(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0057188
(43) 공개일자 2008년06월24일

(51) Int. Cl.
C08K 9/02 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0133735
(22) 출원일자 2007년12월18일
심사청구일자 2007년12월18일
(30) 우선권주장
1020060130471 2006년12월19일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
김우년
서울 강남구 논현동 275 동부센트레빌 101동 202호
승유택
서울 구로구 신도림동 대림4차아파트 1108동 502호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
현종철

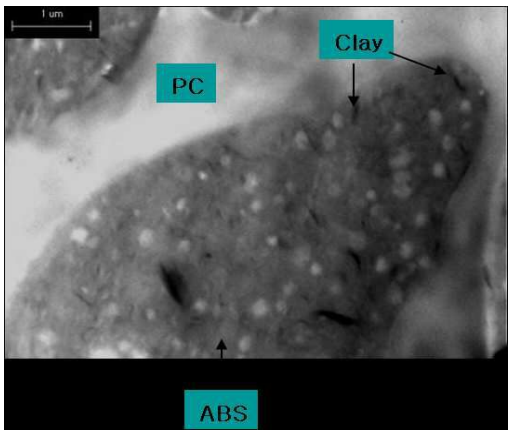
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 클레이 분산 나노 복합재 및 그 제조방법.

(57) 요 약

클레이 분산 나노 복합재 및 그 제조방법이 제공된다.본 발명에 따른 클레이분산 나노 복합재는 연속상인 ABS 공중합체와 분산상인 PC를 포함하는 고분자 수지; 및 방향족 기능기를 포함하는 4차 암모늄으로 표면 개질된 클레이를 포함하며, 나노복합재에서 클레이의 분산성이 우수하고, 그 결과 나노 복합재의 내열성 등이 개선된다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

송기헌

서울 동작구 본동 강변유원아파트 103동 1201호

이형곤

서울 동대문구 신설동 베르빌오피스텔 419호

특허청구의 범위

청구항 1

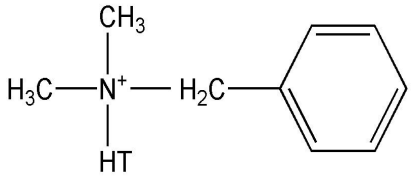
연속상인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체와 분산상인 폴리카보네이트를 포함하는 고분자 수지 및 방향족 기능기를 포함하는 4차 암모늄염으로 표면 개질된 클레이를 포함하는 클레이 분산 나노 복합재.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 방향족 기능기는 페닐기를 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 4차암모늄염은 하기 구조의 4차암모늄 및 1가의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재.



(상기 식에서, HT는 수소화된 탈로우(Tallow)를 나타냄)

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 클레이는 몬모릴로나이트인 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 클레이는 상기 고분자 수지의 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부인 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 폴리카보네이트는 상기 폴리카보네이트와 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌의 고분자 수지의 20 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재.

청구항 7

연속상인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 및 분산상의 폴리카보네이트를 포함하는 고분자 수지를 제조하는 단계;

방향족 기능기를 포함하는 4차 암모늄염으로 표면 개질된 클레이를 상기 고분자 수지에 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 클레이 첨가단계는 상기 고분자 수지 제조단계와 동시에 진행되는 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재 제조방법.

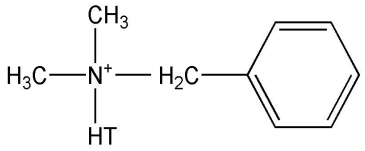
청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 방향족 기능기는 페닐기를 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재.

청구항 10

제 7항에 있어서, 상기 4차 암모늄염은 하기 구조의 4차암모늄 및 1가의 음이온을 포함하는 것을 특징으로으로

하는 클레이 분산 나노 복합재의 제조방법.



(상기 식에서, HT는 수소화된 탈로우(Tallow)를 나타냄)

청구항 11

제 7항에 있어서, 상기 클레이는 몬모릴로나이트인 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재의 제조방법.

청구항 12

제 7항에 있어서, 상기 클레이는 상기 고분자 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부로 첨가되는 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재의 제조방법.

청구항 13

제 7항에 있어서, 상기 폴리카보네이트는 상기 고분자 수지의 20 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재의 제조방법.

청구항 14

제 7항에 있어서, 상기 클레이 첨가 단계 후 상기 고분자 수지와 클레이를 이축압출기를 이용하여 용융혼합하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이 분산 나노 복합재의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 클레이 분산 나노 복합재 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나노 복합재에서 클레이의 분산성이 우수하고, 내열성 등이 개선된 나노 복합재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(이하 'ABS') 및 폴리카보네이트(이하 'PC') 나노복합재는 ABS와 PC를 블렌딩함으로써 PC가 갖는 우수한 기계적 물성 및 내열성과 ABS가 갖는 우수한 가공성 및 경제성을 조화시킨 고분자 조성물의 일종이다. 이러한 고분자 조성물은 2종 이상의 고분자재료를 혼합 또는 복합화하여 각각의 소재의 장점을 최대한 살리고 단점을 상호보완할 수 있다는 점에서 많은 연구가 진행되고 있으며 이를 통해 다양한 고분자 제품이 생산되고 있다.

<3> ABS/PC 나노복합재는 1970년 보르그-바르너(Borg-Warner)사에 의해 최초로 상용화된 이래 세계적으로 상품화되고 있다. PC는 5대 범용 엔지니어링 플라스틱의 하나로 투명하면서도 기계적 강도, 충격강도가 뛰어날 뿐만 아니라, 높은 내열성을 가지고 있으므로, 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나 PC는 성형온도가 높고 용융점도가 비교적 높아 사출성형시 성형품 내에 잔류 응력이 존재할 수 있다. 또한, 내약품성이 취약하며 수분에 의하여 가수분해가 될 수 있다는 단점이 있다. 따라서, 이러한 PC의 단점을 해결하고, 범용수지인 ABS의 기계적 물성과 내열성을 동시에 향상시키려는 목적으로 ABS/PC 나노복합재가 개발되었다. 하지만, 통상 종래의 ABS/PC 나노복합재는 일정한 기계적 강도 등의 물성을 얻기 위해서 PC의 비율이 ABS 공중합체에 비해 커야 한다는 문제점이 있었다. 즉, 이질적 물질인 PC와 ABS 공중합체가 혼재할 경우 중량비가 많은 쪽이 연속상이 되고, 상기 연속상에 대해 중량비가 적은 쪽이 분산된 상태 즉, 분산상이 된다. 따라서, 통상의 ABS/PC 나노복합재에서 PC가 연속상(continuous phase)이고, ABS가 분산상(dispersed phase)인 경우, 원하는 기계적 강도 및 내열성 등은 만족할 수 있었으나, 상기에서 살펴본 바와 같이 PC가 ABS에 비하여 가공성이 불리하고, 가격이 비싸다는 문제가 있으므로 ABS /PC 나노복합재에서 PC의 중량비를 줄일 필요가 있다.

<4> 또한, 열가소성 수지, 열경화성 수지 등의 고분자 재료에 무기입자를 나노스케일(nano-scale)로 박리, 분산시킴으로써 여러 가지 물성을 향상시키는 방법으로 유/무기 복합재료를 사용하는 방법이 있었으나, 상기 방법은 무기입자가 고분자 내에서 응집된 상태로 존재하므로, 복합재의 강도를 약간 증가시키는 정도에 그친다는 문제점이 있었다. 무기입자를 이용한 나노 복합재 중 클레이 분산 나노 복합재가 있는데, 상기 클레이 분산 나노 복합재는 실리케이트(silicate) 층상구조의 몬모릴로나이트와 같은 점토광물(클레이)의 층 사이로 나노 복합재를 침투시킴으로써 층상 구조의 박리를 유발시켜, 나노스케일의 판상 실리케이트를 나노복합재에 박리, 분산시킬 수 있으며, 이로써 기계적 물성이 좋지 않은 범용 고분자의 물성을 향상시키는 방법이다.

<5> 이러한 클레이 분산 나노복합재에 관한 기술로, ABS/PC 나노복합재의 물성개선을 위하여 몬모릴로나이트와 같은 클레이를 이용하는 기술이 대한민국 공개특허 10-2005-0114459에 개시되어 있다. 상기 기술은 친유성의 유기화제로 클레이를 개질하여, 나노 복합재에 대한 클레이의 친화성을 증가시켜 분산성을 개선시키는 것으로서, 상기 클레이의 개질은 메틸기와 수소화탈로우(hydrogenated tallow)로 치환된 4차암모늄염에 의하여 진행된다. 하지만, 상기 기술에서 개질된 클레이의 나노복합재에서 충분히 박리되지 못하며, 특히 ABS를 연속상으로 하여 가공성을 증가시키고자 할 때는 상기 개질 클레이가 충분히 박리되어, 나노복합재에 분산되기 어렵다.

<6> 더 나아가 종래의 기술과 같이 클레이가 나노복합재 내에서 충분히 박리되지 않은 채 분산되는 경우, 상기 클레이는 나노복합재 내에서 응집되어 국소영역에 높은 농도로 존재할 확률이 높아진다. 이 경우, 나노복합재 전체에 분산되어 나노복합재의 성능을 향상시키고자 하는 클레이가 나노복합재 내에서 충분한 효과를 발생시킬 수 없다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 과제는 클레이가 충분히 박리되어 분산될 수 있으며, 그 결과 기계적 물성이나 내열성 등이 우수하면서도 가공성이 좋은 클레이 분산 나노 복합재를 제공하는 데 있다.

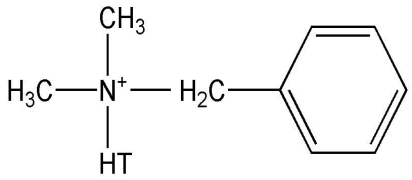
<8> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 과제는 상기 클레이 분산 나노 복합재의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<9> 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 연속상인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체와 분산상인 폴리카보네이트(PC)를 포함하는 고분자 수지 및 방향족 기능기를 포함하는 4차 암모늄으로 표면 개질된 클레이를 포함하는 클레이 분산 나노 복합재를 제공한다.

<10> 본 발명의 일 실시예에서 상기 방향족 기능기는 페닐기를 포함하며, 상기 4차 암모늄염에서 4차암모늄은 하기 화학식 1의 구조를 가질 수 있다.

화학식 1

<12> 

<13> 상기 화학식 1에서 HT는 수소화된 탈로우(Tallow)를 나타낸다(여기에서 탈로우는 C18 65%, C16 30%, C14 5%이고, 염상태에서 음이온은 Cl^-, F^-를 포함하는 일가의 음이온이다).

<14> 또한, 본 발명에서 상기 클레이는 몬모릴로나이트일 수 있으며, 상기 클레이는 PC와 ABS를 포함하는 상기 고분자 수지 100중량부에 대하여 1 내지 5 중량부일 수 있는데, 여기에서 상기 PC는 상기 고분자 수지의 20 내지 40 중량%를 차지할 수 있다.

<15> 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 연속상인 ABS 및 분산상의 PC를 포함하는 고분자 수지를 제조하는 단계; 및 방향족 기능기를 포함하는 4차 암모늄으로 표면 개질된 클레이를 상기 고분자 수지에

첨가하는 단계를 포함하는 클레이 분산 나노 복합재 제조방법을 제공한다. 상기 클레이 첨가는 상기 고분자 수지의 제조단계와 동시에 진행될 수 있다.

<16> 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 방향족 기능기는 페닐기를 포함할 수 있으며, 상기 4차 암모늄염은 상기 화학식 1의 구조를 가질 수 있다.

<17> 본 발명에서 상기 클레이는 몬모릴로나이트일 수 있으며, PC와 ABS를 포함하는 고분자 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부로 첨가될 수 있으며, 상기 고분자 수지에서 PC는 상기 고분자 수지의 20 내지 40중량%를 차지할 수 있다.

<18> 본 발명에 따른 또 다른 일 실시예에서 상기 클레이 첨가 후 상기 고분자 수지와 클레이를 이축압출기로 용융혼합하는 클레이 분산 나노 복합재 제조방법을 제공한다.

효 과

<19> 본 발명에 따른 클레이 분산 나노 복합재에서 클레이는 충분히 박리되어 높은 층간거리를 가지며 ABS가 연속상인 나노 복합재에 효과적으로 분산될 수 있다. 따라서, 나노복합재의 물성이 향상될 뿐만 아니라, ABS공중합체가 연속상인 본 발명의 나노복합재는 가공성 또한 우수하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<20> 이하, 첨부된 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

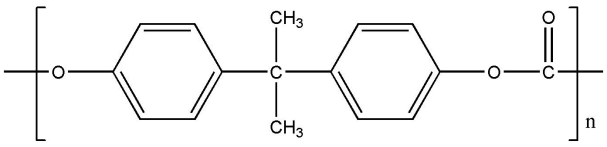
<21> 본 발명에 따른 클레이 분산 나노 복합재는 연속상인 ABS 공중합체와 분산상인 PC를 포함하는 고분자 수지 및 방향족 기능기를 포함하는 4차 암모늄으로 표면 개질된 클레이를 포함한다. 즉, PC가 연속상이고 ABS 공중합체가 분산상인 종래 기술과 달리, ABS 공중합체가 연속상이고 PC가 분산상이므로, 상술한 바와 같이 가공성이 우수하고, 제조비용이 저렴하다. 하지만, ABS가 연속상인 경우 발생하는 내열성 등과 같은 물성의 악화를 방향족 기능기를 포함하는 4차암모늄염으로 클레이를 개질시킴으로써 방지하고, 물성을 개선시킨다. 즉, 방향족 기능기를 표면에 포함하는 상기 개질 클레이는 충분히 박리되어 연속상인 ABS 공중합체에 선택적으로 분산하는데, 이것은 ABS/PC 고분자 수지에서 ABS 공중합체가 연속상을 이루는 것을 고려하여 볼때 상기 개질 클레이가 고분자 수지 전체에 실리케이트 층상 구조로 균일하게 분산되는 것을 의미한다, 따라서 상기 고분자 수지를 포함하는 나노 복합재의 기계적 물성이나 내열성 등이 개선될 수 있다.

<22> ABS 공중합체에 대한 개질 클레이의 이러한 균일 분산은 상기 개질 클레이가 상기 PC 및 ABS 공중합체에 대하여 갖는 극성 친화도(polar affinity) 차이에 기인하는 것으로 판단되는데, 이하 이를 상세히 설명한다.

<23> 상기 PC는 하기 화학식 2의 구조를 가지고, 상기 ABS 공중합체는 하기 화학식 3의 구조를 갖는다.

화학식 2

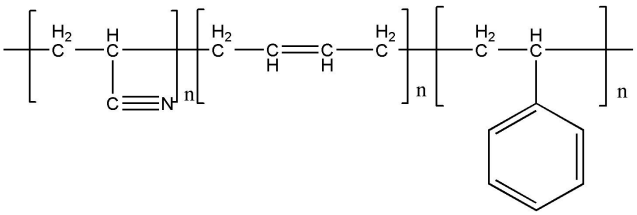
<24>



<25> (상기 식에서, n은 10,000~15,000임.)

화학식 3

<26>



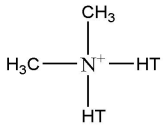
<27> (상기 식에서, n은 30,000~50,000임.)

<28> 상기 화학식 2 및 3을 참조하면, ABS 공중합체는 하나의 벤젠고리가 주쇄의 한쪽 측면에 위치하고 있으므로, 전체적으로 비대칭 형상을 하므로 전자가 한쪽으로 치우치는 경향을 나타낸다. 하지만, PC는 ABS 공중합체에 비해 전자가 고르게 분포하는 경향을 나타내게 되므로, ABS 공중합체가 PC에 비하여 더 큰 극성을 갖는다. 따라서, 상기의 극성 차이가 PC와 ABS 공중합체가 완전히 혼합되지 못하도록 하는 하나의 원인이라고 판단된다.

<29> 본 발명에 따른 클레이 분산 나노 복합재에서 첨가되는 클레이는 방향족 기능기가 치환된 4차암모늄염으로 개질되며, 그 일예는 상기 화학식 1의 4차 암모늄염이다. 상기 4차 암모늄염의 구조는 클레이의 전자분포를 방향족 기능기쪽으로 편중시켜, 클레이의 극성을 증가시키게 된다. 따라서, 극성이 증가한 개질 클레이는 극성이 높은 연속상의 ABS 공중합체에 선택적으로 분산될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 클레이분산 나노 복합재의 개질 클레이와 ABS 공중합체의 극성의 유사함은 결국 ABS 공중합체가 개질 클레이의 실리케이트 층상 구조 사이로 파고들 수 있게 하는 환경을 만들고, 그 결과 ABS 공중합체가 상기 개질 클레이의 실리케이트 층상 구조를 파괴하여 상기 클레이를 나노스케일로 박리시키고 및 분산되게 한다.

<30> 종래의 기술은 벤질 등과 같은 방향족 기능기를 포함하고 있지 않은 하기 화학식 5와 같은 구조의 4차암모늄을 갖는 4차암모늄염으로 클레이를 개질하였다.

화학식 4

<31> 

<32> 이 경우, ABS 공중합체가 연속상이고 PC가 분산상인 경우 극성의 차이에 기인하여 개질 클레이가 연속상인 ABS에 선택적으로 분산되기 어렵고, 오히려 분산상인 PC에 분포하게 되므로, 상기 개질 클레이는 나노복합재 전체에 고르게 분산되지 않고, 오히려 응집한 상태로 존재하게 된다. 따라서 종래의 4차암모늄염으로 개질된 클레이의 경우 ABS가 연속상인 ABS/PC를 포함하는 고분자 수지에 대하여 분산성이 양호하지 못하므로, 박리효과가 오히려 개질 클레이를 사용하지 않은 경우보다 떨어지게 되는데, 이는 하기 시험예에서 보다 상세히 설명된다.

<33> 본 발명에서 상기 PC는 상기 PC 및 ABS 공중합체를 포함하는 고분자 수지에 대하여 20~40중량%일 수 있다. 만약 상기 함량이 20중량% 미만인 경우는 기계적 강도 등의 물성개선이 불충분할 염려가 있고, 40중량%를 초과하는 경우는 ABS 공중합체의 양이 감소하여 상기 ABS 공중합체가 연속상으로 존재하지 못하므로, 본 발명에 따라 개질된 클레이가 선택적으로 분산할 수 있는 영역이 감소하게 된다. 이 경우 나노복합재 전체에 대하여 클레이의 균일분산이 어려워지며, 또한 ABS 공중합체의 감소는 나노복합재의 가공성 및 경제성의 저하를 초래하게 된다.

<34> 상기 클레이는 점토광물 중 하나인 몬모릴로나이트일 수 있으며, 상기 몬모릴로나이트는 실리케이트 층간에 나트륨 등의 이온이 채워져 있고 수산화기(OH^-)가 존재하고 있으므로, 매우 높은 극성을 갖고 있다. 따라서, 소수성인 나노 복합재에 몬모릴로나이트를 첨가할 경우 수지 내로의 분산 및 층상의 박리가 매우 어렵기 때문에, 4차암모늄염과 같은 유기화제를 몬모릴로나이트의 구조 내에 삽입시키는 전처리 과정 등을 통하여 개질시키게 되며, 본 발명에서는 연속상인 ABS 공중합체와 비슷한 극성을 상기 클레이가 갖도록 방향족 기능기를 포함하는 4차암모늄염을 사용하였다.

<35> 본 발명에서 상기 클레이는 상기 ABS 공중합체 및 PC를 포함하는 고분자 수지의 100중량부에 대하여 1 내지 5중량부일 수 있다. 만약 상기 클레이의 중량이 1중량부 미만일 때에는 클레이가 균일분산이 가능하나 클레이 함량이 부족하여 물성개선 효과가 부족할 염려가 있고, 5중량부를 초과하는 경우 클레이가 부분적으로 응집되어 분산성이 감소하는 문제가 있다.

<36> 본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여 연속상인 ABS 공중합체 및 분산상의 PC를 포함하는 고분자 수지를 제조하는 단계; 방향족 기능기를 포함하는 4차 암모늄으로 표면 개질된 클레이를 상기 고분자 수지에 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이분산 나노 복합재 제조방법을 제공한다. 상술한 바와 같이 표면 개질된 본 발명의 클레이는 충분히 박리되어 고분자 수지 중 연속상인 ABS 공중합체에 선택적으로 분산되므로, 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 제조된 나노 복합재는 전체적으로 우수한 내열성 및 가공성을 모두 갖게 된다. 상기 클레이 첨가단계는 고부자 수지 제조단계와 별도로 진행되거나, 또는 상기 고분자 수지 제조단계와 동시에 진행될 수 있다.

<37> 본 발명에 따른 나노 복합재 제조방법에서 방향족 기능기를 포함하는 4차 암모늄염으로 표면개질된 클레이를 사용하는데, 상기 방향족 기능기는 페닐기일 수 있다. 더 나아가, 본 발명의 일 실시예에서, 상기 4차 암모늄염으로 상기 화학식 1의 4차암모늄염을 사용하였는데, 이때 상기 방향족 기능기는 상술한 바와 같이 클레이의 효과적인 박리 및 연속상인 ABS 공중합체에 대한 선택적 분산을 가능하게 한다.

<38> 본 발명에 따른 나노 복합재 제조방법에서 첨가되는 클레이의 함량은 상기 ABS 공중합체 및 PC를 포함하는 고분자 수지의 100중량부에 대하여 1 내지 5중량부이며, 그 이유는 상술한 바와 같다. 고분자 수지 중의 PC의 중량비율 또한 상술한 바와 같이 상기 PC 및 ABS 공중합체를 포함하는 고분자 수지에 대하여 20~40중량%일 수 있다.

<39> 본 발명에 따른 제조방법에서 상기 클레이의 효과적인 분산을 위하여 상기 클레이 첨가 단계 후 상기 고분자 수지와 클레이를는 이축압출기를 이용하여 용융혼합하는 단계를 더 포함하는 나노 복합재 제조방법을 제공한다. 보다 구체적으로 이를 설명하면, 이축압출기의 고전단력에 의해 몬모릴로나이트의 박리가 충분하게 이루어져서 나노화가 더욱 진행하므로, 인장강도 등의 기계적 물성이 개선된 클레이 분산 나노 복합재 를 제조할 수 있기 때문이다.

<40> 이하 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명한다. 하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명은 제한하거나 한정하지 않는다.

<41> 실시예 1

<42> 나노복합재 제조

<43> 염화디메틸벤질수소화탈로우 4차 암모늄(dimethylbenzyl dihydrogenatedtallow quaternary ammonium chloride, 여기에서 탈로우는 C18 65중량%, C16 30중량%, C14 5중량%)으로 개질된 몬모릴로나이트인 Cloisite 10A(Southern Clay사 제조, 미국, 이하 "클레이 10A")를 입수한 후(1255meq/100g, 유기물함량 39%, 층간거리 1.92nm), 수분을 제거하기 위하여 상기 몬모릴로나이트를 드라이오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 이와 별도로, ABS 공중합체 (LG화학 제조, 한국, 유리전이온도 122℃, 중량평균분자량 160,000, 부타디엔 함량 15%이고 아크릴로니트릴함량은 22%, 등급 RS650)를 80℃에서 6시간 동안 건조시키고, PC(LG-DOW사 제조, 한국, 유리전이온도 165℃, 중량평균분자량 28,000, 폴리카보네이트 등급 300 10)를 100℃에서 6시간 동안 건조시켰다.

<44> 이후 상기 ABS 공중합체 70중량 % 및 상기 PC 30중량 %를 혼합하여 고분자 수지를 제조하고, 상기 고분자 수지의 100중량부에 대하여 1중량부의 비율로 상기 몬모릴로나이트를 첨가한 후, 드라이 믹싱하여 고전단 이축압출기(바우텍 코퍼레이션사 제조, 한국, BA-11MM, 내경 11mm, 길이/직경=40)를 이용하여, 호퍼 180℃, 배럴 240℃, 스크류의 회전속도 50rpm의 조건으로 용융 압출하여 클레이 분산 나노복합재를 제조하였다.

<45> 실시예 2

<46> 나노복합재 제조

<47> 상기 고분자 수지 100중량부에 대하여 클레이 10A를 3중량부의 비율로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 클레이분산 나노 복합재 나노복합재를 제조하였다.

<48> 실시예 3

<49> 나노복합재 제조

<50> 상기 고분자 수지 100중량부에 대하여 클레이 10A를 5중량부의 비율로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 클레이분산 나노 복합재 나노복합재를 제조하였다.

<51> 비교예 1

<52> 클레이를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 클레이 분산 나노복합재를 제조하였다.

<53> 비교예 2

<54> 염화 디메틸디수소화탈로우 4차암모늄(dimethyl dihydrogenatedtallow quaternary ammonium chloride)으로 개질된 몬모릴로나이트 Cloisite 15A(이하 "클레이 15A")를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 클레이 분산 나노 복합재를 제조하였다.

<55> 비교예 3

<56> 클레이 15A를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 클레이 분산 나노 복합재를

제조하였다.

<57> 시험예 1

<58> 클레이의 층간거리 테스트

<59> 본 발명에 따른 클레이 10A와 종래의 기술에 따른 클레이 15A의 층간 거리를 분석하기 위하여 X-선 회절분석기(리가쿠(Rigaku)사 제조, 일본, D/MAX)를 이용, 측정한 후, 나노 복합재에 분산되었을 때의 클레이가 갖는 박리 효과와 비교하기 위하여 비교예 상기 실시예 1, 2, 3, 및 비교예 2, 3에서 제조된 나노복합재를 1mm이하로 얇게 절단하여 시편을 만든 후 이를 분석하였다.

<60> 도 1은 상술한 방법에 의하여 측정된 종래의 클레이 15A, 비교예 2, 3의 나노복합재에 분산된 클레이에 대한 X-선 회절 분석 결과이다.

<61> 또한, 도 2는 본 발명에 따른 클레이 10A 및 실시예 1, 2, 3의 나노복합재에 분산된 클레이에 대한 X-선 회절 분석 결과이다.

<62> 상기 X-선 회절 분석 결과로부터 하기 수학식 1의 Bragg's law를 사용하여 클레이의 층간거리를 계산하였다.

수학식 1

<63> $2d \sin\Theta = n\lambda$

<64> 먼저, 도 1을 참조하면, 나노복합재에 분산되지 않은 클레이 15A는 3.15nm이 층간 거리를 갖고 있으나, 나노복합재에 분산되는 경우 2.83 또는 3.00nm의 층간 거리를 갖게 된다. 이러한 결과는 나노복합재에 분산되는 경우 클레이 15A가 충분히 박리된 실리케이트 층을 형성할 수 없으며, 이는 결국 나노복합재의 물성 향상에 상기 클레이 15A가 크게 기여할 수 없다는 것을 의미한다.

<65> 반면 도 2를 참조하면, 나노복합재에 분산되지 않은 본 발명의 클레이 10A는 1.92nm의 층간 거리를 가지나, 나노복합재에 분산되는 경우 3.53, 3.27, 2.94nm의 층간 거리를 갖게 된다. 즉, 본 발명에 따른 클레이 10A는 실시예 1, 2 3의 나노복합재에서 충분히 박리된 상태를 유지하고 있으며, 나노복합재에서의 분산성이 우수하고, 상기 나노복합재가 클레이의 실리케이트 층간으로 침투하여 나노복합재의 내열성 등과 같은 물성을 향상시킬 수 있다.

<66> 또한, 이러한 박리 효과는 상기 XRD 분석 결과의 프로파일을 통하여 직접 알 수 있는데, 일반적으로 광각 X-선 회절(WAXD) 피크의 강도는 클레이의 층간 거리를 나타내게 되는데 그 값이 감소할수록 층간 거리는 증가하게 되며 완전 박리가 일어나게 되면 피크가 사라지게 된다. 따라서, 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 나노복합재의 경우 이러한 피크가 거의 없으며, 이로써 본 발명에 따른 나노 복합재에서 클레이 10A가 완전히 박리되어 분산된 것을 알 수 있다. 하지만, 도 1을 참조하면, 4차암모늄에 방향족 기능기를 포함하고 있지 않은 클레이 15A는 이러한 피크가 사라지지 않으며, 이로써 박리효과가 충분히 일어나지 않았다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 종래 기술에 따른 클레이를 사용하는 경우 연속상인 ABS 공중합체에 대한 선택성이 크지 않고, 연속상에 의해 포위되어 있는 상태인 분산상의 PC영역에 분포하게 되며, 그 결과 클레이가 충분히 박리되지 못하고, 응집되는 현상이 나타나기 때문이다.

<67> 또한 이와 같은 현상의 이유를 판상 구조를 갖는 클레이에 대한 나노복합재의 침투 여부에서도 찾을 수 있다. 즉, 고분자 내에서 분산이 잘 되었을 경우 판상 사이에 고분자가 침투하여 판상간격(d-spacing)이 넓어지게 되는데 종래기술에 따른 클레이 15A의 ABS 공중합체에 대한 극성 친화도는 상대적으로 낮으므로, ABS 공중합체가 클레이층 사이로 충분히 침투하지 못하기 때문에 충분한 박리효과가 발생하지 않는다. 반면, 본 발명에 따른 클레이 10A는 ABS 공중합체에 대한 극성 친화도가 높으므로, 클레이 10A의 층간에 연속상인 ABS 공중합체가 침투하여 층간거리를 증가시킬 수 있다.

<68> 시험예 2

<69> 모폴로지 테스트

<70> 실시예 3의 클레이분산 나노복합재에 대하여 투과전자현미경(TEM)(칼 짜이즈 코퍼레이션(Cral Zeiss corp.)사 제조, 독일, EM912OMEGA)을 이용하여 모폴로지를 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

<71> 도 3을 참조하면, PC 영역에 클레이(clay)가 분산되어 있지 않고, ABS 공중합체 영역에 클레이가 선택적으로 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 클레이 분산 나노복합재에서 클레이는 연속상인 ABS공중

합체에 선택적으로 분산되어, 나노 복합재 전체의의 기계적 물성 등을 향상시킨다.

<72> 시험예 3

<73> 유변학 테스트

<74> 비교예 1 및 실시예 1, 2, 3의 클레이 분산 나노복합재 각각을 고온프레스기를 이용하여 시편을 제조한 후 어드밴스드 레오메트릭 익스팬션 시스템(ARES; Advanced Rheometric Expansion System, 티에이 인스트루먼트사 제조, 미국)을 이용하여, .1% 스트레인(strain)과 1Hz의 주파수에서 유변학특성 (저장탄성률)을 측정하였는데, 이때 온도범위는 30~190℃, 5℃/min의 속도다. 도 4에 상기 유변학 테스트 결과를 나타낸다.

<75> 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 클레이분산 나노복합재의 클레이 함량이 늘어남에 따라 저장탄성율이 증가하는 것을 알 수 있다. 상기 저장탄성율의 증가는 ABS 공중합체의 유리전이온도(Glass Transition Temperature, Tg)이상인 120℃이상의 온도에서 뚜렷하게 나타나며, 결국 이것은 인장강도 등 기계적 물성의 향상을 의미한다.

<76> 시험예 4

<77> 열적 안정성 테스트

<78> 비교예 1 및 실시예 1, 2, 3의 나노복합재에 대한 열적 안정성을 분석하기 위하여 TGA(Thermogravimetric Analyzer, 티에이 인스트루먼트사 제조, 미국, SDT Q600)를 이용하여 온도별 무게감소율을 측정한 후 이를 도 5에 나타내었다.

<79> 도 5를 참조하면, 나노복합재의 클레이 함량이 높을수록 열분해 온도가 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 본 발명에 따른 클레이 분산 나노복합재가 갖는 우수한 열적 안정성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

<80> 도 1은 종래 기술에 따른 클레이 분산 나노복합재의 XRD 그래프이다.

<81> 도 2는 본 발명에 따른 클레이 분산나노복합재의 XRD 그래프이다.

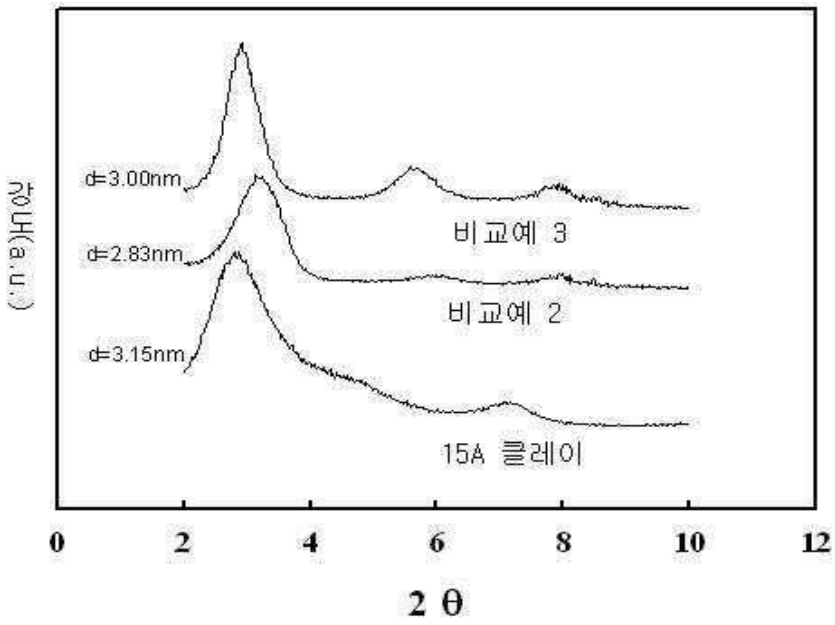
<82> 도 3은 본 발명에 따른 클레이분산 나노복합재의 일 실시예에 대한 투과전자현미경 사진이다.

<83> 도 4는 본 발명에 따른 클레이분산 나노복합재의 실시예에 대한 유변학 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

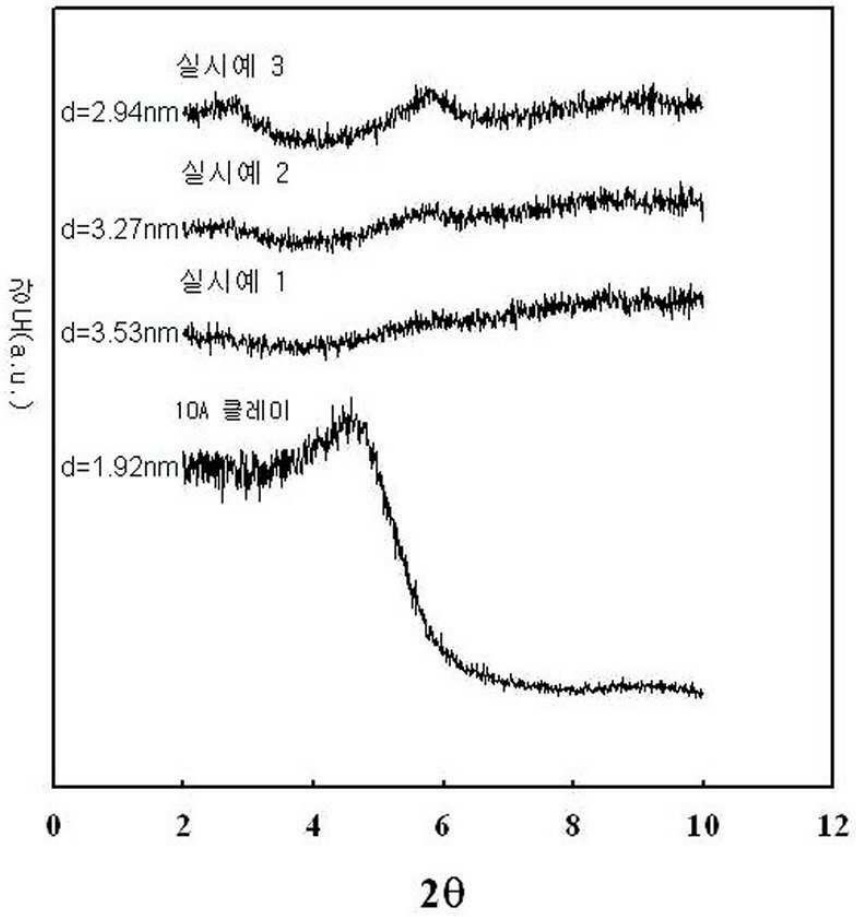
<84> 도 5는 본 발명에 따른 클레이분산 나노복합재의 실시예들에 대한 열안정성 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도면

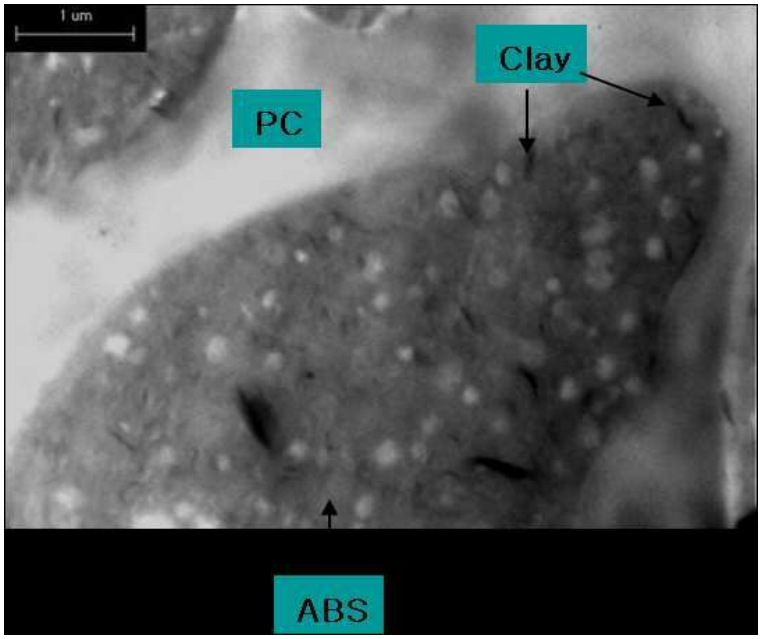
도면1



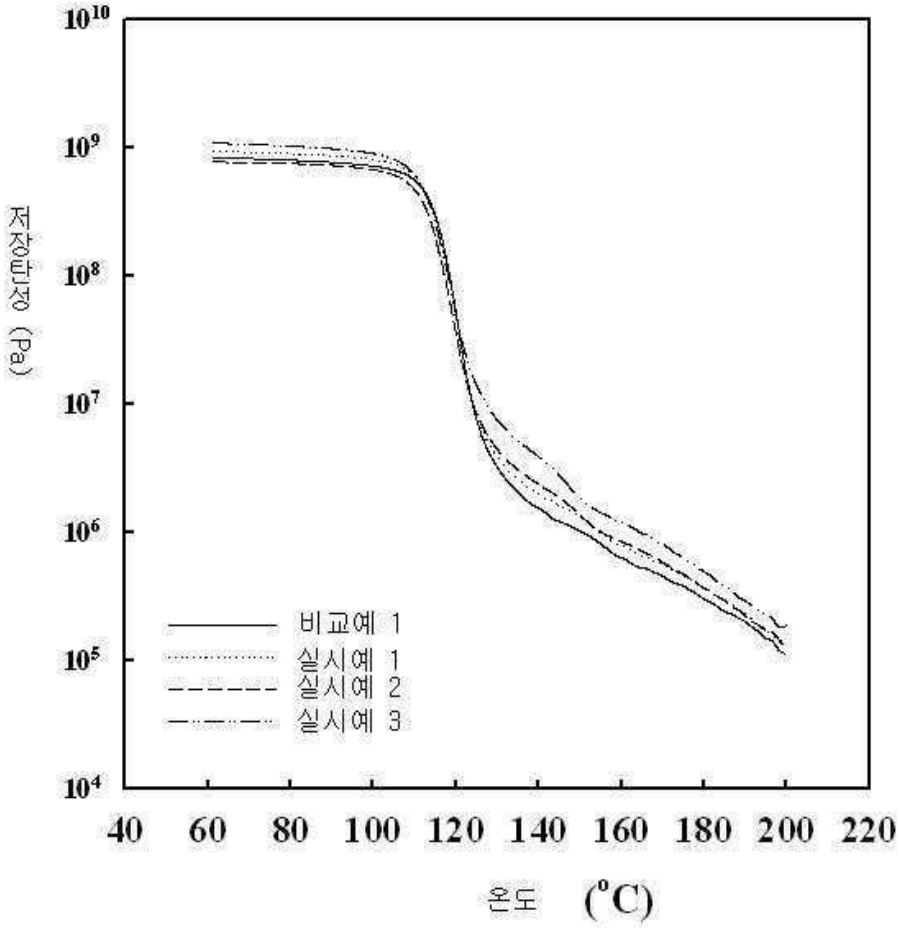
도면2


실시예 3
d=2.94nm
실시예 2
d=3.27nm
실시예 1
d=3.53nm
10A 클레이
d=1.92nm
강도(a.u.)
0
2
4
6
8
10
12
2θ

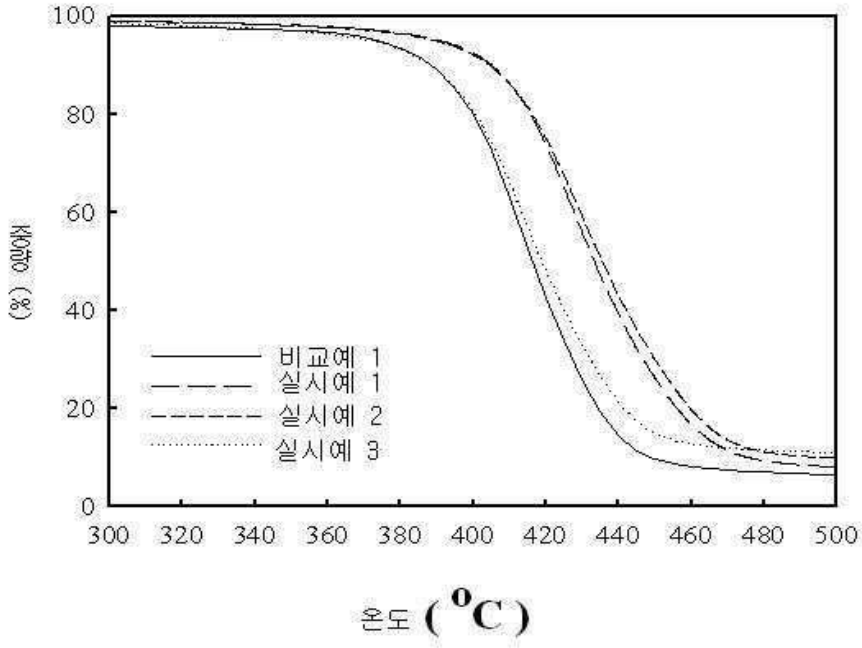
도면3


1 um
Clay
PC
ABS

도면4


10^{10}
10^{9}
10^{8}
10^{7}
10^{6}
10^{5}
10^{4}
저장탄젠 (Pa)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
온도 (°C)

도면5


100
80
60
40
20
0
중량% (%)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
300
320
340
360
380
400
420
440
460
480
500
온도 (°C)