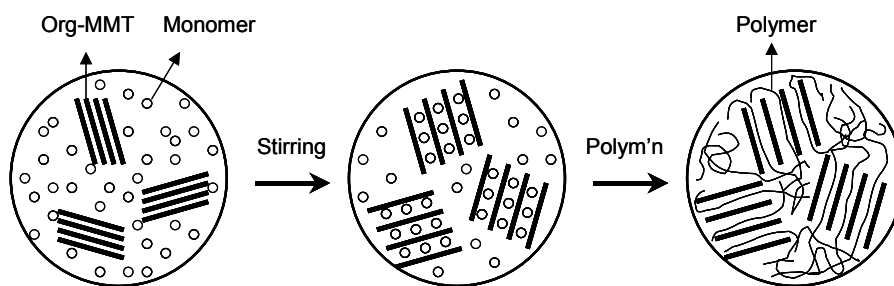


Fig. 1. Schematic view of polymer/clay nanocomposite by in situ polymerization method.

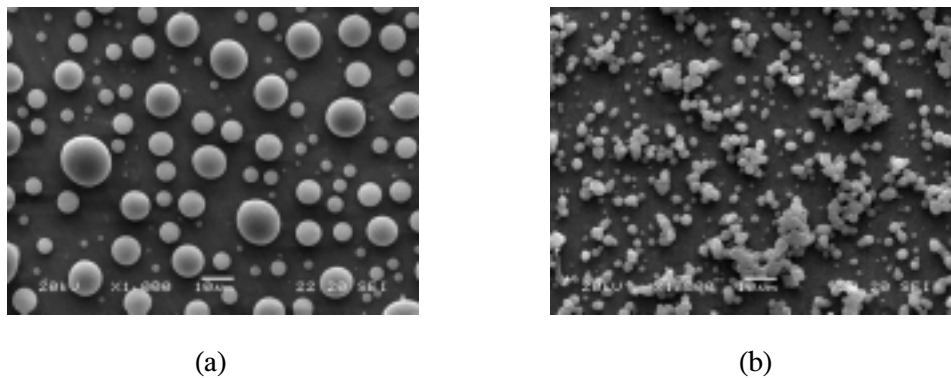


Fig. 2. SEM micrographs of separated rubber particles: (a) HI-PB5%, (b) HI-PB5%-Clay3%.

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

org-MMT	$d_{001}$ of org-MMT	$d_{001}$ of hybrid
Cloisite 10A	19.2A	36.7A
Cloisite 20A	24.2A	38.5
Cloisite 30B	18.5A	-

Table 2. Mechanical Properties of Tensile Specimens

Sample	Tensile stress (MPa)	Elongation at break (%)	Work done (N-mm)
PS-Clay1%	40.91	2.79	106.0
PS-Clay3%	39.47	2.72	103.8
HI-PB3%	34.94	5.07	278.4
HI-PB3%-Clay1%	34.46	3.36	138.5
HI-PB3%-Clay3%	42.15	3.67	185.8

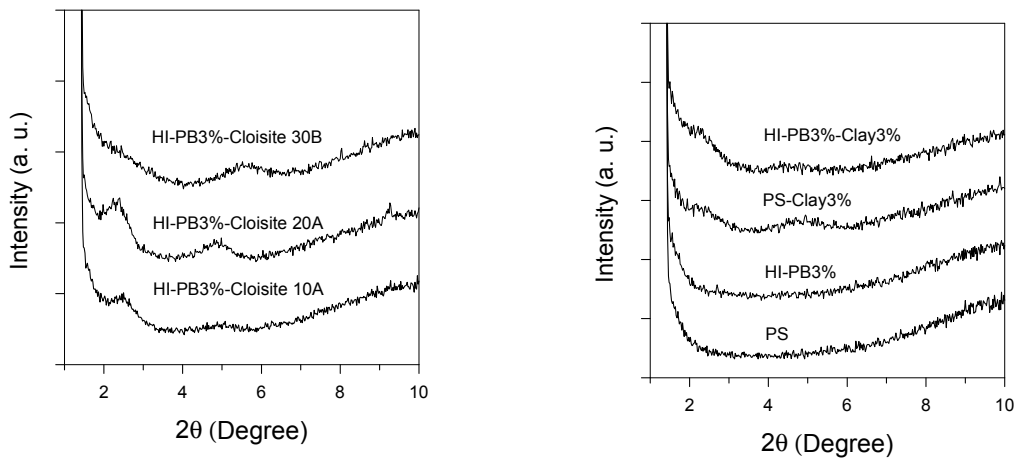


Fig. 3. XRD patterns of HIPS/org-MMT hybrids: (a) Effect of clay type, (b) Effect of rubber.

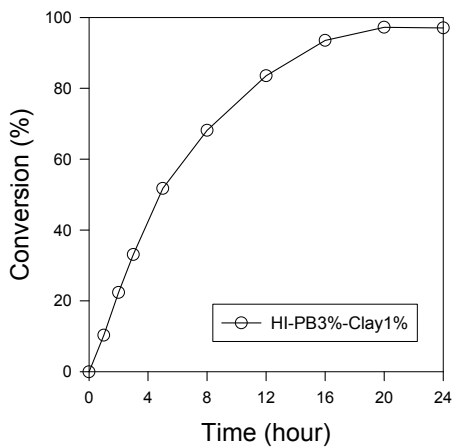


Fig. 4. Conversion of styrene to polystyrene.

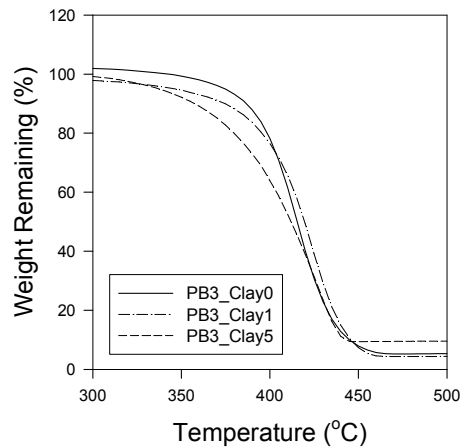


Fig. 5. TGA thermograms with clay contents.

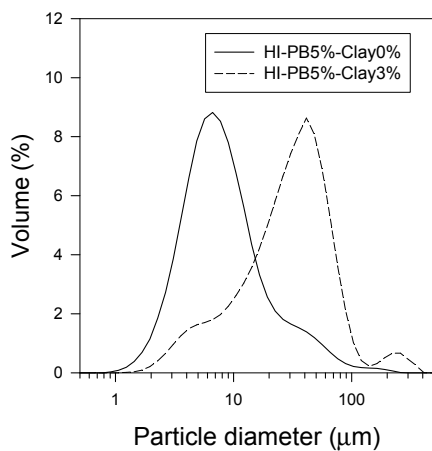


Fig. 6. Rubber-phase particle size distribution.

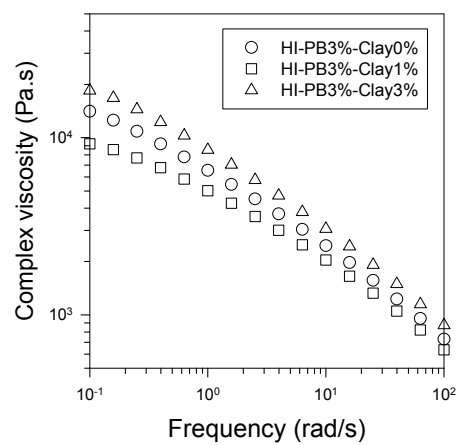


Fig. 7. Complex viscosities with clay contents.