

In-situ 중합법에 의한 폴리스티렌/점토 나노복합재료의 실시간 X선 분석

김장엽 · 황석호* · 홍유석** · 허완수 · 이상원†

숭실대학교 환경화학공학과, *University of Akron, Department of Polymer Science

** (주)볼빅 연구개발센터

(2004년 10월 27일 접수, 2004년 12월 23일 채택)

Real-Time XRD Analysis of Polystyrene/ Clay Nanocomposites by In-Situ Polymerization

Jang-Yup Kim, Seok-Ho Hwang*,

Yoo Seok Hong**, Wansoo Huh, and Sang-Won Lee †

Department of Chemical & Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

*Department of Polymer Science, The University of Akron, OH, 44325, USA

**R&D Center, Volvik, VENICE Tower, 11 Garak-dong, Songpa-gu, Seoul 138-160, Korea

(Received October 27, 2004; accepted December 23, 2004)

초록 : 본 연구에서는 폴리스티렌/점토 나노복합재료를 스티렌 단량체를 이용한 *in-situ* 중합법으로 제조하면서, 여러가지 유기화제로 처리한 점토들의 박리거동을 실시간 XRD 분석을 통해 확인하였다. 실시간 XRD 실험은 포항 가속기 연구소의 4C1 빔라인에서 수행되었다. 사용된 점토의 양이온 교환능과 유기화제의 구조에 의해서 서로 다른 박리거동을 보여 주었다. 양이온교환능이 높은 10A-MMT와 15A-MMT의 경우, 스티렌 단량체의 중합과정중 점토의 특성피크 위치는 변화가 없었다. 하지만, 양이온교환능이 상대적으로 낮고 벤질그룹 혹은 비닐그룹을 포함하고 있는 점토들(25A-MMT와 VDAC-MMT)의 경우, 중합초기 점토의 특성피크가 중합시간이 증가함에 따라 점진적으로 저각도쪽으로 움직이며 점토층간 박리현상이 진행되는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, we have examined the exfoliation behavior of layered clay during *in-situ* polymerization with styrene by using real-time XRD analysis. The 4C1 beam line at the Pohang Accelerator Laboratory (PAL) was used for this study. Different exfoliation behaviors have been shown to depend on the cation exchange capacity (CEC) of clay and the chemical structure of organic modifiers. For 10A-MMT and 15A-MMT having high CEC, no peak shifts were observed on real-time XRD analysis during polymerization. However, 2θ for 25A-MMT and VDAC-MMT, each having low CEC's as well as aromatic benzene moieties and vinyl groups, respectively, decreased as polymerization time increased.

Keywords: nanocomposite, polystyrene, real-time XRD, exfoliation, *in-situ* polymerization.

1. 서론

고분자 복합재료는 연속상(matrix)인 고분자 수지에 불연속상(filler)인 유리섬유 혹은 수십에서 수백 마이크로미터 크기의 무기충전제를 혼합한 재료를 통칭한다. 이러한 고분자 복합재료는 순수한 고분자 물성보다 더 우수한 물성을 나타내어 비교적 낮은 기계적 물성과 내열성 등의 한계를 나타내는 플라스틱을 대신하여 우수한 기계적 물성을 요구하는 산업용 소재로 널리 사용되어지고 있다. 그러나 기존의 유리섬유나 일반 무기충전제는 고분자 매트릭스상에 거대상(macrophase)으로 분산되어, 충분한 물성을 얻기 위해서는 30~50 wt%의 많은 양이 투입되어야 하며, 또한 불균일한 분산과 고분자와 충전제간의 계면간 접촉력 저하에 의한 인장강도의 저하와 같은 단점을 지니고 있다.¹²

이러한 단점을 극복하기 위해 나노미터 크기의 층상구조, 그리고 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 점토를 고분자 매트릭스에 소량 분산 박리시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3,5} 이러한 점

토재료들을 고분자 매트릭스에 완전히 박리시켜 점토의 200~2000 사이의 높은 종횡비를 이용해 고분자 매트릭스의 기계적 특성과 열적 특성이 향상된 고분자 복합재료를 얻을 수 있기 때문이다.^{5,6} 하지만 천연상태의 점토는 약 1 nm 정도의 간격으로 쌓여있으며, 층간에는 Na⁺와 같은 양이온이 존재하는 구조이기 때문에 고분자 매트릭스에 물리적으로 점토를 완전 박리시키거나 분산시키기는 매우 힘들다.

점토 층간에 고분자 사슬을 삽입할 수 있는 방법으로 용액상태의 고분자와 점토를 혼합하는 용액 삽입법(solution intercalation)과 고분자 단량체와 점토를 서로 혼합한 후 중합하여 점토 층을 완전 박리시키는 *in-situ* 중합법(*in-situ* polymerization), 그리고 고체의 고분자에 열을 가해 용융상태로 만든 다음, 점토를 혼합하는 용융 삽입법(melt intercalation)과 같은 방법 등이 연구되어져 오고 있다. 용융 삽입법의 경우, 대량생산의 용이한 장점이 있지만, 높은 점도를 지닌 고분자는 점토의 약 1 nm 이하의 층간 거리와 친수성 성질로 인하여 고분자 사슬의 층간 침투가 어려워 완전박리된 나노복합재료를 얻을 수 없다는 단점이 있다. 따라서 많은 연구자들은 양이온 성격의 머리 그룹(head group)과 친유성의 꼬리

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: lswon@ssu.ac.kr

그룹(tail group)으로 이루어진 유기화제를 이용하여 점토 층 사이를 친유성으로 개질하고 층간 거리를 증대시켜 고분자 사슬의 삽입을 용이하게 한 방법 등을 사용하고 있다.^{7,8} 점토의 분산상태가 삽입상태(intercalation)와 박리형태(exfoliation)일 때 고분자 매트릭스와 상호작용하는 점토의 표면적이 커져서 좋은 물성 향상을 기대할 수 있다.

지금까지 대부분의 고분자/점토 나노복합재료의 연구는 나노복합재료를 제조한 후 그에 따른 물성변화에 집중되어 있다. 따라서 본 연구에서는 각기 다른 유기화제로 처리된 점토를 이용하여 점토와 스티렌 단량체를 혼합한 후 폴리스티렌/점토 나노복합재료를 *in-situ* 중합법으로 제조하면서, 실시간 XRD 분석을 통하여 고분자 매트릭스 내에서의 점토의 실시간 박리거동을 확인하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 유기화제의 합성

층상 실리케이트인 점토는 Southern Clay Product사의 Cloisite[®] Na(이하 Na-MMT)와 유기화처리된 Cloisite[®] 10A(이하 10A-MMT), Cloisite[®] 15A(이하 15A-MMT), Cloisite[®] 25A(이하 25A-MMT)을 사용하였으며 이들의 양이온 교환능과 사용된 유기화제를 Table 1에 나타내었다. 말단에 반응기를 가지고 있는 유기화제를 합성하기 위하여 비닐벤질클로라이드(4-vinylbenzyl chloride)는 Aldrich사의 제품을 디메틸도데실아민(*N,N*-dimethyl-*N*-dodecylamine)은 TCI사의 제품을 각각 사용하였다. 스티렌은 Junsei사의 제품을 사용하였다. 중합개시제인 α, α' -azobis(isobutyronitrile) (AIBN)은 Junsei사의 제품을 사용하였으며 메탄올에 두 번 재결정하여 사용하였다.

3구 반응기에서 비닐벤질클로라이드와 디메틸도데실아민을 1 : 1.5의 몰비로 THF에 녹인 후 72시간 동안 상온에서 반응시켜 *N*-vinylbenzyl *N,N*-dimethyl-*N*-dodecyl ammonium chloride(이하 VDAC)를 합성한 후 디에틸에테르(diethyl ether)에 침전시켜 회수하였다.^{9,10}

2.2 Na⁺-MMT의 유기화 처리 (VDAC-MMT)

1 L의 증류수에 2 g의 Na⁺-MMT를 넣고 3시간 동안 기계식 교반기로 분산시켰다. 그리고 VDAC(1.464 g, 4 mmole) 수용액을 적하깔대기를 이용하여 투입하였고 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 진공여과한 후 7일 동안 상온에서 진공 건조시켰다.

2.3 *in-situ* 중합 및 실시간 XRD 분석

포항가속기연구소의 싱크로트론 소각 X-선 산란 빔 라인(4C1)에

Table 1. Montmorillonites and Their Organic Modifiers

MMTs	Organic modifiers
Na ⁺ -MMT (95 meq/100g) ^a	None
10A-MMT (125 meq/100g) ^a	Dimethyl benzyl hydrogenatedtallow quaternary ammonium
15A-MMT (125 meq/100g) ^a	Dimethyl, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium
25A-MMT (95 meq/100g) ^a	Dimethyl, hydrogenatedtallow, 2- ethylhexyl quaternary ammonium
VDAC-MMT (95 meq/100g) ^a	Vinyl-benzyl- <i>n,n</i> -dimethyl- <i>n</i> -dodecyl quaternary ammonium

^a Cation Exchange Capacity.

서 스티렌을 *in-situ* 중합시키면서 실시간 X선 회절(이하 XRD) 실험을 하였다. 빔 라인의 광원은 이극 전자석(bending magnet)이 사용되었으며, 샘플에서의 빔 에너지는 7.8 KeV 이었다.

2049개의 픽셀로 이루어진 Si diode-array 검출기(1-D)를 사용하였으며, 각각의 픽셀 크기는 0.0025 mm이다. 싱크로트론 빔의 파장(λ)은 1.6083 Å이며, 샘플과 검출기간의 거리는 12 cm로 고정하였다. 검출기의 픽셀로부터 2θ 값을 구하기 위하여, 결정성이 좋으며 결정에 의해 발현되는 각 피크의 2θ 값이 1.84°의 배로 증가하는 스테아린산 납(lead stearate)을 사용하여 픽셀을 2θ 로 변환하였다. 실시간 XRD 분석은 사용되어진 각각의 점토를 스티렌 단량체에 충분히 분산시킨 후 중합개시제 AIBN 1 wt%를 섞어 자체 제작한 heating block을 이용하여 60 °C에서 *in-situ* 중합시키면서 XRD 실험을 수행하였다. 빔의 노출시간은 30초로 고정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 VDAC의 합성 및 점토의 유기화 처리

고분자/점토 나노복합재료의 제조에서 점토의 유기화 처리는 굉장히 중요한 요소이다. 유기화 처리된 점토는 유기화 처리하지 않은 천연 무기물 점토와 비교하여 유기 단량체나 고분자와의 친화성이 우수하여 분산이 잘 이루어진 나노복합재료를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 무기물인 점토와 단량체 사이의 친화성을 증가시키는 것 뿐만 아니라 단량체와 반응을 할 수 있는 반응성 유기화제인 *N*-vinylbenzyl-*N,N*-dimethyl-*N*-dodecyl quaternary ammonium (VDAC)을 합성하여 사용하였다.^{9,10} VDAC-MMT는 양이온 교환반응을 이용해서 VDAC로 Na⁺-MMT을 유기화 처리하여 합성하였다. VDAC-MMT는 점토 중간에 위치한 유기화제의 비닐 그룹이 스티렌 단량체와 반응성을 가지며 또한 일반 상업적인 유기화제와 같이 긴 탄소사슬 구조를 지니고 있다. 또한, 상업적으로 유기화 처리가 되어서 판매되고 있는 점토들도 본 연구에 함께 사용하였다.

Figure 1은 본 연구에서 사용한 점토들의 XRD 측정결과를 보여주고 있다. 점토의 층간 거리 (d_{001})는 Bragg식 ($d = n \lambda / 2 \sin \theta$)에 의

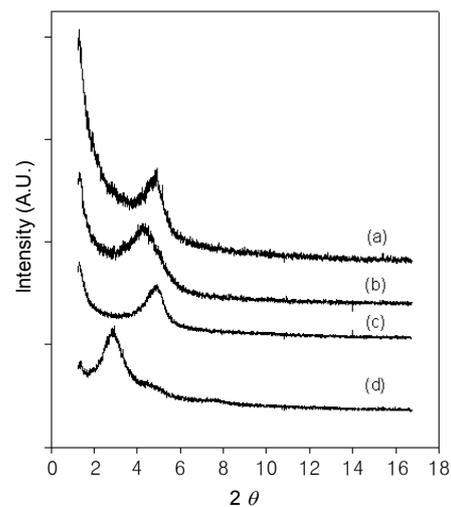


Figure 1. XRD patterns of MMTs. (a) 10A-MMT, (b) 25A-MMT, (c) VDAC-MMT, and (d) 15A-MMT.

해 구하였다. 여기서 λ 는 X-선의 파장으로 1.6083 Å이고, θ 는 X-선과 결정면이 이루는 각이며, n 은 임의의 정수로 1을 사용한다. 10A-MMT, 15A-MMT, 그리고 25A-MMT는 2θ 가 각각 4.91°(~18.8 Å), 2.94°(31.3 Å), 그리고 4.24°(21.7 Å)에서 특성 피크, d_{001} ,를 보여주고 있으며, VDAC-MMT는 2θ 가 4.92°(18.7 Å)로 확인되었다. Na⁺-MMT의 2θ 는 7.5°(~11.7 Å)에서 특성 피크가 나타나는 것으로 문헌에¹⁰ 잘 알려져 있다. 따라서 VDAC-MMT는 Na⁺ 이온과 N-vinyl-benzyl-N,N-dimethyl-N-dodecyl quaternary ammonium(VDA) 양이온의 성공적인 교환반응에 의해서 점토의 층간 거리가 증가함을 확인할 수 있었다. 일반적으로, 유기화제에 있는 메틸 그룹의 수가 증가함에 따라 점토의 층간 거리가 증가하는 것은 이미 많은 연구자들에 의해 잘 알려져 있는 사실이다.^{10,11}

나노복합재료를 제조하는 방법중에 하나인 *in-situ* 중합법은 단량체와 점토를 충분히 섞은 후 *in-situ* 중합에 의하여 점토 층간에 삽입된 단량체와 점토의 외부에 있는 단량체들이 동시에 중합에 참여하여 고분자 나노복합재료를 생성하는 방법이다. Figure 2는 스티렌 단량체와 점토를 단순혼합한 후에 *in-situ* 중합을 수행하기전 상태의 XRD 패턴을 보여주고 있다.

Figure 2에서 보는 바와 같이, 10A-MMT (a)는 스티렌 단량체와 혼합 후에 스티렌 단량체의 삽입에 의하여 XRD 특성피크의 2θ 가 4.91°에서 1.94°로 감소하여 점토 층간 거리가 18.8에서 47.7 Å로 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 특성피크가 세 개로 분리가 되어 1.94° 뿐만 아니라 4.02°, 6.11°에서도 각각 작은 크기의 특성피크가 확인되었다. 4.02°에서 나타난 특성피크는 스티렌 단량체가 미처 점토 층간에 삽입되지 못한 점토다발(bundle)에 의한 것으로 판단되며, 6.11°에서 발견된 특성피크는 스티렌 단량체가 삽입되기 전의 10A-MMT의 층간 거리보다 작아진 것으로, 스티렌 단량체와 점토의 혼합과정중에 새로 형성된 점토들간의 새

로운 stacking에 의한 피크로 판단된다.

15A-MMT (b)의 경우에도 마찬가지로 2.87°에서 발견되던 특성 피크가 스티렌 단량체와 혼합된 후에 1.97°로 2θ 가 감소하여 점토 층간 거리가 32.1에서 46.8 Å로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이 경우 10A-MMT에 비해 삽입된 스티렌 단량체의 양이 상대적으로 적음을 시사해주고 있다. 25A-MMT (c)는 스티렌 단량체와 혼합 전에는 4.30°에서 특성피크가 나타나지만 스티렌 단량체와 혼합한 후에는 4.24°에서 작은 피크가 확인되었고 1.98°에서 굴곡이 있는 형태로 2θ 가 감소하는 모양을 이루고 있다. 따라서 25A-MMT의 경우 삽입된 스티렌 단량체의 양은 10A-MMT의 경우와 같이 다른 점토들에 비해 상당히 큼을 보여준다. 스티렌 단량체가 삽입된 후 VDAC-MMT는 단량체와 혼합 전에 4.91°에서 발견되던 특성피크가 스티렌 단량체와 혼합 후에 2.70과 5.57°에서 발견되는 것으로 확인되었다. 이 결과 역시 기존의 점토들과 비슷한 경향의 거동을 보여주고 있다. Figure 2에서 보는 바와 같이 유기화처리된 점토는 유기화제 종류에 따라 각각 다른 층간 거리를 보여주지만, 스티렌 단량체와 혼합하게 되면 VDAC-MMT이외의 점토들은 일정한 점토 층간 거리를 보여주고 있다.

점토/폴리스티렌 나노복합재료를 60 °C에서 *in-situ* 중합법으로 제조 과정을 실시간으로 측정한 XRD 결과를 Figure 3과 4에 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 10A-MMT (a)의 박리거동은 중합초기에 스티렌 단량체가 삽입되어 생성된 특성피크들이 중합이 진행되어도 변화가 없이 유지되는 것을 확인하였다.

15A-MMT (b)의 박리거동도 10A-MMT와 마찬가지로 중합초기에 형성된 특성피크들이 중합이 진행되어도 그 특성피크 위치가

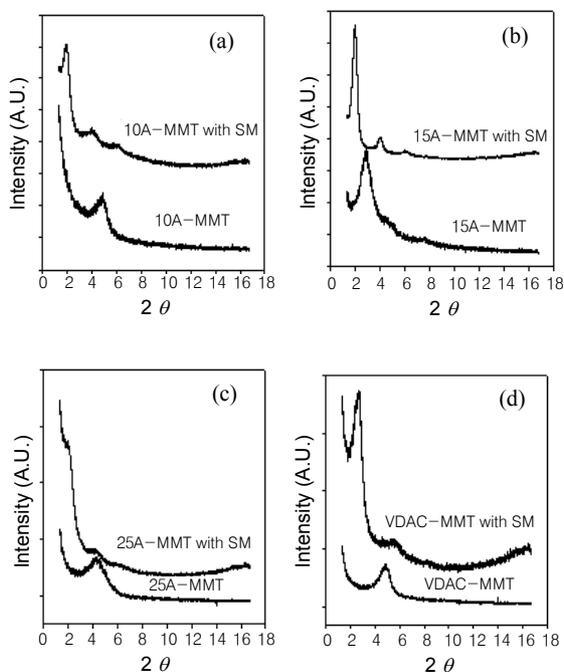


Figure 2. XRD patterns of MMTs before and after mixing with styrene monomer.

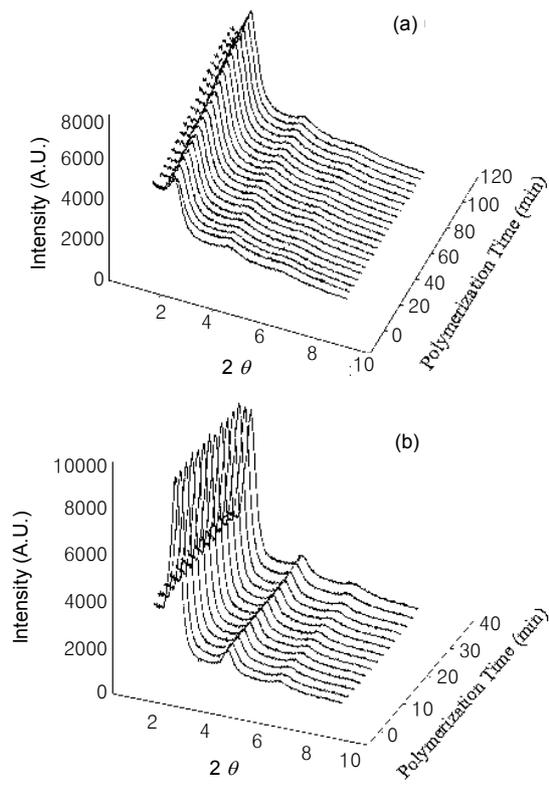


Figure 3. Real-time X-ray diffraction patterns for (a) 10A-MMT/PS and (b) 15A-MMT/PS, polymerized *in-situ* at 60 °C.

변하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 중합과정이 이들 점토 (10A-MMT, 15A-MMT)의 층간 거리를 증대시킬 수 있는 유도힘 (driving force)을 제공하지 않아 초기 스티렌 단량체 삽입에 의한 층간 거리를 유지하는 것으로 판단된다.

Figure 4에 중합시간에 따른 25A-MMT와 VDAC-MMT의 실시간 XRD 결과를 나타내었다. Figure 4를 보면 25A-MMT와 VDAC-MMT의 경우, 10A-MMT와 15A-MMT와는 다른 박리거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 25A-MMT (a)의 경우, 스티렌 단량체에 의해 점토의 층간 거리가 중합이전에 상당히 벌어져 있었으나, 중합이 진행됨에 따라 점토의 층간에 의한 특성피크가 완전히 사라지는 것을 확인하였다.

VDAC-MMT (b)는 중합초기에 2.70°에서 발견되던 특성피크가 중합이 진행됨에 따라 저각으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 중합시간이 약 150분을 지나면서 특성피크가 완전히 사라져 점토가 완전박리가 된 것을 확인하였다.

Figure 3과 4에서 보듯이 *in-situ* 중합 과정 중에 점토의 특성피크 변화가 없거나, 저각도로 이동하여 점토의 박리현상을 보여주는 두 가지 부류로 나눌 수 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 유기화 처리된 점토들을 비교해 보면, 이 두 가지 부류의 특징은, 첫번째로 양이온 교환능의 차이로 10A-MMT와 15A-MMT인 경우 양이온교환능(125 meq/100 g)이 상대적으로 25A-MMT와 VDAC-MMT의 양이온 교환능(95 meq/100g) 보다 높음을 알 수 있다. 두번째로 사용된 유기화제의 화학구조의 차이로 25A-MMT와 VDAC-MMT인 경우, 유기화제가 방향족 벤질 그룹을 가지고 있어 스티렌 단량체와 상용성이 지방족 알킬 그룹을 가지고 있는 10A-MMT와 15A-MMT보다 증가시키는 것으로 판단된다. 특히, VDAC-MMT의 경우, 유기화제의 말단에 비닐 그룹이 존재하여 중합이 진행됨에 따라 스티렌과 반응을 할 수 있는 것도 박리거동을 보이는

이유로 판단된다.⁹

기존에 Vaia 등은 옥타데실암모늄 이온으로 유기화처리된 점토를 이용하여 폴리스티렌과 용융삽입시키며 실시간 XRD분석을 수행하였다.¹² 그들은 어닐링시간이 증가함에 따라 천연 점토의 특성피크 강도가 점차로 감소하는 반면, 폴리스티렌이 삽입된 점토의 특성피크 강도는 증가하며, 이 특성피크가 더 이상 저각으로의 이동이 없이 같은 위치에서 강도변화만 보이는 현상을 보고하였다. 그들은 이런 경향을 점토 층간 사이로 폴리스티렌 분자가 확산되어지는 것으로 설명하고 있다. 용융된 폴리스티렌 분자가 점토 층간 사이로 확산되어져 점토의 층간 거리가 벌어지게 되며, 이때 점토 층간 사이로 계속적인 확산이 일어나지 않고 어느 임계점에 도달되었을때 폴리스티렌의 확산이 멈춘다고 해석하고 있다. 그러나 *in-situ* 중합법을 이용한 나노복합재료인 경우, 사용된 점토의 종류에 따라 앞에서 언급한 바와 같이 서로 다른 두 가지 특성피크 거동을 보여주었다. 특히 중합 전후로 점토의 특성피크가 연속적으로 이동하는 경우, 용융삽입에서 일어나는 확산 메카니즘과 다른 확산메카니즘에 의해 일어난다는 것을 보여주고 있다.

4. 결론

In-situ 중합법으로 폴리스티렌/점토 나노복합재료를 제조하면서, 실시간 XRD 분석을 통하여 각기 다른 유기화제로 개질된 점토들의 박리거동을 확인하였다. 양이온 교환능이 상대적으로 높고 알킬사슬만으로 된 유기화제로 처리된 점토인 10A-MMT와 15A-MMT는 스티렌 단량체의 삽입에 의하여 각각 47.7과 46.7 Å로 증가하였고 중합이 끝난 후에도 거의 같은 점토 층간 거리를 유지하고 있었다. 그러나 상대적으로 낮은 양이온 교환능을 가지고 벤질 그룹 그리고 비닐 그룹을 가지고 있는 유기화제로 처리된 점토들은 중합이 진행됨에 따라 점토 층간 거리가 계속적으로 증가하여 최종적으로 박리거동을 보여주었다. 따라서 천연점토의 양이온 교환능과 유기화제의 화학구조는 *in-situ* 중합법을 이용한 폴리스티렌/점토 나노복합재료의 분산도를 결정하는 결정인자임을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
2. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
3. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
4. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
5. S. W. Paeng, J. Y. Kim, W. S. Huh, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **28**, 177 (2004).
6. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 1820 (1998).
7. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
8. S. H. Hwang, S. W. Paeng, J. Y. Kim, W. S. Huh, and S. W. Lee, *Polymer Bulletin*, **49**, 329 (2003).
9. X. Fu and S. Qutubuddin, *Polymer*, **42**, 807 (2001).
10. H. J. Kim, S. H. Hwang, J. Y. Kim, W. S. Huh, and S. W. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 533(2004).
11. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science*, **15**, 11 (1999).
12. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).

Figure 4. Real-time X-ray diffraction patterns for (a) 25A-MMT/PS and (b) VDAC-MMT/PS, polymerized *in-situ* at 60 °C.