

유기변성 LDH를 사용한 SAN 나노컴포지트의 형태학, 투명성 및 내열성

김석준[†]

군산대학교 공과대학 나노화학공학과

(2011년 8월 26일 접수, 2011년 11월 1일 수정, 2011년 11월 5일 채택)

Morphology, Transparency, and Thermal Resistance of SAN Nanocomposites Containing Organically Modified Layered Double Hydroxides

Seogjun Kim[†]

Department of Nano & Chemical Engineering, Kunsan National University, San #68, Miryong-dong, Kunsan, Chonbuk 573-701, Korea

(Received August 26, 2011; Revised November 1, 2011; Accepted November 5, 2011)

초록: 스테아린산 또는 올레인산으로 변성된 ZnAl-LDH(Zn:Al=2:1 몰비)를 공침법으로 합성하여 SAN 고분자에 여러 비율로 첨가하였다. SAN 복합재료들은 동일방향으로 회전하는 이축압출기를 통해 제조되었고 여러 시편으로 사출성형되었다. SAN 나노컴포지트들의 형태학, 투명성과 내열성은 TEM, XRD, UV-Vis 분광광도계와 TGA로 평가하였다. 모든 나노컴포지트들은 XRD 패턴에서 피크가 없는 박리된 또는 박리/삽입 혼합 구조를 보였고 TEM 사진에서는 LDH가 밀집되어 있는 섬 구조를 볼 수 있었다. OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 나노컴포지트들이 상대적으로 우수한 투과도를 보였다. 모든 SAN 나노컴포지트들은 2단계 열산화분해에서만 향상된 내열성을 보였다. 유기변성제와 고분자의 상호작용이 고분자 나노컴포지트의 물성 향상에 중요한 역할을 한다고 설명할 수 있다.

Abstract: ZnAl-LDH(layered double hydroxide) (Zn:Al=2:1 mole ratio) modified with stearic acid (SA) or oleic acid (OA) was synthesized by a coprecipitation method and compounded to SAN polymer at various contents. All the SAN composites were manufactured by a co-rotating twin-screw extruder and subsequently injection molded into several specimen. Morphology, transparency, and thermal resistance of these composites were evaluated by TEM, XRD(X-ray diffractometry), UV-Vis spectrophotometry, and thermogravimetric analysis. SAN nanocomposites containing OA-Zn₂Al LDH showed better optical transmittance than SAN nanocomposites containing SA-Zn₂Al LDH. All the SAN nanocomposites containing OA-Zn₂Al LDH or SA-Zn₂Al LDH exhibited improvement of thermal resistance at second stage of thermal oxidation. These results were explained by the fact that the interaction between organic modifier and polymer performed an important role in the property improvement of polymer nanocomposites.

Keywords: LDH, SAN nanocomposites, morphology, transparency, thermal properties.

서 론

고분자에 나노입자를 첨가함으로써 내열성, 가스차단성, 난연성, 기계적 물성 등을 향상시킬 수 있다. 고분자 나노컴포지트에 대한 종합적인 고찰은 이미 여러 리뷰 논문들에 소개되었으며¹⁻⁵ 최근에도 응용연구가 계속적으로 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 실험실에서 합성된 나노입자로 유기변성된 LDH(layered double hydroxides or hydrotalcites)를 사용하였다.

일반적으로 LDH는 두 가지 금속의 수산화물로 이루어진

층상 결정으로 일반 화학식이 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$ ($M^{2+} = Mg, Ca, Co, Ni, Cu, Cd, Ba, Be, Hg, Pb, Sn, Sr, Zn, Mn(II), Fe(II)$ 등; $M^{3+} = Al, V, Co, Cr, Ga, In, Ru, Mn(III), Fe(III)$ 등)로 주어지고 음이온(A^{n-})으로는 무기계로 $OH^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$ 등이 유기계로는 카르복실레이트(carboxylate), 설페이트(sulfate), 설포네이트(sulfonate), 포스페이트(phosphate) 등이 주로 사용된다.² 따라서 금속 양이온의 조합과 음이온의 선택에 따라 무수히 많은 종류의 LDH가 합성될 수 있다.

층상 실리케이트인 MMT와 같이 친수성을 갖는 LDH는 친유성인 고분자 매트릭스에 분산이 어려우므로 분산성을 높이기 위해 유기변성을 시키거나 분산 첨가제로 계면활성제 또는 무수말레인산 공중합체를 사용하는 등의 방법을 사용하고 있다. 음이온성 클레이(anionic clay)인 LDH의

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjkim@kunsan.ac.kr

유기변성 방법은 유기 음이온을 층간에 삽입(intercalation)시키는 방법을 사용하고 있으며 유기 음이온을 LDH에 층간 삽입(intercalation)시키는 방법에는 공침(coprecipitation)법, 이온교환(ion-exchange)법, 소성(calcination)법 등이 비교적 잘 알려져 있다.⁶

고분자에 LDH를 사용할 경우 일반적으로 유기변성 MMT와 유사하게 열안정성 증가 효과를 얻었다.⁷⁻²⁹ 그러나 일부 연구에서는 LDH 첨가 시 내열성이 저하(즉, 분해온도의 감소)하는 결과들도 보고되었다.³⁰⁻³⁵ Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)에 hydroxydodecanoate 변성 Mg-Al LDH를 첨가한 경우는³⁰ 유기변성제의 알킬 그룹의 열분해가 내열성 저하의 주원인으로 설명되었고 poly(L-lactic acid)에 Ibuprofen으로 변성된 Zn₂Al LDH를 각각 1, 3, 5 wt% 첨가한 나노복합 재료들에서는³¹ LDH에서 방출된 물에 의한 가수분해가 내열성 저하를 일으킨 것으로 고찰되었다. 또한 Nylon 6에 SDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate) 변성 Mg₂Al LDH를 5 wt% 첨가한 경우에는³² DBS 음이온의 친핵성 공격(nucleophilic attack)에 의한 고분자의 분해가 주원인으로 설명되었다. 폴리에스터와 폴리아미드에서는 LDH로부터 방출된 물에 의한 가수분해로 분해가 촉진되는 것으로 보고되었다.³⁰⁻³⁴ 그러나 polyamide 66에서 아디프산 변성 MgAl LDH를 0.1 wt%로 소량 첨가한 경우에 있어서는 나노입자의 차단효과에 의한 내열성 증가가 매우 크게 나타났다.³⁵ LDH는 금속 수화물로 가열 시 소량의 흡착수와 층간수(interlayer water)를 방출하고, 탈수반응이 일어남에 따라 함량이 10 wt% 이상으로 다량 첨가하는 경우^{31,36} LDH 자체의 흡착수 및 층간수의 탈수에 의한 중량감소 및 금속 수화물의 탈수에 의한 중량감소가 상대적으로 크게 나타난다. 고분자의 열적 안정성에 대한 LDH의 영향은 LDH 자체의 내열성 및 그 함량과 유기변성제의 내열성 및 고분자 열분해에 대한 촉진효과의 유무 등에 의해 다소 복잡한 경향을 보인다고 할 수 있다.

유기변성 LDH를 투명 플라스틱인 PMMA에 첨가할 경우 박리 정도와 박리된 층상 결정들의 분산성이 우수할수록 투명도가 증가하였으며 함량이 증가함에 따라 투명도는 감소하였다.^{26,27} 본 연구에 사용된 SAN 수지는 투명 플라스틱의 하나로 LDH 나노입자가 잘 박리되어 고르게 분산될 경우 투명성을 유지할 수 있다.

본 연구에서는 아연(Zn)과 알루미늄(Al)의 몰비를 2:1로 고정하고 2종의 유기산을 각각 Al과 같은 몰비로 첨가하여 제조된 유기변성 LDH를 분쇄한 후 SAN 수지에 여러 비율로 첨가하여 형태학적 성질, 광학적 투과도 및 열안정성의 변화 경향을 살펴보았다.

실 험

재료. LDH는 Zn(NO₃)₂·6H₂O(CR급, Kanto Chemical사, 일본), Al(NO₃)₃·9H₂O(EP급, Junsei Chemical사, 일본), NaOH(GR급, 펠릿, 동양제철화학), 스테아린산(EP급, 삼전

및 올레인산(EP급, 삼전)을 구입한 그대로 사용하였다.

SAN은 LG화학에서 생산하는 95HCTC를 사용하였으며 모든 컴파운드에는 안정제로 1차 및 2차 산화방지제의 1:2 블렌드인 Songnox 21B(송원산업)를 0.3 wt%씩 첨가하였다.

제조. 유기 변성시킨 LDH들은 다음과 같은 공침(coprecipitation) 방법으로 제조되었다. 온도조절기 및 교반기(stirrer)가 장치된 20 L 반응기에 약 10 L의 끓인 증류수를 넣고 80 °C로 온도를 유지하면서 NaOH 1.0 M 및 유기산(스테아린산(SA) 또는 올레인산(OA)) 1.0 M을 가한 후 약 30분간 교반하여 용해시킨 다음 Zn(NO₃)₂·6H₂O 595.0 g(2.0 M)과 Al(NO₃)₃·9H₂O 375.1 g(1.0 M)을 약 1.5 L의 끓인 증류수에 용해시킨 수용액과 NaOH 2 M 수용액을 별도로 준비하여 pH 10±0.2를 유지하면서 반응기에 적하시켜 제조하였다. 유기 변성된 LDH 제조 시 Zn와 Al 및 유기산의 몰비는 2:1:1로 하였다. 합성된 LDH는 80 °C에서 약 20시간 동안 교반하여 수열 결정화(hydrothermal crystallization)를 시킨 다음 여과하고 끓인 증류수로 여과액이 중성이 될 때까지 세척한 다음 60 °C에서 24시간 건조하였다. 건조된 LDH는 막사사발에서 곱게 간 다음 120 mesh 체로 걸러서 XRD(X-ray diffraction) 분석 및 SAN 컴파운드 제조에 사용하였다.

SAN 컴포지트는 SA-Zn₂Al LDH 또는 OA-Zn₂Al LDH를 각각 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 wt%를 각각 포함하도록 제조하였다. SAN 컴포지트의 구분은 LDH에 사용된 유기변성제의 약어에 이어 유기변성 LDH의 함량(wt%)을 숫자로 표시하여 나타내었다. 수지를 포함한 모든 재료의 총 질량이 1.5 kg 정도가 되도록 칭량한 다음 건식으로 혼합하여 이축 압출기(한국EM 주식회사, 모델명 STS-25-40-2V)에서 최대온도 230 °C로 압출하여 펠렛화한 다음 60 °C에서 5시간 이상 건조한 후 사출기(대한전선 LDH-75N, 75톤)에서 시편금형을 이용 사출하였다.

기기분석. 각기 다른 2종의 유기산으로 변성된 Zn₂Al-LDH 2종(SA-Zn₂Al LDHs와 OA-Zn₂Al LDH) 및 SAN 컴포지트 시트들에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석은 Cu K α (λ =0.1542 nm)가 장착된 PANalytical사 XRD(X-ray diffractometer, X'Pert Pro, Netherlands)를 이용하여 40 kV, 30 mA 조건에서 측정하였다. SAN 컴포지트들의 TEM(transmission electromicroscopy) 분석은 마이크로톰(microtome)으로 만든 박편을 독일 Zeiss사 Libra 120을 이용하여 수행하였다. TGA(thermogravimetric analysis) 실험은 미국 TA Instrument사의 Q50 모델을 이용하였으며 10±0.5 mg의 시료를 Pt 펜에 담아 100 mL/min의 흐름속도에서 고순도 공기와 질소를 80:20(v:v)으로 혼합한 기체를 분위기로 사용하여 20 °C/min의 승온속도로 50 °C에서 800 °C까지의 온도범위에서 측정하였다. 사출 제조된 1.6 mm 두께의 SAN 컴파운드 평판의 광학적 물성은 UV-Vis 분광광도계(S-1100, SCINCO Co.)를 이용하여 250~800 nm에서의 투과도를 측정하였다.

결과 및 토론

유기 변성된 LDH의 물성. 합성된 SA-Zn₂Al LDH 및 OA-Zn₂Al LDH에 대한 XRD 패턴을 Zn₂Al LDH와 함께 Figure 1에 도시하였다. 유기물이 없는 순수한 Zn₂Al-LDH의 경우 (001)면의 회절 피크가 2θ = 11.6°에서 나타났고 이는 층간거리(d-spacing)가 0.76 nm인 층상 결정이 형성되었음을 뜻한다.¹⁹ 스테아린산으로 변성된 SA-Zn₂Al LDH는 2.7°에서 회절피크가 관찰되었고 층간 거리는 3.3 nm에 해당된다. 이 결과는 스테아린산으로 변성시킨 Zn₃Al LDH에서 회절피크가 2.76°(층간 거리는 3.2 nm)로 보고된 결과와²⁸ 유사하였다. 올레인산이 삽입된 OA-Zn₂Al LDH에서는 3.3°에서 회절피크가 나타났고 이는 층간 거리가 2.7 nm로 계산된다. 올레인산의 길이가 3.1 nm이므로 올레인산이 LDH 판상 결정 사이에 약간 경사지게 삽입되

었다고 볼 수 있다.

본 연구에 사용된 SA-Zn₂Al LDH와 OA-Zn₂Al LDH에 대한 TGA 결과를 Zn₂Al-LDH와 같이 Figure 2에 도시하였다. 또한 Table 1에는 각각 10%, 50% 및 90% 중량감소 온도인 T₁₀, T₅₀, T₉₀을 표시하였고 750 °C에서 남아있는 시료의 중량 퍼센트인 잔류량(residue) 값을 포함시켰다. T₁₀은 초기 열분해 온도로, T₅₀은 열분해 중간점에서의 온도로 각각 중요한 값들로 볼 수 있다. 모든 LDH는 100 °C 부근에서 흡착수가 증발하기 시작하였고 185 °C 부근에서는 층간수가 증발되기 시작하였다. 유기 변성된 LDH들에서 유기변성제의 분해는 280~500 °C에 걸쳐 일어났으며 이는 금속산화물 및 질산염의 분해와 겹쳐 일어난 것으로 추론된다. 유기변성이 안된 순수한 Zn₂Al-LDH의 화학식은 Zn₂Al(OH)₆NO₃·yH₂O로 쓸 수 있고 TGA 분석 결과 약 2.9 wt%의 흡착수와 8.3 wt%의 층간수(yH₂O)를 포함하고 있으며 수산기와 질산기는 220 °C 이상에서 물과 NO_x로 분해되어 최종적으로 750 °C에서 76.0 wt%의 잔류량(주성분은 금속산화물)을 갖는 것으로 나타났다.¹⁹ 스테아린산으로 변성된 SA-Zn₂Al LDH의 화학식은 Zn₂Al(OH)₆[CH₃(CH₂)₁₆COO]_{1-x}(NO₃)_x·yH₂O, 올레인산으로 유기변성된 OA-Zn₂Al LDH는 Zn₂Al(OH)₆[CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COO]_{1-x}(NO₃)_x·yH₂O로 주어지고 소량의 흡착수와 5~10 wt%의 층간수를 포함한다. 각 유기변성 LDH의 유기변성제 함량은 Zn₂Al LDH를 기준으로 하여 SA-Zn₂Al LDH에서는 약 42.9 wt%를 그리고 OA-Zn₂Al LDH에서는 약 40.1 wt%의 유기산을 포함하는 것으로 분석되었다(Table 1). 물리적으로 부착된 흡착수의 양은 건조온도 및 건조시간에 따라 달라질 수 있다. 또한 층간수의 함량 및 유기변성제의 함량도 LDH의 합성조건(pH, 제조시간, 온도, 금속 이온의 몰비, 유기변성제의 농도 등)에 따라 달라진다.³⁷

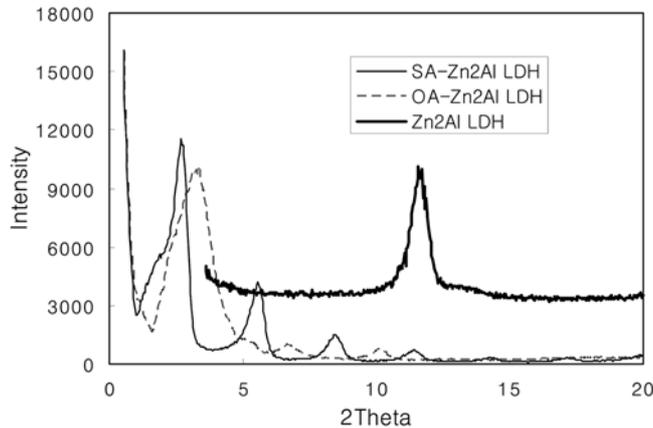


Figure 1. XRD patterns of Zn₂Al-LDH and organically modified Zn₂Al LDHs.

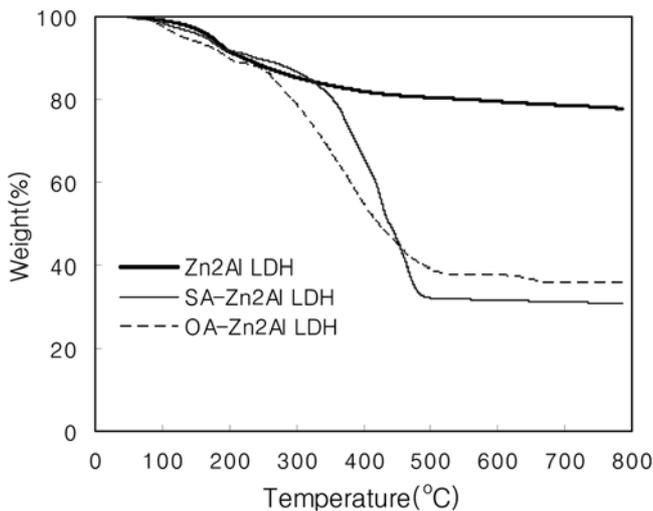


Figure 2. TGA thermograms of LDHs.

SAN 나노컴포지트의 형태학. 유기변성된 SA-Zn₂Al LDH 또는 OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 나노컴포지트들의 XRD 결과를 Figure 3 및 Figure 4에 각각 도시하였다. SA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 나노컴포지트들은 SA-Zn₂Al LDH의 회절피크(2.7°)가 나타나지는 않으나 2.2°(층간 거리 = 4.0 nm) 부근에 새로운 피크가 나타났고 LDH 함량이 증가함에 따라 강도가 증가하였다. 따라서 SA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 나노컴포지트들은 박리된 LDH와 SAN 수지가 층간에 일부 삽입된 LDH가 혼합된

Table 1. TGA Parameters for Synthesized LDHs

Materials	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	Residue* (wt%)
Zn ₂ Al LDH	221.7	Not Available	Not Available	76.0
SA-Zn ₂ Al LDH	241.0	438.8	Not Available	33.1
OA-Zn ₂ Al LDH	197.0	421.1	Not Available	35.9

*The residue was measured as a mass percent at 750 °C.

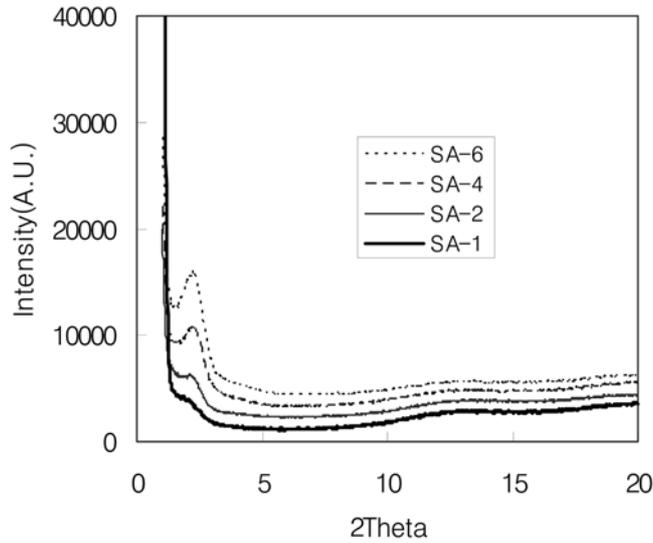


Figure 3. XRD patterns of SAN nanocomposites containing SA-Zn₂Al-LDH.

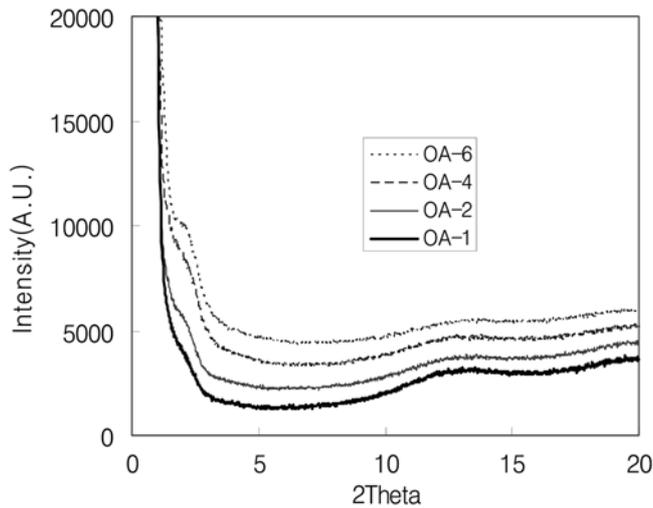


Figure 4. XRD patterns of SAN nanocomposites containing OA-Zn₂Al-LDH.

형태학적 구조를 갖는다고 볼 수 있다. 그러나 OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 나노컴포지트들은 OA-Zn₂Al LDH의 회절피크(3.3°)가 사라진 잘 박리된(exfoliated) 구조를 보였다. 다만, OA-Zn₂Al LDH의 함량이 6 wt%인 경우(OA-6) 2.1°(층간거리는 4.2 nm) 부근에 약한 피크를 보였고 이는 일부 LDH에 고분자가 삽입되어 층간 거리가 증가한 것으로 판단된다.

SAN 나노컴포지트의 TEM 사진을 Figure 5에 나타내었다. 두 종류의 SAN 나노컴포지트 모두에서 LDH가 집중적으로 모여 있는 섬(island) 구조를 보였고 LDH 함량이 증가할수록 섬의 크기와 수가 증가하였다. 섬 안에 있는

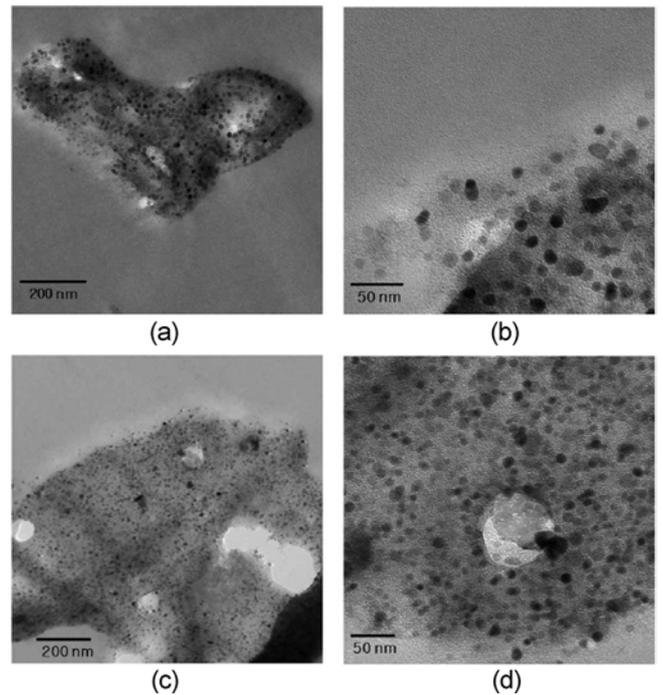


Figure 5. TEM images of SAN nanocomposites (SA-2 and OA-2 containing 2 wt% of SA-Zn₂Al LDH ((a) and (b)); OA-Zn₂Al LDH((c) and (d)).

LDH는 약 9~26 nm 범위의 지름을 갖고 박리정도에 따라 명암의 차이를 보였다. 본 연구와 유사하게 LDH가 섬 또는 집합체(aggregate)로 나타난 것은 bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate로 변성된 LDH를 MMA와 현탁중합시킨 경우가²⁸ 보고되었다. Sodium dodecyl sulfate(SDS) 수용액에서 이온교환된 MgAl-LDH는 PS에서 5 wt% 및 10 wt% 첨가 시 모두 삽입된 구조를 보였으나 SAN 수지에 5 wt% 첨가한 경우 XRD 스펙트럼에서는 박리된 구조(no peak)를 보였고 TEM 이미지에서도 보다 무질서한 LDH가 관찰되었다.³⁸ 두 수지에서 보인 형태학적 차이는 PS보다 SAN의 점도가 높아 분산이 잘 이루어진 것으로 고찰되었다. 또한 dodecyl sulfate(DS)로 변성된 MgAl-LDH 33.90 wt%를 수용액상에서 MMA와 섞어 중합 제조된(*in-situ* 에멀전 중합) 경우에는 25~40 nm의 두께(10-15층)와 60~120 nm의 폭을 갖는 육각형의 LDH가 잘 분산된 형태학적 구조가 보고된 바²⁶ 있다. 결과적으로 본 연구에서 유기변성된 LDH가 SAN 수지에 골고루 분산되지 못한 것은 유기변성제와 SAN 수지 사이의 상호작용이 작고 이축압출기에서 혼련이 충분하지 않은 것에 기인할 수 있다.

SAN 나노컴포지트의 광학적 물성. LDH의 경우 투명 고분자인 PMMA에 첨가할 경우 박리가 된 층상 결정들의 분산성이 우수할수록 투명도가 증가하였다.^{26,27} 유기 변성된 SA-Zn₂Al LDH, OA-Zn₂Al LDH 또는 유기변성이 안된

Zn₂Al LDH를 0.5 wt%에서 최대 6 wt%까지 혼합한 나노컴포지트들에 대한 UV-Vis spectra를 Figure 6 및 Figure 7에 도시하였다. 그리고 600 nm에서의 투과도를 Table 2에 정리하였다. 유기변성된 SA-Zn₂Al LDH 또는 OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 컴포지트들의 투과도가 유기변성이 안된 Zn₂Al LDH를 포함하는 것들에 비해 매우 높게 나타났으며 LDH 함량이 증가할수록 감소하였다. 유기변성 LDH의 함량이 동일할 때 OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 것이 가장 높은 투과도를 보였고 SA-Zn₂Al LDH 보다는 약간 큰 투과도를 보였다. SA-Zn₂Al LDH의 경우에는 3 wt%까지 600 nm에서 50% 이상의 투과도를 보였으며 OA-Zn₂Al LDH는 4 wt%까지도 50% 이상의 투과도를 보였다. 투명성에서도 형태학적 연구와 동일하게 불포화유기산인 올레인

Table 2. Transmittance at 600 nm of SAN Composites Containing LDHs

Materials	Transmittance(%)
SAN	70.7
SA-0.5	64.2
SA-1	63.1
SA-2	57.1
SA-3	50.9
SA-4	46.6
SA-5	38.4
SA-6	19.6
OA-0.5	67.0
OA-1	65.3
OA-2	61.6
OA-3	57.5
OA-4	51.7
OA-5	46.5
OA-6	41.3
Zn ₂ Al LDH-0.5	13.2
Zn ₂ Al LDH-1	11.4
Zn ₂ Al LDH-2	2.8
Zn ₂ Al LDH-3	1.1

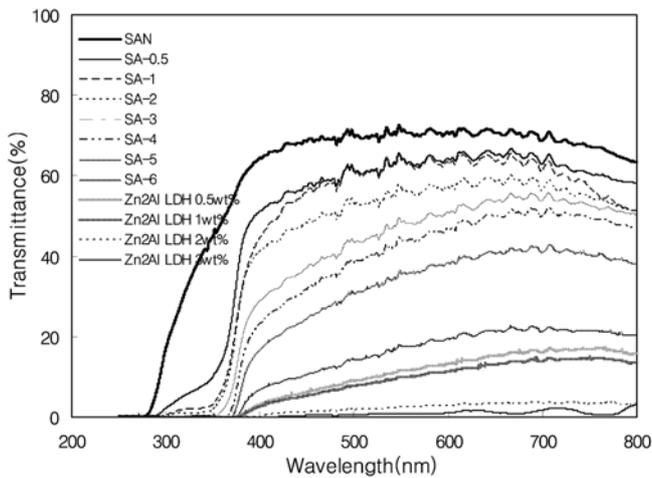


Figure 6. UV-Vis spectra of about 1.6 mm thick SAN composites containing SA-Zn₂Al LDH or Zn₂Al LDH.

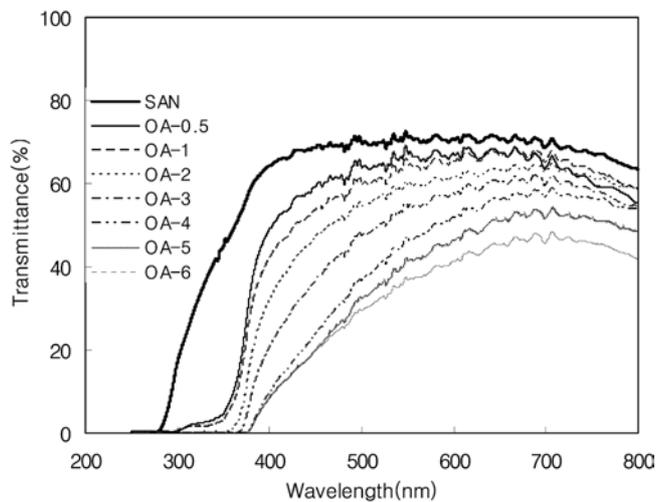


Figure 7. UV-Vis spectra of about 1.6 mm thick SAN nanocomposites containing OA-Zn₂Al LAH.

산(OA)이 스테아린산(SA)보다 SAN 수지와와의 상용성이 높아 약간 높은 투과도를 보였다. DS(dodecyl sulfate) 변성 MgAl LDH가 잘 분산된 PMMA 나노컴포지트는 LDH 함량이 33.90 wt%임에도 0.2 mm 두께의 시트에서 75% 투과도를 400~800 nm 사이에서 보였다.²⁶ 높은 LDH 함량에서도 상대적으로 높은 투과도를 보인 이유는 PMMA 나노컴포지트가 *in-situ* 에멀전 중합 방식으로 질소분위기에서 5 시간 동안 교반에 의해 얻어짐에 따라 박리와 분산이 잘 이루어진 것에 기인한다고 판단된다. 또한 이온교환법으로 제조된 DS 변성 MgFe-LDH를 PMMA에 *in-situ* 라디칼 중합으로 첨가한 PMMA 나노컴포지트는 0.8 wt% LDH 함량(박리 구조)에서 순수한 PMMA와 거의 동일한 투과도를 보였고 8.0 wt% LDH 함량(삽입/박리 혼합 구조)에서는 순수한 PMMA보다 파장에 따라 약 1~10% 정도 감소한 투과도를 보였다.²⁷ 본 연구는 나노컴포지트의 제조방법이 동일 방향 회전(co-rotating) 이축 압출기에 의한 혼련방식으로 *in-situ* 중합과는 전단력의 차이로 다른 결과를 보일 수

있다. 또한 고분자 시트의 경우 두께의 차이에 의해 투과도가 달라질 수 있다. 결과적으로 SAN 수지의 나이트릴 (C=N) 그룹과 올레인산의 이중 결합 사이의 극성 상호작용에 의해 OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 컴포지트들이 순수한 SAN에 근접하는 가장 높은 투과도를 보였다.

또한 모든 LDH를 포함하는 SAN 나노컴포지트들에서 270~370 nm 사이의 투과도가 순수한 SAN에 비해 대폭 감소하는 것으로 나타나 유기변성 Zn₂Al-LDH가 UV 흡수제(absorber) 역할을 하는 것을 알 수 있다. 이는 유기변성 Zn₂Al-LDH에 ZnO 성분이 있고 ZnO 나노입자는 섬유에서 UV 흡수제로 사용되는 것과³⁹ 동일한 효과이다.

SAN 나노컴포지트의 내열성. 유기변성된 SA-Zn₂Al

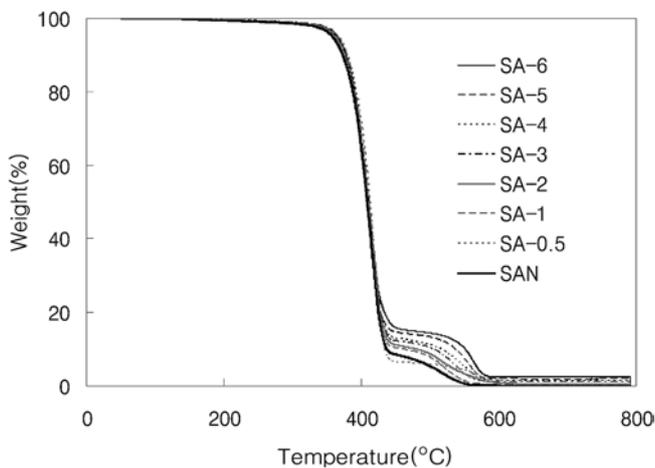


Figure 8. TGA curves of SAN nanocomposites containing SA-Zn₂Al LDH.

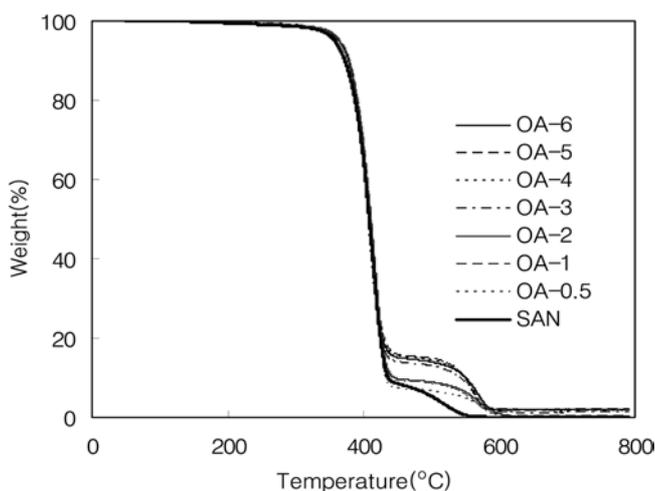


Figure 9. TGA curves of SAN nanocomposites containing OA-Zn₂Al LDH.

Table 3. TGA Parameters of SAN Nanocomposites Containing Organically Modified LDHs under Air Atmosphere

Materials	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	Residue*(wt%) (Experimental)	Residue(wt%) (Calculated)
SAN	372.9	408.5	436.8	0.00	0.00
SA-0.5	379.5	411.7	433.0	0.25	0.17
SA-1	376.6	410.1	461.4	0.35	0.33
SA-2	374.5	408.0	480.3	0.63	0.66
SA-3	378.1	410.4	504.7	1.06	0.99
SA-4	376.7	408.6	516.2	1.41	1.32
SA-5	376.6	407.2	536.4	1.81	1.66
SA-6	377.9	410.0	551.3	2.42	1.99
OA-0.5	377.5	409.1	431.7	0.11	0.18
OA-1	378.3	409.3	440.7	0.43	0.36
OA-2	377.2	411.1	446.1	0.47	0.72
OA-3	377.0	407.1	542.0	1.18	1.08
OA-4	376.7	405.5	549.2	1.65	1.44
OA-5	376.8	407.7	547.7	1.85	1.80
OA-6	378.5	409.2	550.4	1.90	2.15

*The residue was measured as a mass percent at 750 °C.

LDH 또는 OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 나노컴포지트들의 TGA 결과를 Figure 8 및 Figure 9에 각각 도시하였다. 또한 Table 3에는 각각 10%, 50% 및 90% 중량감소 온도인 T_{10} , T_{50} , T_{90} 을 표시하였고 750 °C에서 남아있는 시료의 중량 퍼센트인 잔류량(residue) 값 및 이론값(순수한 LDH의 잔류량에 첨가량을 곱하여 계산된 값)을 모두 표시하였다. 여기서 T_{10} 은 열분해 개시 온도(onset temperature)로 T_{50} 은 열분해 중간점에서의 온도로 각각 중요한 값들로 볼 수 있다. T_{90} 은 탄화된(carbonaceous) 잔류물질의 열산화분해와 관련된 온도로 컴포지트의 난연성과 관련이 있다. 순수한 SAN의 열분해는 DTG(derivative thermogravimetry) 분석 결과 두 단계로 각각 422.6 °C의 주사슬 분해와 561.6 °C에서의 탄화물질의 분해로 이루어지고 Table 3의 50% 및 90% 분해온도와 유사한 값을 갖는다. Table 3에 정리된 바와 같이 유기변성된 LDH를 포함하는 컴포지트들의 T_{10} 과 T_{50} 은 순수한 SAN에 비해 1~6 °C 높게 나타났으나 이는 TGA 분석의 오차범위 이내로 볼 수 있다. Figure 8에 나타난 SA-Zn₂Al LDH가 포함된 SAN 컴포지트들의 중량이 0.5 wt%(SA-0.5)를 제외하고 430~575 °C 구간에 걸쳐 순수한 SAN보다 높게 나타났다. SA-Zn₂Al LDH를 6 wt% 함유한 SA-6의 경우 T_{90} 온도가 551.3 °C로 순수한 SAN의

436.8 °C에 비해 114.5 °C나 증가하였다. 그러나 SA-Zn₂Al LDH를 0.5 wt% 포함하는 경우에는 Figure 8에 보이듯이 1단계 열산화분해는 약간 촉진되고 2단계 열산화분해는 약간 저해되는 결과를 보였다(Table 3). OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 컴포지트들의 내열성 결과(Figure 9)는 SA-Zn₂Al LDH가 포함된 SAN 컴포지트들과 유사하게 나타났다. 2 wt% 함량(SA-2 및 OA-2)까지는 OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 경우가 상대적으로 낮은 T₉₀ 온도를 보였으나 3 wt% 이상에서는 반대로 SA-Zn₂Al LDH를 포함하는 컴포지트들의 T₉₀ 온도와 동등하거나 높게 나타났다(Table 3).

기존의 연구들 중 박리된 LDH 입자들이 골고루 분산되어 기상의 열산화 분해물질과 열 및 산소의 전달을 방해하는 차단효과(barrier effect)가 열산화분해 초기부터 후반에 이르기까지 작용하여 내열성이 전반에 걸쳐 높게 나타난 결과들과^{8-16,18,20,21,23-28} 다르게 2단계 열분해에서만 내열성이 증가하였다. PET와 유기변성된 LDH를 용융혼련한 경우와¹⁷ *in-situ* 합성한 경우²² 모두 잘 박리되거나 박리 및 삽입 혼합 구조를 보이거나 2단계 열분해에서만 내열성이 증가되었고 유기변성된 LDH를 포함하는 ABS 나노컴포지트에서도¹⁹ 동일한 결과를 보였다. 이는 본 연구에서와 같이 LDH의 분산이 섬 구조를 갖거나 LDH가 박리되었더라도 응집되어 있는 경우 1단계 산화 시에는 차단효과가 없다가 탄화물질만 남은 경우 상대적으로 표면에 쌓이게 되어 차단효과가 증가되는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

유기변성이 안 된 Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 마이크로컴포지트들(microcomposites)에서는 차단효과가 없이 순수한 SAN과 유사한 TGA 결과들이 얻어졌다.

결 론

본 연구에서 스테아린산으로 유기변성된 SA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 나노컴포지트들은 박리 및 삽입된 형태학적 구조를 보였으나 올레인산으로 변성된 OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 SAN 나노컴포지트들은 박리된 형태학적 구조를 보였다. 두 종류의 SAN 나노컴포지트들은 모두 LDH가 모여 있는 섬들(islands)이 SAN 매트릭스에 분산된 TEM 이미지를 보였다. 광학적 물성은 OA-Zn₂Al LDH를 포함하는 경우가 동일한 LDH 함량에서 약간 높은 투과도를 보였다. 내열성은 LDH 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으며 섬 구조로 인해 1단계 열산화분해에는 영향을 미치지 못하였으나 2단계 탄화물질의 열산화분해는 차단효과를 보였다. 결론적으로 올레인산 유기변성제가 스테아린산보다 SAN 수지와와의 상호작용이 우수하여 층상 LDH 결정들을 잘 박리시키고 분산 또한 보다 잘 된 것으로 판단된다. 본 연구를 통해 유기 변성된 LDH를 SAN에 첨가하여 광학적 투명성을 크게 낮추지 않으면서 내열성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었고 이는 내열성과 관련된 난연성 또한 개선시킬 수 있음을 예측하게 해준다.

감사의 글: 이 연구는 한국산업단지공단의 군산산업단지 혁신클러스터사업 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Njuguna and K. Pielochowski, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 193 (2004).
2. L. A. Utracki, M. Seppehr, and E. Boccaleri, *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 1 (2007).
3. A. B. Morgan, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 206 (2006).
4. S. S. Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
5. A. Okada and A. Usuki, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1449 (2006).
6. J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D. G. Evans, and X. Duan, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 207 (2004).
7. T. Kulia, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 635 (2009).
8. T. Kulia, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 585 (2009).
9. M. Zhang, P. Ding, L. Du, and B. Qu, *Mater. Chem. Phys.*, **109**, 206 (2008).
10. T. Kulia, H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1329 (2008).
11. T. Kulia, H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, *Polym. Compos.*, **30**, 497 (2009).
12. T. Kulia, H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1845 (2007).
13. N. S. Kottegoda and W. Jones, *Macromol. Symp.*, **222**, 65 (2005).
14. L. Wang, S. Su, D. Chen, and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 770 (2009).
15. W. Chen and B. Qu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 162 (2005).
16. W. D. Lee and S. S. Im, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 28 (2007).
17. W. D. Lee, S. S. Im, H.-M. Lim, and K.-J. Kim, *Polymer*, **47**, 1364 (2006).
18. C. M. C. Pereira, M. Herrero, F. M. Labajos, A. T. Marques, and V. Rives, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 939 (2009).
19. S. Kim, *Elastomer*, **43**, 241 (2008).
20. F.-A. He and L.-M. Zhang, *Compos. Sci. Tech.*, **67**, 3226 (2007).
21. F. R. Costa, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1813 (2007).
22. U. Costantino, A. Gallipoli, M. Nocchetti, G. Camino, F. Bellucci, and A. Frache, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 586 (2005).
23. L. Qiu, W. Chen, and B. Qu, *Polymer*, **47**, 922 (2006).
24. L.-C. Du and B.-J. Qu, *Chin. J. Chem.*, **24**, 1342 (2006).
25. P. Ding and B. Qu, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1153 (2006).
26. W. Chen, L. Feng, and B. Qu, *Solid State Commun.*, **130**, 259 (2004).
27. Y. Ding, Z. Gui, J. Zhu, Y. Hu, and Z. Wang, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 3212 (2007).

28. L. Wang, S. Su, D. Chen, and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 1110 (2009).
29. S. Martinez-Gallegos, M. Herrero, and V. Rives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1388 (2008).
30. R. Pucciariello, L. Tammaro, V. Villani, and V. Vittoria, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 945 (2007).
31. K. Dangon, S. Ambadapadi, A. Shaito, S. M. Ogbomo, V. DeLeon, T. D. Golden, M. Rahimi, K. Nguyen, P. S. Braterman, and N. A. D'Souza, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1905 (2009).
32. M. Zammarano, S. Bellayer, J. W. Gilman, M. Franceschi, F. L. Beyer, R. H. Harris, and S. Meriani, *Polymer*, **47**, 652 (2006).
33. K. Dangon, H. H. Chen, L. H. Innocentini-Mei, and N. A. D'souza, *Polym. Int.*, **58**, 133 (2009).
34. T.-M. Wu, S.-F. Hsu, Y.-F. Shih, and C.-S. Liao, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1207 (2008).
35. M. Herrero, P. Benito, F. M. Labajos, V. Rives, Y. D. Zhu, G. C. Allen, and J. M. Adams, *J. Solid State Chem.*, **183**, 1645 (2010).
36. P. Ding and B. Qu, *J. Colloid Interface Sci.*, **291**, 13 (2005).
37. L. Du and B. Qu, *Polym. Compos.*, **28**, 131 (2007).
38. V. Realinho, M. Antunes, D. Arencon, A. I. Fernandez, and J. I. Velasco, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2574 (2009).
39. A. Becheri, M. Dürr, P. L. Nostro, and P. Baglioni, *J. Nanopart. Res.*, **20**, 679 (2008).