

유기화제 구조가 열가소성 나노복합체의 제조에 미치는 영향

어태식 · 김성수 · 송기국[†] · 김준경*

경희대학교 화학공학과, 재료과학연구소, *한국과학기술연구원
(2000년 10월 6일 접수)

Effects of Organosilicate Structure on Melt Intercalation of Thermoplastic Polymers

T. Eo, S. Kim, K. Song[†], and J. Kim*

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Yongin, Kyunggi-do 449-701, Korea

*Polymer Hybrid Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 130-650, Korea

[†]e-mail : ksong@nms.kyunghee.ac.kr

(Received October 6, 2000)

요약: Static 용융 삽입에 의하여 열가소성 고분자의 나노복합체를 제조할 때 유기화 점토에 치환된 유기화제의 길이와 packing 밀도, 그리고 열처리 온도와 시간 등이 고분자의 점토 층간 삽입에 미치는 영향에 대하여 x-ray와 FTIR spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 초기 유기화제의 배열형태가 lateral monolayer일 때는 고분자들의 용융 삽입이 일어나지 않았으며 그 외의 경우 유기화제의 종류 및 구조 등에 따라 최종 점토 층간 간격은 큰 변화를 보이지 않았다. 열처리 시간에 따라서 층간 간격은 증가하며 더욱 규칙적으로 변하는 것을 알 수 있었고, 온도가 증가함에 따라서는 점토 층간 간격은 증가하지만 불규칙적으로 배열이 되어가는 것을 관찰하였다.

ABSTRACT: The effect of chain length and packing density of intercalated surfactants, annealing temperature, and annealing time on static melt intercalation of thermoplastic polymers was examined using x-ray and FTIR spectroscopy. Although melt intercalation of polymers was not successful when alkyl chains in organosilicates form a lateral monolayer structure, the type and structure of surfactants could not much affect final interlayer distances of most polymer/silicate hybrids. As annealing time increases, interlayer distance in organosilicates increases while the dispersity of the spacing between silicate layers decreases. However, the dispersity of interlayer spacing as well as interlayer distance in organosilicates increase with annealing temperature.

Keywords: nanocomposites, melt intercalation, organosilicates, thermoplastic polymer.

서 론

고분자의 기계적, 열적 성질들을 향상시키기 위하여 고분자 매트릭스에 유리섬유와 같이 종횡축의 비가 크며 강한 입자들을 섞어서 복합재료를 제조하는 것은 이미 많은 연구가 진행이 되어와 이를 이용한 많은 제품들이 사용되고 있다. 하지만 최근 일본의 Toyota 연구소에서^{1,2} nylon을 이용하여 나노 두께의

점토입자와 섞인 고분자 복합재료의 물리적, 기계적, 열적 성질이 기존의 복합재료에 비하여 현저하게 향상되는 것을 보여준 이후, 점토와 고분자를 이용하여 기계적 강도, 열 안정성, 난연성, 투과성 등이 뛰어난 나노복합체를 제조하는 연구에 새롭게 관심이 모이고 있다. 주위에서 손쉽게 구할 수 있는 점토(clay)는 micron 이하의 크기를 가지는 암석과 광물의 파편으로 SiO₂와 Al₂O₃가 주성분으로 이루어져 있다. 본

연구에서 사용된 점토인 montmorillonite (MMT)는 silica에 의한 tetrahedral sheet와 aluminum hydroxide에 의한 octahedral sheet가 2:1로 결합하여 형성된 두께 9.6 Å의 two-dimensional silicate layer들이 층층이 쌓여있는 smectite족 점토 중 한 가지이다. 실리케이트 층내 tetrahedral sheet에 존재하는 일부 Si 원자가 Al 원자로, 그리고 octahedral sheet에 있는 Al 원자가 Mg로 각각 치환되어 생성되는 음 전하를 상쇄하기 위하여 층과 층 사이 (interlayer 또는 gallery)에는 금속의 양이온이 존재하는 구조로 이루어져 있다. Smectite족 점토 중 각 층의 음 전하가 비교적 작은 MMT는 층과 층 사이의 van der Waals 또는 쌍극자 결합력이 작아 쉽게 층간 구조를 팽창시킬 수 있어 고분자와 혼합하여 나노복합체를 제조하는 대부분의 연구에 이용되고 있다.

점토를 이용하여 나노복합체를 제조하는 방법은 고분자와 점토를 섞어 고분자의 긴 사슬들이 점토의 층 사이에 끼어 들어 가도록 (intercalation) 한 후 층과 층 사이의 간격을 벌려 점토의 층상 형태를 부서뜨림으로써 나노 두께의 점토 층들이 고분자 매트릭스에 골고루 퍼지게 (exfoliation) 하는 것이다. 고분자 사슬의 크기에 비하여 사슬들이 끼어 들어가야 하는 점토 층들의 간격이 훨씬 작아 고분자를 용융 상태에서 직접 삽입시키기가 어려우므로 크기가 충분히 작은 단량체들을 점토 층 사이에 스며들게 한 후 중합을 시키는 방법과³⁻¹⁰ 용액상태에서 고분자를 삽입하는 방법¹¹⁻¹⁵ 등이 나노복합체의 제조에 이용되어져 왔다. 용액상태 삽입에서는 사슬들이 좁은 점토 층 사이로 들어가 제한된 conformation을 가지면서 감소하게 되는 엔트로피를 점토 층에 흡착되어 있던 용매분자들이 떨어져 나가며 얻게 되는 엔트로피의 증가로 상쇄하기 때문에 열역학적으로 사슬들의 삽입이 가능하여진다. 하지만 이와 같은 엔트로피의 증가가 존재하지 않는 용융상태에서의 고분자 삽입 경우는 열역학적으로 불리한 conformational entropy 감소를 상쇄할 수 있도록 고분자가 점토 층 사이로 들어 갈 때 엔탈피가 증가하도록 하여야 고분자의 삽입이 가능하게 된다. 삽입에 따른 엔탈피의 증가는 점토 층에 고분자 사슬과 상호작용이 좋은 유기화제를 미리 흡착시켜 놓은 유기화 점토를 이용함으로써 얻어낼 수 있

으므로 열가소성 고분자의 용융에 의한 나노복합체 제조에 관한 연구에서는 유기화된 점토와 고분자 사이의 상호작용에 관한 이해가 매우 중요하다. 용융상태의 고분자가 유기화 점토 층 사이로 삽입이 되는 이러한 열역학적 현상을 Vaia와 Giannelis는¹⁶⁻²⁰ lattice-based mean field 이론을 이용하여 설명하였을 뿐만 아니라 여러 종류의 열가소성 고분자를 이용하여 고분자의 구조 등이 용융 삽입에 미치는 영향에 대하여 많은 조사를 하였다. 본 연구에서는 고분자의 유리전이 또는 용융온도 이상에서 고분자 사슬들이 자발적으로 움직여 점토 층 사이로 들어가는 static 용융 삽입을 지배하는 조건들 중 치환된 유기화제의 구조, 길이, 그리고 packing 밀도 등의 분자배열 형태가 미치는 영향에 대하여 x-ray와 FTIR spectroscopy를 이용하여 조사하였다.

실 험

유기화 점토 합성. Na⁺-montmorillonite (Na⁺-MMT)는 양이온 교환능력 (Cation Exchange Capacity, CEC)이 119 meq/100 g인 일본 Kunimine사의 Kunipia-F를 사용하였으며 사슬길이가 다른 alkylamine (C_nH_{2n+1}NH₂, n=4, 6, 8, 10, 12, 18) 들은 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 양이온 교환 반응에 의해서 alkylammonium 이온이 점토 층상의 금속이온을 치환하는 유기화 점토를 합성하기 위하여 각 알킬아민의 녹는점 이상 (50-70 °C) 탈이온수에서 점토의 양이온 교환능력 이상 충분한 양의 알킬아민과 HCl을 1:1로 섞어 알킬암모늄 이온을 합성하였다. 여기에 1 wt%의 Na⁺-MMT가 탈이온수에 분산된 용액을 섞어 60 °C에서 12시간 동안 교반하였다. 이를 필터로 거른 후 뜨거운 물로 세척하여 남아 있는 알킬아민 이온들을 제거하고, 80 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

나노복합체 제조. 위에서 합성한 유기화 점토들과 더불어 미국 Southern Clay에서 구입한 유기화 점토들을 열가소성 고분자와의 나노복합체 제조에 이용하였다. Na⁺-MMT의 sodium 이온을 dioctadecyldimethyl ammonium 이온 (2C₁₈H₃₇N⁺2CH₃)으로 치환한 MMT-2C₁₈은 양이온 교환능력이 서로 다른 3 종류를 사용하였는데, 양이온 교환능력 (CEC)이

140, 125, 그리고 95 meq/100g인 유기화 점토를 각각 Cloisite® 6A, 15A, 그리고 20A로 표시하였다. Aldrich에서 구입한 polystyrene (MW=45000 g/mol)과 poly (ethylene oxide) (MW=900 g/mol)를 사용하여 고분자와 유기화 점토가 9:1로 섞인 pellet을 상온에서 70 MPa의 압력으로 눌러 준비하였다. 이 시료를 진공오븐에서 고분자의 유리전이 또는 용융온도 이상에서 일정 시간 열처리시킨 후 상온으로 냉각시켜 나노복합체 시료를 제조하였다.

분석. XRD (X-ray diffraction) 실험은 1.54 Å Cu target을 사용한 일본 MacScience의 M18XHF-SRA를 이용하여 2 degree/min의 scan 속도로 1.5° ~ 10° 범위에서 수행하였다. 분말의 시료를 유리판 위에 약 2 mm 두께의 얇은 막으로 준비한 후 반사 실험법에 의하여 X선 회절 패턴을 얻었다. 점토 복합체 내 유기화제 사슬들의 구조 분석은 Perkin-Elmer System 2000 FTIR Spectrometer를 사용하여 시료를 KBr과 섞어 pellet으로 준비한 후 4 cm⁻¹ resolution, 300 scan으로 FTIR 스펙트럼을 얻어 수행하였다. FT-Raman 스펙트럼은 Germanium detector와 1.064 μm 파장의 Nd : YAG laser를 광원으로 사용한 Bruker RFS-100/S FT-Raman spectrometer를 사용하여 4 cm⁻¹ resolution으로 400 scan을 평균하여 얻었다. 나노복합재료의 열 분석에 이용된 differential scanning calorimeter (DSC)는 Perkin-Elmer사의 DSC 7을 사용하였으며, 순수한 인듐으로 온도를 보정한 후 일정한 질소 기류 하에서 10 °C/min의 scan속도로 실험을 수행하였다.

결과 및 고찰

점토 실리케이트 층간 간격이 2.9 Å인 Na⁺-MMT의 금속이온 (Na⁺)을 훨씬 크기가 큰 유기화제로 치환하게 되면 층 사이의 간격이 벌어지는 것을 예측할 수 있는데 점토 층에 치환된 유기화제의 종류뿐만 아니라 유기화제 밀도, 즉 packing 밀도에 따라서도 층 사이의 간격이 달라지는 것을 Figure 1에서 알 수 있다. 동일한 유기화제인 dioctadecyldimethyl ammonium이 MMT의 실리케이트 층에 밀도가 서로 다르게 치환된 (MMT-2C₁₈) 세 종류의 유기화 점토인 6A (CEC 140), 15A (CEC 125), 20A (CEC

95)의 XRD 실험 결과를 Figure 1에 나타내었다. 층층이 쌓여있는 점토 내 실리케이트 층들에 의하여 반사된 각 시료의 X선 회절 피크가 2.4, 2.7, 3.5에서 보이는데, MMT 실리케이트 층 자체의 두께 9.6 Å를 제외하고 계산한 층 사이의 간격, 즉 gallery height는 각각 27.2, 23.1, 15.6 Å임을 알 수 있다. 이 결과는 층 사이에 존재하는 유기화제의 양이 감소함에 따라 층간 간격이 현저하게 줄어드는 것을 보여주는 것이다. 유기화제의 밀도가 가장 큰 6A의 경우, XRD 실험에서 얻어진 층 간격 27.2 Å은 치환된 유기화제인 C₁₈ 알킬 (alkyl) 사슬의 이론적인 길이 25.7 Å (all-trans 구조일 때 알킬사슬 길이와 ammonium의 크기=18×1.26+3.0)과 비슷한데, 이는 MMT 층에 치환된 C₁₈ 사슬들이 all-trans의 extended 사슬 구조를 가지고 층 사이에 수직으로 배열이 되어 있기 때문이다. 시료의 CEC 값이 작아짐에 따라 층간 간격이 줄어드는 것은 C₁₈ 사슬들의 밀도가 감소함에 따라 흡착된 사슬들이 움직일 수 있는 공간이 넓어져 엔트로피를 최대를 하는 불규칙한 구조 (disordered conformation)를 가지기 때문이다. 그러므로 C₁₈ 사슬들이 extended trans 구조 대신 불규칙한 구조를 가지게 되어 짧아지는 길이만큼 점토 층 사이의 간격이 줄어들게 되는 것이다.

XRD 결과 분석에 기초하여 유추된 점토 층에 치환된 유기화제들의 구조에 관한 정보를 FTIR과 Raman spectroscopy를 이용하여 확인하였다. C-H 신축 진동운동 피크가 알킬사슬의 gauche/trans 구

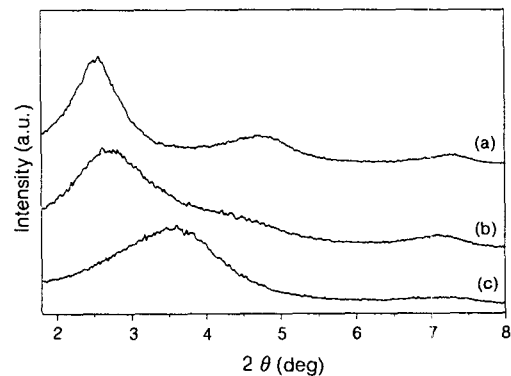


Figure 1. X-ray diffraction patterns of organosilicate MMT-2C₁₈ with different packing density : (a) 6A (CEC 140), (b) 15A (CEC 125), and (c) 20A (CEC 95).

조 변화에 민감하게 변하므로 FTIR 스펙트럼을 관찰하여 유기화제의 구조에 관한 정보를 직접적으로 알아 낼 수 있었다. 점토 층 내 유기화제 밀도가 다른 3종류 MMT-2C₁₈의 C-H 신축운동 영역 FTIR spectra를 Figure 2에 나타내었는데, 2920 cm⁻¹ 부근에서 나타난 asymmetric CH₂ stretching ν_{as} (CH₂) 피크 위치가 packing 밀도가 감소할수록 2917.9cm⁻¹에서 2918.5 cm⁻¹, 그리고 2921.1 cm⁻¹로 옮겨지며 피크의 넓이가 증가하였다. ν_{as} (CH₂) 피크는 알킬사슬이 규칙적인 trans 구조만을 가지는 planar zigzag 구조일 때는 2917 cm⁻¹에서 보여지나 사슬 내에 gauche 구조가 나타나 planar 구조에서 벗어나게 되면 높은 진동수로 옮겨지고 피크의 넓이가 증가하게 된다. 그러므로 2917.9 cm⁻¹에서 ν_{as} (CH₂) 피크가 나타난 6A의 C₁₈ 알킬사슬들은 XRD 결과에서 설명하였던 것처럼 전부 trans의 extended 구조를 가지고 있는 반면 피크가 높은 진동수로 옮겨진 15A와 20A 시료에서는 사슬들이 gauche 구조를 포함하는 불규칙한 구조를 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

유기화제 밀도가 가장 작은 20A 시료의 경우 XRD 실험에서 얻은 층 사이 간격이 15.6 Å이므로, 이 사이에 C₁₈ 사슬이 존재하려면 all-trans 구조로 수직이 아닌 사선 방향으로 누워있거나 또는 불규칙한 gauche 구조를 가져야 하는데, FTIR 실험 결과

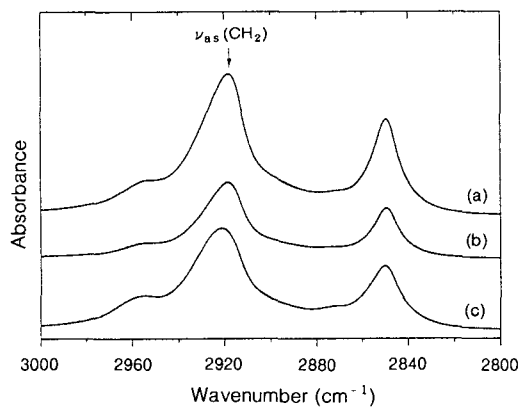


Figure 2. FTIR spectra of CH stretching region of organosilicate MMT-2C₁₈ with different packing density : (a) 6A (CEC 140), (b) 15A (CEC 125), and (c) 20A (CEC 95).

로부터 점토 층 내 알킬사슬들은 gauche 구조를 포함하고 있는 불규칙한 형태로 존재해야 하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 알킬사슬들의 구조에 관한 정보들은 1460 cm⁻¹의 CH₂ bending 피크를 관찰하거나 Raman 스펙트럼을 조사하여서도 얻을 수 있었다.²¹ 유기화 점토의 열분석 실험 결과인 Figure 3의 DSC thermogram을 보면 유기화 점토의 온도를 올렸을 때 45 °C 부근에서 C₁₈ 사슬들의 용융 피크가 나타나는 것이 보여지는데, 이는 흡착된 알킬사슬들이 층 사이에서 규칙적인 배열 (ordered state)들을 형성하였기 때문이다. 형성된 규칙적인 부분의 양은 층 사이에 trans 알킬사슬들이 많이 포함된 사슬 밀도가 가장 큰 6A의 경우 가장 크고, gauche를 포함하는 불규칙적인 사슬들을 포함하는 다른 시료들의 경우 작아지는 것을 볼 수 있는데 이러한 DSC 실험결과는 XRD와 FTIR 실험에서 얻어진 결과와 잘 일치하고 있다.

외부에서 shear 등의 힘을 가하지 않고 고분자 사슬들이 용융상태에서 확산에 의하여 나노 크기의 점토 층 사이로 끼어 들어가는 과정 (static melt intercalation)에서는 열역학적으로 고분자 사슬들의 엔트로피 감소를 보상하여 줄 수 있는 엔탈피의 증가가 수반되어야 일어날 수 있다. 점토 층에 치환된 유기화제와 고분자 사슬 사이의 상호작용은 용융 삼입이 일어나게 되는 중요한 요인으로서 고분자와 유기화제가 가능한 많이 섞여 상호작용이 형성되도록 유도하여야 삼입이 쉽게 일어날 수 있다. Polypropylene,

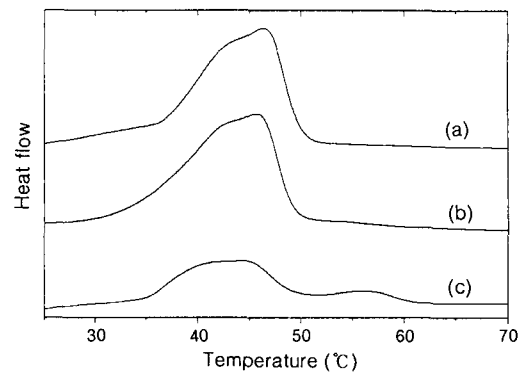


Figure 3. DSC thermograms of organosilicate MMT-2C₁₈ with different packing density : (a) 6A (CEC 140), (b) 15A (CEC 125), and (c) 20A (CEC 95).

polystyrene 등 많은 non-polar 고분자들이 유기화제로 치환되지 않은 Na⁺-MMT와는 static 용융 삽입이 되지 않는 것은 열역학적으로 불리한 conformational entropy 감소를 상쇄할 수 있는 엔탈피 증가가 필요한 것을 보여주는 결과이다.²² 그러므로 paraffin 등의 유기물질을 Na⁺과 치환시켜 점토 층 사이에 흡착시킨 유기화 점토를 이용하게 되면 static 상태에서 고분자 용융 삽입이 가능하게 된다. 사슬의 길이가 서로 다른 알킬아민들을 양이온 교환 반응에 의하여 점토 층 사이에 흡착시킨 유기화 점토(MMT-C_n)의 경우는, 층 사이에 흡착된 사슬의 길이에 따라 사슬구조와 배열형태, 그리고 층간 간격이 불연속적으로 변하는 것이 보고되었다.^{15,18,21} 실리케이트 층에 존재하는 음이온과 이온결합을 형성하기 위하여 층 사이에 끼어든 알킬사슬에 의하여 벌어지는 층간 간격은 알킬아민의 탄소 수가 10개일 때까지는 4.3 Å로 ($2\theta=6.4^\circ$) 일정하다가 C_n=12와 18일 때는 각각 7.0과 14.4 Å로 ($2\theta=5.3^\circ$ 과 3.7°) 증가하였다(층간 간격은 XRD 피크에서 실리케이트 층 자체의 두께 9.6 Å를 제외하고 계산하였다).²¹ 이는 사슬길이가 packing 밀도 등에 따라 흡착된 사슬들이 monolayer, bilayer, paraffin-type 등의 서로 다른 배열형태들을 가지기 때문이다.^{15,18} 사슬길이가 짧은 경우($n<12$) XRD에서 얻은 층간 간격 4.3 Å에서, 이 값이 사슬의 두께(약 4.5 Å)와 비슷하므로 사슬들이 층 사이에 옆으로 누워있는 lateral monolayer 형태임을 알 수 있다. 사슬길이가 길어짐에 따라 점토 층 음이온에 흡착된 사슬들이 전부 monolayer 형태로 층 사이에 누워있기에는 공간이 부족하게 되어 알킬사슬들이 바닥으로부터 들려져 층 간격이 증가하게 되는 것이다.²¹

이러한 유기화제의 배열형태가 삽입에 미치는 영향을 조사하기 위하여 점토를 polystyrene (PS)과 섞어 pellet으로 준비한 후 165 °C, 진공에서 4시간 동안 열처리하여 그 변화를 XRD를 이용하여 조사하였다(Figure 4). 탄소 수가 적은 ($n<12$) 알킬아민이 흡착된 시료들의 경우는 알킬아민 사슬들이 점토 층 사이에서 lateral monolayer 형태를 취하고 있어 고분자가 점토 층들을 밀어내며 층 사이로 밀고 들어가기에는 배열이 규칙적이고 빈 공간이 부족하여 용융 삽입이 되지 않았다. 그러므로 열처리 후 이 시료들

의 (C_n=4, 6, 8, 10) x-ray 피크 위치가 초기 유기화 점토와 동일한 6.4°에서 나타나는 것을 Figure 4에서 볼 수 있다. 그러나 유기화제 길이가 커진 C_n=12와 18의 경우에는 유기화제들이 바닥으로부터 들려진 배열을 하고 있어 고분자 사슬들이 층 사이로 밀고 들어가며 초기 유기화 점토에서 보여지던 층 간격 ($2\theta=5.3^\circ$ 과 3.7°)을 증가시켜 새로운 XRD 피크가 각각 3.0°과 2.5°(층 간격=20.0 Å과 25.4 Å)에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 그러므로 유기화제의 사슬길이가 길어질수록 고분자와 유기화제의 접촉이 증가하고 삽입된 고분자들이 더 불규칙한 conformation을 가질 수 있게 되어 점토 층 사이로 삽입이 용이하게 되는 반면^{18,23} 유기화제 사슬이 짧거나 층 사이의 packing 밀도가 너무 작아 유기화제들이 lateral monolayer 배열형태를 취하게 되면 용융 삽입이 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

Diocetadecyldimethyl ammonium 이온이 서로 다른 밀도로 실리케이트 층에 흡착된 유기화 점토(MMT-2C₁₈) 6A, 15A, 20A를 PS와 섞어 용융 삽입 실험을 한 경우, 초기 유기화 점토들의 층간 거리

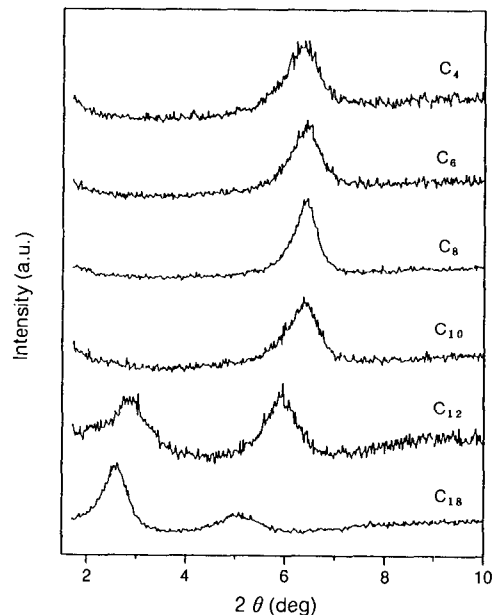


Figure 4. X-ray diffraction patterns of melt intercalated polystyrene/alkylamine modified MMT (MMT-C_n) composites with different chain lengths (C_n).

가 (Figure 1 참조) 고분자의 용융 삽입이 일어나기에 충분하므로 Figure 5의 XRD 결과에서 보듯이 고분자가 삽입되며 층간 간격이 증가하였다. 유기화제 밀도는 앞에서 설명한 것처럼 초기 유기화 점토의 구조 및 층간 간격 형성에 큰 영향을 주었으나, 용융 삽입이 일어난 후의 층간 간격에는 영향을 크게 미치지 않았다. 유기화제 밀도가 작은 20A의 경우 고분자 삽입에 의하여 9.8 Å이 증가하여 층간 간격이 25.4 Å ($2\theta=2.4^\circ$)로 증가하였고 6A의 경우는 3.3 Å 증가하여 30.5 Å ($2\theta=2.2^\circ$)의 간격을 보였다. 유기화제에 alcohol 또는 benzyl 등의 그룹들이 포함되어 있는 Southern Clay의 유기화 점토 (Cloisite® 30A와 10A)들을 이용하여 PS의 용융 삽입 실험을 수행한 경우에도 최종 점토 층간 간격은 유기화제의 종류, 구조 등에 따라 큰 변화를 보이지 않고 25-30 Å 정도의 간격으로 얻어졌다.²¹ 이와 더불어 polyethylene oxide (PEO)의 분자량에 따른 (MW = 900, 5000, 10⁴, 10⁵ g/mol) 용융 삽입 실험 결과에서도 고분자의 분자량에 관계없이 최종 층간 간격이 27 Å 정도로 비슷하게 얻어졌는데,²¹ 이 간격은 고분자가 용융상태에서 랜덤 코일 형태를 취하였을 때의 지름에 비하여 훨씬 적은 값으로 삽입된 고분자 사슬들이 점토 층 사이에서 납작하게 늘려서 펴진 형태의 제한된 conformation으로 존재하는 것을 의미하는 것이다.²⁴

Figure 1과 5의 PS/MMT-2C₁₈ 복합체 제조 전후의 XRD 결과를 비교하면, 유기화제의 밀도가 작

은 시료 (20A)일수록 피크 위치가 많이 움직일 뿐만 아니라 피크의 넓이도 확연하게 줄어드는 것이 보여진다. 이는 유기화제의 밀도가 작은 복합체의 경우 초기 점토 층간의 거리가 작고 점토 층간 간격도 불규칙하였는데, 고분자 삽입 후 층간 간격과 배열이 초기 유기화제 구조에 관계없이 비슷하게 되었기 때문이다. 고분자가 점토 층 사이에 들어가 층층이 쌓여있는 실리케이트 층들의 간격을 더욱 일정하게 규칙적으로 변화시키는 것은 삽입된 고분자 사슬과 유기화제 사이의 상호작용에 기인한 것이다. 점토 층의 간격이 일정하게 평행으로 쌓여있게 되면 고분자 사슬과 유기화제의 접촉을 증가시킬 수 있게 되어 상호 접촉에 의한 엔탈피의 증가를 가져올 수 있으므로 불규칙하게 배열이 되어있던 초기 점토 층 사이의 간격들이 고분자가 삽입이 되면서 더욱 일정하게 규칙적으로 변화되는 것으로 여겨진다. 이와 같은 변화는 Figure 6의 PEO와 Cloisite® 30A 유기화 점토 복합체를 80 °C에서 열처리할 때 시간에 따라 변화하는 XRD 실험에서도 찾아 볼 수 있다. 가열하기 전 4.7°에서 보이던 30A 유기화 점토의 특성피크가 줄어들며 새로운 피크가 1시간 후 2.8°에서 나타나다가, 점차 변화하여 24시간 후에는 유기화 점토의 피크는 없어지고 고분자가 삽입된 복합체의 1차와 2차 피크가 각각 2.4°와 4.8°에서 나타났다. 열처리가 되면서 점토 층 사이로 고분자 사슬들이 스며들어 간격이 증가하며 나타난 새로운 피크는 시간이 지남에 따라 넓이도 점점 좁아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 고분자

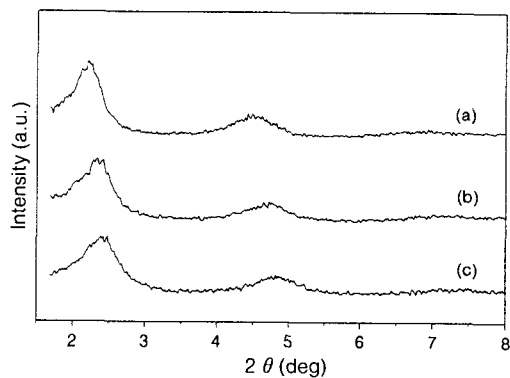


Figure 5. X-ray diffraction patterns of melt intercalated polystyrene/MMT-2C₁₈ composites : (a) 6A (CEC 140), (b) 15A (CEC 125), and (c) 20A (CEC95).

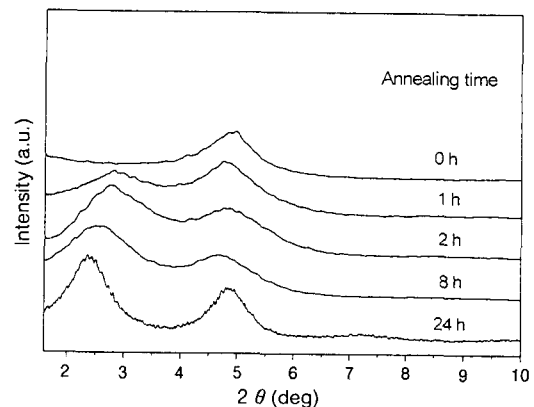


Figure 6. X-ray diffraction spectra of PEO/30A organosilicate hybrid heated to 80 °C for various times.

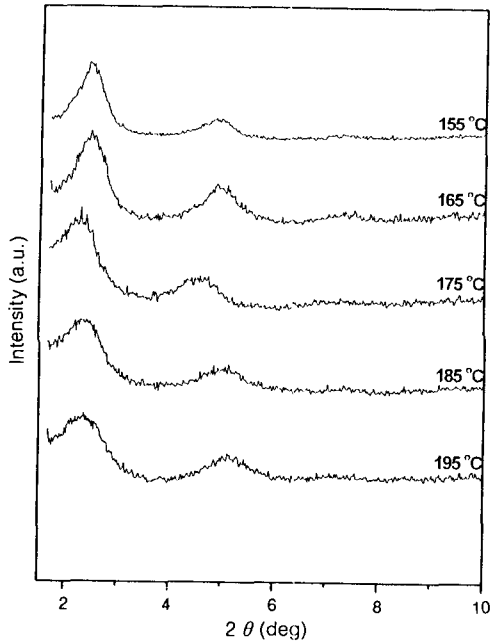


Figure 7. X-ray diffraction spectra of polystyrene/10A organosilicate hybrid at different annealing temperatures.

사슬과 유기화제가 접촉하며 점토 층들의 간격이 더욱 규칙적으로 변하기 때문이다.

Figure 7의 열처리 온도를 변화시키며 조사한 PS와 Cloisite® 10A의 복합체 시료의 XRD 실험에서는, 155 °C에서 용융 삽입을 수행하면 2.4°에서 관찰되던 XRD 피크가 195 °C에서는 2.2°로 약간 움직여 나타났으며 피크의 넓이는 증가하는 것이 보여졌다. 그러므로 복합체 제조온도가 고분자의 용융 삽입에 영향을 주는 것을 알 수 있는데, 열처리 온도가 증가함에 따라 점토 층간 간격이 증가하는 반면 고분자가 섞인 후 점토 층간의 규칙성은 점점 불규칙적으로 변하여 가는 것이다. 열가소성 고분자가 용융상태에서 점토 층에 삽입된 후 박리(exfoliation)가 일어나기 위해서는 점토 내 실리케이트 층들이 인력을 이겨내고 충분한 거리를 움직여 고분자 매트릭스 내에 골고루 분산되어야 한다. 복합체 제조 열처리 온도가 높아질수록 점토 층들의 박리를 위한 층간 간격의 증가와 층들의 불규칙적인 배열 현상들이 서서히 나타나는 것을 알 수 있는데, 아직도 이 시료의 경우 용

융 삽입에 의하여 완전한 박리가 일어나기 위해서는 점토 층들이 충분한 거리를 움직여야 하는 속도론적인 문제가 있다. 그러므로 외부에서 shear 등의 힘을 용융 삽입 중인 고분자 복합체에 가하게 되면 점토 층의 움직임을 가속화하여 더 효과적으로 박리를 일으키리라 본다.

결 론

외부에서 shear 등의 힘을 가하지 않고 고분자 사슬들이 용융상태에서 확산에 의하여 나노 크기의 좁은 점토 층 사이로 끼어 들어가는 과정은 열역학적으로 고분자 사슬들의 엔트로피 감소를 보상하여 줄 수 있는 엔탈피의 증가가 수반되어야 일어날 수 있다. 삽입에 따른 엔탈피의 증가는 점토 층에 고분자 사슬과 상호작용이 좋은 유기화제를 미리 흡착시킨 유기화 점토를 이용함으로써 얻어낼 수 있으므로 용융에 의한 나노복합체 제조에 관한 연구에서는 유기화된 점토와 고분자 사이의 상호작용에 관한 이해가 매우 중요하다. 그러므로 본 연구에서는 고분자 사슬들이 자발적으로 움직여 점토 층 사이로 들어가는 static 용융 삽입을 지배하는 조건들 중 치환된 유기화제의 길이와 packing 밀도, 그리고 열처리 온도와 시간 등이 열가소성 고분자의 용융 삽입에 미치는 영향에 대하여 x-ray와 FTIR spectroscopy를 이용하여 조사하였다.

양이온 교환 반응에 의하여 알킬아민을 점토 층에 치환된 유기화 점토(MMT-C_n)의 경우, 층 사이에 치환된 사슬길이에 따라 사슬구조와 배열형태, 그리고 층간 간격이 불연속적으로 변하였다. 사슬길이가 짧은 경우(n<12) 흡착된 알킬사슬들이 층 사이에 옆으로 누워 lateral monolayer 형태를 보여주었고, 사슬길이가 길어짐에 따라 점토 층 음이온에 흡착된 사슬들이 전부 monolayer 형태로 층 사이에 누워있기에는 공간이 부족하게 되어 알킬사슬들이 바닥으로부터 들려져 층 간격이 증가하였다. 점토 층에 치환된 알킬아민 유기화제의 packing 밀도에 따라서도 층 사이의 간격이 변화하는 것을 확인하였다. 시료의 CEC 값이 작아짐에 따라 층간 간격이 줄어드는 것은 치환된 알킬사슬들의 밀도가 감소함에 따라 사슬들이 움직일 수 있는 공간이 넓어져 엔트로피를 최대로 하

는 불규칙한 구조를 가지기 때문에 all-trans의 extended 사슬 구조를 가지는 packing 밀도가 큰 유기화 점토에 비하여 사슬길이가 짧아져 점토 층 사이의 간격이 줄어들게 되는 것이다. 이와 같은 알킬사슬들의 conformation 변화에 관한 정보는 XRD 뿐만 아니라 FTIR과 DSC 실험을 통하여서도 확인할 수 있었다.

초기 유기화제의 배열형태가 lateral monolayer일 때는 고분자들의 용융 삽입이 일어나지 않았다. 하지만 그 외의 경우 유기화제의 종류 및 구조 등에 따라 최종 점토 층간 간격은 큰 변화를 보이지 않았는데, PS 또는 PEO를 사용하여 용융 삽입에 의한 복합체를 제조하였을 때 25-30 Å 정도의 최종 층간 간격이 형성되었다. 분자량의 변화와도 무관하게 얻어지는 이 층간 간격은 고분자가 용융상태에서 랜덤 코일 형태를 취하였을 때의 지름에 비하여 훨씬 적은 값으로 삽입된 고분자 사슬들이 점토 층 사이에서 납작하게 눌러서 퍼진 형태의 제한된 conformation으로 존재하는 것을 의미한다. 열처리 시간에 따라 변화하는 복합체의 XRD 결과로부터 층간 간격이 증가하여 쌓여있는 점토 층들의 간격이 더욱 일정하게 규칙적으로 변하는 것을 알 수 있었다. 열처리 온도를 변화시키며 조사한 실험에서는 온도가 증가함에 따라 점토 층간 간격이 증가하는 반면 고분자가 섞인 후 점토 층간의 규칙성은 점점 불규칙적으로 변하여 가는 것을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(98-0502-11-01-3) 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **6**, 1185 (1993).
2. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Karauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
3. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Karauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A*, **31**, 1755 (1993).
4. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part A*, **33**, 1755 (1995).
5. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
6. X. Kornmann and L. A. Berglund, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1351 (1998).
7. M. R. Ismail, M. A. M. Ali, A. A. El-Milligy, and M. S. Afifi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1031 (1999).
8. T. Lan, P. D. Kaviratana, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 2144 (1995).
9. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
10. S. G. Lyu, G. R. Park, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 884 (1999).
11. G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 1 (1999).
12. N. Ogata, S. Kawakage, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 573 (1997).
13. D. J. Greenland, *J. Colloid Sci.*, **18**, 647 (1963).
14. C. U. Lee, K. S. Bae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **24**, 228 (2000).
15. G. Lagaly, *Solid State Ionics*, **22**, 43 (1986).
16. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
17. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
18. R. A. Vaia, R. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).
19. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).
20. R. A. Vaia, K. D. Jandt, R. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
21. T. Eo, M. S. Thesis, Kyung Hee University, August (2000).
22. M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
23. A. C. Balazs, C. Singh, and E. Zhulina, *Macromolecules*, **31**, 8370 (1998).
24. M. Sikka, L. Cerini, S. Ghosh, and K. Winey, *J. Polym. Sci. Part B*, **34**, 1443 (1996).