

유화중합을 이용한 PMMA/Clay 나노컴포지트의 제조

김철우 · 우종표[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 4월 8일 접수 ; 2003년 7월 2일 채택)

Synthesis of PMMA/Clay Nanocomposite via Emulsion Polymerization

Cheol-Woo Kim · Jong-Pyo Wu[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

[†]e-mail: jpwu@mju.ac.kr

(Received April 8, 2003 ; Accepted July 2, 2003)

Abstract : Poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposite particles with particle size of 275~292 nm range were successfully prepared using emulsion polymerization. The content of montmorillonite based on the methyl methacrylate monomer was chosen as 30 wt.%. 2,2-azobis(isobutylamide hydrochloride) and *n*-dodecyltrimethylammonium chloride were used as an initiator and a surfactant in cationic emulsion system. Potassium persulfate and sodium lauryl sulfate were used as an initiator and a surfactant in anionic emulsion system. The evidence of intercalated /exfoliated structure of montmorillonite in the nanocomposite prepared in our experiment was confirmed by wide angle x-ray diffraction patterns of d_{001} plane. Thermal behavior of nanocomposite was traced using DSC and TGA. It was found that the nanocomposite particle prepared by cationic emulsion system showed intercalated structure. We also found that the nanocomposite particle obtained from anionic emulsion system resulted in the fully exfoliated structure.

Keywords: nanocomposite particles, emulsion polymerization, PMMA, montmorillonite.

1. 서 론

최근에 기존의 고분자 수지 복합체보다 다양한 장점을 가진 고분자 나노컴포지트(nanocomposite)에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 이러한 나노복합체는 기존의 고분자 복합체에 비해 매우 적은 양의 무기물을 사용함에도 불구하고 우수한 인장강도, 인장 모듈러스 및 치수안정성과 각종 기체에 대한 차기성을 나타내고, 또한 높은 열적 안정성 및 난연성 등 다양한 물성 향상을 갖는 것으로 보고 되고

있다[1-3]. 일본 도요타사 중앙연구소에서는 ϵ -caprolactam의 개환 중합에 의해 Nylon-6/Clay의 나노컴포지트 개발에 성공하여 자동차의 타이밍 벨트용 커버를 제작하여 최초의 나노컴포지트의 상업화에 성공하였으며[4-6], 미국의 Montel사와 GM사는 공동으로 TPO/Clay 나노컴포지트를 개발하여 자동차의 도어와 후면 패널용 사출 성형품의 제조에 응용하고 있는 등 그 응용 분야를 넓혀가고 있는 추세이다.

이러한 층상구조의 실리케이트로 사용되는 대표적인 점토광물 중 하나인 montmorillonite

(MMT)는 각각의 층 내에서 Si 원자들이 각각의 4개의 산소원자들에 의해 둘러싸여 사면체를 이루고 있으며, 이들 4개의 산소원자 가운데 3개의 산소원자가 각각 이웃하고 있는 사면체에 동시에 속하는 형태인 이차원적 사면체 층을 기본구조로 한다. 이 구조는 하전수를 서로 맞추기 위해서 수화된 Na⁺ 이온을 갖게 되는데, 이러한 층간의 Na⁺ 이온은 다른 유기 양이온과도 이온 교환이 가능하여 이를 통하여 실리케이트 표면을 유기 친화성을 갖도록 변성시킬 경우 고분자 사슬의 층간으로 삽입을 유도할 수 있다 [7,8].

나노컴포지트의 제조를 위해서는 다양한 방법을 시도할 수 있다. 특히, 나노컴포지트의 제조를 위해 유화중합을 이용할 경우에는 분산매개로 물을 사용하므로 실리케이트 층간에 있는 Na⁺ 이온과 물의 수화작용에 의해 쉽게 실리케이트 층간 간격의 확장을 유도할 수 있고 [9,10], 결과적으로 다른 방법에 비해 비교적 쉽게 고분자/층상 실리케이트 나노컴포지트를 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. Lee 등 [11]은 clay의 일종인 bentonite를 Na₂CO₃를 이용하여 표면을 Na⁺ 이온으로 양이온 교환시키고 음이온형 유화제를 이용하여 유화중합에 의한 나노복합소재를 합성하였지만, 층간삽입 (intercalated) 구조로 제한된 PMMA/Clay 나노컴포지트를 합성하였다. 또한 Brattain 등 [12,13]은 Na⁺-montmorillonite의 층 사이에서 Na⁺ 이온과의 양이온 교환반응에 의하여 입자 표면을 유기화시킬 수 있는 양이온형 개시제와 계면활성제를 사용한 현탁중합을 통해 완전박리(exfoliated) 구조가 가능함을 제시하였다. 또한 Choi 등 [14]은 양이온형의 반응형 개시제를 이용한 무유화제 유화중합을 이용해 완전박리형 PMMA/Clay의 합성의 가능성을 제시한 바 있다.

이처럼 유화중합을 이용한 PMMA/Clay의 가능성에 대한 몇몇 연구결과에도 불구하고, 유화중합을 이용한 나노컴포지트 합성시의 중요한 요인인 입자형성 메커니즘, 그리고 중합조건 변화에 따른 입자크기 및 입자 모포로지 변화에 대한 연구가 미흡하였고 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 이를 위한 기초실험의 일환으로 본 연구에서는 일차적으로 양이온형/음이온형의 PMMA/Clay 유화중합 시스템을 각각 선정하고, 이들을 이용한 유화중합 후의 입자특성 및 나노컴포지트의 특성 변화에 대한 연구를 수

행하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Methyl methacrylate(MMA, Junsei Chemical Co.)를 단량체로 사용하였는데 2N 수산화나트륨 수용액과 증류수로 수차례 정제과정을 거쳐 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. Potassium persulfate(KPS, Aldrich Chemical Co.)와 2,2-azobis(isobuthylamine hydrochloride) (AIBA, Aldrich Chemical Co.)를 각각 개시제로 사용하였다. 한편 유화제로는 sodium lauryl sulfate(SLS, Aldrich Chemical Co.)와 *n*-dodecyltrimethylammonium chloride (DTMAC, Aldrich Chemical Co.)을 사용하였다. 본 실험에서는 clay로 montmorillonite (MMT, Cloisite Na⁺, Southern Clay Co.)를 정제 없이 사용하였고 중합매체로서 증류수를 사용하였다. 단량체 이외의 모든 시약들은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다. 중합 후에 soxhlet 추출시의 용매로는 톨루엔을 사용하였다.

2.2. 유화중합

2.2.1. AIBA/DTMAC System에 의한 입자 제조

유화중합을 위해 용축기가 부착된 1000 ml 반응기에 질소분위기를 유지하면서 500 g의 증류수와 2.835 g의 MMT를 투입하고 1 시간 동안 분산시켰다. 이후 0.5 g의 DTMAC를 투입 후 온도를 80℃를 유지하면서 1 시간 동안 충분히 교반시킨 다음, 0.47 g의 AIBA를 투입하여 1 시간 동안 교반 하였다. 그 후 9.45 g의 MMA를 투입하여 80℃에서 8 시간에 걸쳐서 중합을 실시하였다. 이때 교반속도는 200 rpm을 유지하였다. 또한 중합도중에 추가의 유화제 투입이 라텍스의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위해 MMA 투입 후에 추가로 0~1.0 g의 DTMAC를 3 wt.%의 수용액 상태로 만들어 실린지 펌프를 이용하여 semibatch 형태로 연속 투입시켰다. 본 실험에 사용한 중합의 세부 처방은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Recipe for Emulsion Polymerization of PMMA/Clay Using AIBA/DTMAC System

	Ingredient	Amounts (g)
Monomer	MMA	9.450
Initiator	AIBA	0.470 ^{*1}
Surfactant	DTMAC	1.000 ^{*2}
Polymerization Medium	Distilled Water	500
Montmorillonite	Closite Na ⁺	2.835 ^{*3}

*1) 18.36 mM based on MMA

*2) 7.58 mM based on Water

*3) 30.0 wt.% based on MMA

2.2.2. KPS/SLS System에 의한 입자 제조

AIBA/DTMAC system과 동일한 반응기에 500 g의 증류수와 2.835 g의 MMT를 투입하고 1 시간 동안 분산시켰다. 이후 0.5465 g의 SLS를 투입 후 온도를 75 °C를 유지하면서 1 시간 동안 충분히 교반 후 9.45 g의 MMA와 0.468 g의 KPS를 투입하여 8 시간에 걸쳐서 중합반응을 실시하였다. 이때 교반속도는 200 rpm을 유지하였다. 또한 라텍스의 안정성 개선을 위해 단량체 투입 후, 반응시작 시점부터 추가로 0~0.5465 g의 SLS를 3 wt.%의 수용액 상태로 실린지 펌프를 이용하여 semibatch 형태로 투입시켰다. 본 실험에 사용한 세부 처방은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Recipe for Emulsion Polymerization of PMMA/Clay Using KPS/SLS System

	Ingredient	Amounts (g)
Monomer	MMA	9.450
Initiator	KPS	0.468 ^{*1}
Surfactant	SLS	1.093 ^{*2}
Polymerization Medium	Distilled Water	500.00
Montmorillonite	Closite Na ⁺	2.835 ^{*3}

*1) 18.36 mM based on MMA

*2) 7.58 mM based on Water

*3) 30.0 wt.% based on MMA

2.3. 시료 특성 분석

중합 후 최종 입자의 전환율은 중량 측정법을 통해 분석하였다. 중합 후 입자의 크기 및 크기 분포는 동적 광산란 입자측정기 (Malvern Zetasizer 300 HS)와 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-3500N)을 사용하여 측정하였다. 중합 후의 입자를 회수하기 위해 응집제로 aluminum sulfate (10 wt.% 수용액)를 사용하였다. 중합된 PMMA의 분자량 측정은 GPC(Waters Model 2414)를 사용하여 측정하였다.

열적안정성을 분석하기 위해 Thermogravimetric Analysis (TGA, TA Model 2950)을 사용하여 질소 분위기하에서 승온 속도를 10 °C/min으로 하여 상온에서 600 °C까지 측정하였다. 또한 유리전이온도를 측정하기 위해 Differential Scanning Calorimetry (DSC, TA Model Q10)을 사용하여 질소 분위기하에 승온 속도를 10 °C/min으로 고정하여 측정하였다.

중합 후의 montmorillonite 층 사이로의 PMMA 고분자의 층간 삽입 또는 montmorillonite 층의 완전 박리는 광각 X-선 회절 분석 (Philips X'PERT-APD)를 사용하여 2θ 각을 1.2°에서 10.0°까지 scan speed는 1.2°/min로 분석하였다.

중합 후 clay 층 사이로 intercalation 되지 않은 PMMA를 분리하기 위해 톨루엔을 용매로 12시간 동안 soxhlet 추출하였다. 추출 후 티블 안에 남아 있는 잔류물은 PMMA/Clay particles 이고, 톨루엔에 의해 추출된 PMMA는 Clay와 결합하지 못한 순수한 PMMA로서 이는 회수하여 GPC로 분자량을 측정하였다. 티블 안에 남아있는 PMMA/Clay particles는 3일 동안 vacuum oven으로 particles 사이의 톨루엔을 완전 제거 후 정량분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양이온형 AIBA/DTMAC System

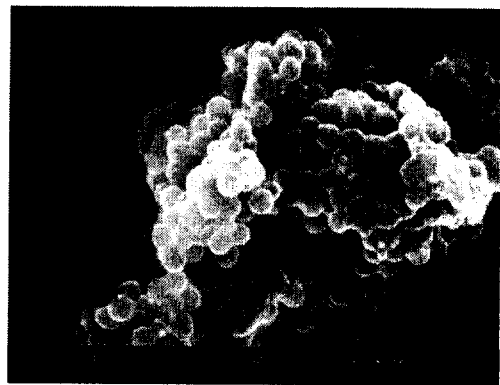
본 연구에서는 Brittain 등이 현탁중합에 적용한 AIBA/DTMAC system을 적용하였다[12,13]. 즉, 양이온형 유화제 DTMAC와 양이온형 반응개시제 AIBA를 사용하였다. 이들 system은 Na⁺ 이온을 갖는 MMT 층에 DTMAC의 암모늄 양이온이 치환됨으로써 친수성인 MMT를 소수화 시킴과 동시에 MMT 층간의 간격을 확

장시켜서 MMA 및 PMMA가 MMT 층 사이로 침투를 용이하게 한다. 또한 반응 개시제인 양이온형 AIBA는 MMA 단량체의 중합반응 site를 MMT 층 사이로 유도하여 이들의 나노컴포지트 형성을 용이하게 할 것으로 기대된다.

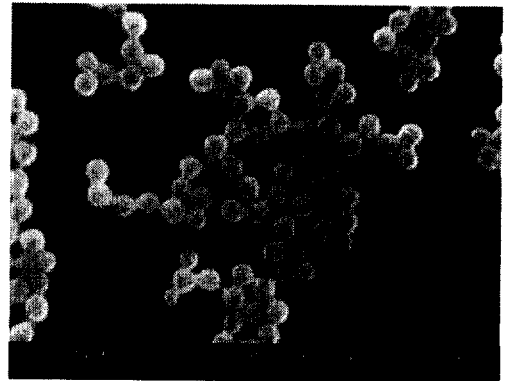
본 실험에서는 MMT 층간 간격의 확장을 유도하기 위하여 시약의 투입순서도 일반적인 유화중합과는 달리 유화제인 DTMAC와 개시제인 AIBA를 먼저 증류수에 분산시킨 후 단량체인 MMA를 최종적으로 투입하는 방식을 선택하였다. 실험 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 중합 전 MMT가 미리 분산된 수용액에 투입된 유화제는 많은 양이 MMT 층간으로 흡수되어 전체 유화제의 콜로이드 안정성을 저하를 유도하여 입자끼리의 응집현상 등으로 인해 안정된 입자를 얻을 수 없었다. 따라서 이를 보완하기 위하여 중합시작 후 추가의 유화제를 반회분식으로 투입한 결과 최종적으로 안정된 콜로이드 입자를 얻을 수 있었다. 그 결과 Fig. 1 및 Fig. 2에서 보는 바와 같이 최종 전환율 99.1%, 비교적 단분산의 수평균 입자 크기 275 nm, 중량평균 분자량(Mw) 172,000인 PMMA/Clay 나노 컴포지트 입자를 얻을 수 있었다. 이 입자는 Fig. 1의 SEM 관찰 결과 확인할 수 있었다. 이는 유화중합 중에 반회분식으로 연속 투입된 유화제가 수상에서의 heterogeneous nucleation 메커니즘에 의해 새로운 PMMA 입자를 생성시키지 않고, 반응초기에 생성된 입자표면으로 흡착된 결과로 이해할 수 있다. 이러한 원인은 양이온성의 유화제가 반응초기에 생성된 기존 입자에 포함된 MMT 층 표면의 음이온성으로 인해 기존 입자로의 흡착을 유도한 때문으로 생각된다.

중합된 PMMA/Clay 입자에서 MMT 층 사이의 PMMA의 층간 삽입 확인을 위한 WAXD 분석 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 속슬렛 추출 전 후의 샘플 모두 MMT 층간의 거리가 확대된 것을 확인할 수 있었다. 이는 MMT 결정의 층 사이로 PMMA가 MMT 층간으로 성공적으로 삽입(intercalation)된 것을 의미한다. 본 연구에서 사용한 clay 인 Cloisite Na⁺의 경우 WAXD의 광각 X-선 회절이 2 θ 가 7.8°에서 결정의 (001)면의 피크인 d_{001} 을 확인할 수 있었다. 실험결과 속슬렛 추출 전 후 모두 층간거리가 확대된 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. Bragg's law에 의해 층간 거리를 계산한 결과 MMT 자체의 층간 거리가 11.7Å(2 θ =7.8°), 중

합 후 시료의 MMT 층간 거리는 48.5Å(2 θ =1.8°), 15.2Å(2 θ =5.8°)로 확대되었고, 이를 톨루엔으로 속슬렛 추출 후의 MMT 층간 거리는 36.3Å(2 θ =2.4°), 14.5Å(2 θ =6.1°)로 추출 전 보다는 층간거리가 다소 줄었지만, 원래 MMT 결정의 층간거리 보다는 확대되었음을 알 수 있었다. 이는 본 실험에서 의도한 PMMA가 MMT 층 사이로 일부 침투된 전형적인 intercalated 구조임을 보여주는 결과이다. 추출 전에 비해 속슬렛 추출후의 시료의 층간 거리가 다소 줄어



(a)



(b)

Fig. 1. SEM microphotographs of polymer particles prepared by emulsion polymerization of PMMA/Clay using AIBA/DTMAC system : (a) basic recipe (batch type emulsifier addition), (b) modified recipe (additional 7.58 mM semi-batch type emulsifier addition).

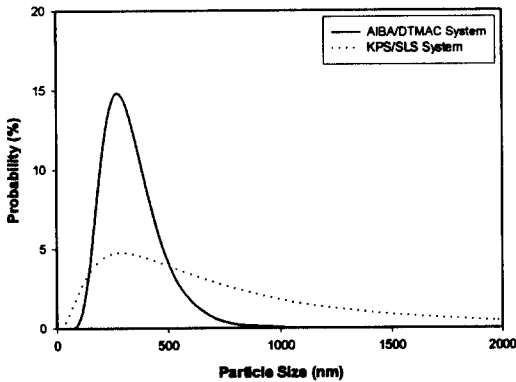


Fig. 2. Particle size distribution of nanocomposite polymer particles prepared by emulsion polymerization of PMMA/Clay.

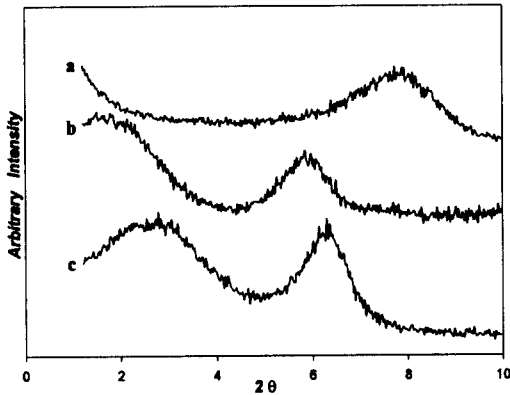


Fig. 3. Wide angle x-ray diffraction scan of PMMA/Clay nanocomposite prepared by emulsion polymerization using AIBA/DTMAC system : (a) Na⁺ MMT, (b) before soxhlet extraction, (c) after soxhlet extraction.

든 것은 MMT 층 사이에 존재하던 PMMA 올리고머 또는 MMT에 강한 interaction을 하지 않는 일부 PMMA가 MMT층 외부로 빠져 나온 결과, 이로 인해 MMT 층간의 거리가 추출 전에 비해 좁아졌기 때문인 것으로 이해할 수 있다.

속슬렛 추출 후 추출 용액에 존재하는 물질은 FTIR 및 GPC 분석 결과에서도 볼 수 있듯이 주성분이 PMMA인 것으로도 확인되었다. 한편 추출 잔류 후 시료의 TGA 분석 결과 MMT 층

과의 강한 interaction으로 추출되지 않고, MMT 층 사이에 존재하는 PMMA의 양이 66.0 wt.%, MMT의 양이 34.0 wt.% 임을 확인할 수 있었다.

3.2. 음이온형 KPS/SLS System

양이온형 system과 비교 실험을 위해 사용한 음이온형 KPS/SLS system의 경우 개시제로 KPS와 유화제로 SLS를 사용하였다. 양이온형 인 경우와 동일한 몰비인 Table. 2의 표준치방으로 중합한 결과 전환율이 98.6%로 나타났고, 수평균 입자 크기 292nm인 넓은 입자크기 분포를 갖는 다분산 입자를 얻을 수 있었다. 또한 중합된 PMMA의 중량평균 분자량(Mw)은 278,000인 입자를 얻을 수 있었다. 이 결과는 양이온 system과 비교시 입자크기 분포가 매우 넓은 고분자량의 PMMA가 얻어진 것을 보여준다. 이는 유화중합 중에 반회분식으로 연속 투입된 유화제가 수상에서의 heterogeneous nucleation 메카니즘에 의해 새로운 입자를 생성시킨 결과로 이해할 수 있다. 이러한 원인은 음이온형 유화제가 반응초기에 생성된 기존 입자에 포함된 MMT 층 표면의 음이온성으로 인해 기존 입자로의 흡착을 지연시킨 결과로 생각된다.

음이온형의 WAXD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. MMT인 Closite Na⁺의 고유의 피크인 7.8°의 d₀₀₁이 속슬렛 추출 전 시료의 경우에는 완전히 사라진 것을 확인할 수 있는데, 이는 KPS/SLS system인 경우 clay층들이 완전 박리된(exfoliated) 구조를 갖는 것을 의미한다. 이러한 결과는 Choi[14] 및 Lee[11] 등이 본 연구에서 적용한 유사한 system에서 얻은 층간 삽입 구조(intercalated)와는 대별되는 결과로, 이는 본 실험에서는 기존의 clay 함량보다는 월등히 많은 clay 함량 30 wt.%를 사용한 점과 유화중합 반응 도중에 semi-batch 형으로 유화제를 연속 투입한 점 등 중합 조건이 달라진 것에 기인한 결과로 생각된다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 추출 후 시료의 WAXD 결과에서는 2θ가 2° 부근과 5° 부근에서 미약한 피크가 관찰되는데, 이는 PMMA의 추출에 의해 완전 박리된 clay의 층간 구조가 intercalated 구조로 미미하지만 일부가 회복된 결과로 볼 수 있다.

또한 속슬렛 추출 후 추출 용액에 존재하는 물질은 FTIR 및 GPC 분석 결과에서도 볼 수

있듯이 주성분이 PMMA인 것으로도 확인되었다. 한편 추출 잔류 후 시료의 TGA 분석 결과 MMT 층과의 강한 상호작용으로 추출되지 않고 존재하는 PMMA의 중량이 51.1 wt.%, MMT의 중량이 48.9 wt.% 임을 확인할 수 있었다. 이는 PMMA/Clay 유화중합에 있어서 음이온형인 경우가 양이온형인 경우에 비해 PMMA와 clay의 interaction이 더 큰 것을 의미하는 것으로, 이러한 결과는 앞서의 WAXD의 결과와 일관된 경향성을 보여준다.

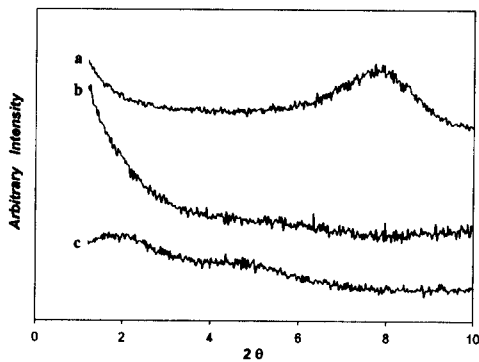


Fig. 4. Wide angle x-ray diffraction scan of PMMA/Clay nanocomposite prepared by emulsion polymerization using KPS/SLS system : (a) Na⁺ MMT, (b) before soxhlet extraction, (c) after soxhlet extraction.

3.3. 양이온형과 음이온형의 열분석

속슬렛 추출 전 TGA를 이용한 열분해 거동을 조사한 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 일반 PMMA에 비해 PMMA/Clay 나노 복합소재의 열분해 온도가 뚜렷이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 양이온형의 유화중합으로 제조한 나노 복합소재의 주된 열분해 온도는 373 °C로, 음이온형의 유화중합으로 제조한 시료의 359 °C보다 약 14 °C 정도 더 높음을 확인할 수 있었다. 이는 양이온형 유화중합인 경우 음이온성을 띠는 MMT 층 표면과 이 MMT 층 사이에 삽입된 양이온성의 PMMA와의 강한 상호작용으로 인해 PMMA의 열분해 온도가 향상된 결과로 판단된다. 또한 양이온형 유화중합 시료의 경우 약 200 °C 근처에서는 부분적인 열분해 거동을 보여주는데, 이는 MMT 층 사이를 변성시키기 위해 미리 투입한 유화제인 DTMAC의 분

해에 의한 결과임을 유화제인 DTMAC 자체의 TGA 분석을 통해서 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 6은 속슬렛 추출 후의 열분해 거동을 보여주는데, 양이온형 유화중합시료의 열분해 온도는 393 °C, 음이온형 유화중합시료는 342 °C로 양이온형이 음이온형 시료에 비해 열분해 온도가 50 °C 이상 높은 것을 확인할 수 있었다. 특히 양이온형 시료의 경우는 추출 전에 비해 20 °C 이상의 열분해 온도 상승을 보여주는데, 이는 추출 후의 시료에는 MMT 층간에 삽입된 PMMA 만이 존재하며, 이는 MMT 층 사이에 삽입된 양이온성의 PMMA와의 강한 상호작용으로 인해 열분해 온도가 향상된다는 위의 해석을 뒷받침한다.

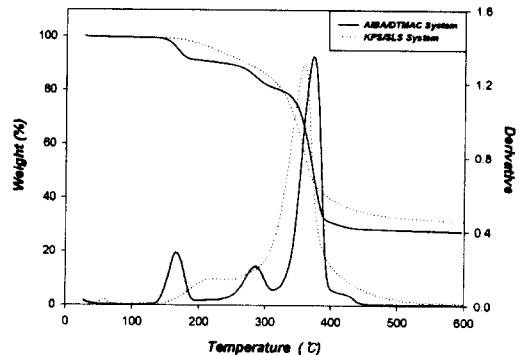


Fig. 5. Thermogravimetric thermographs of PMMA/Clay nanocomposite prepared by emulsion polymerization using AIBA/DTMAC system and KPS/SLS system (before soxhlet extraction).

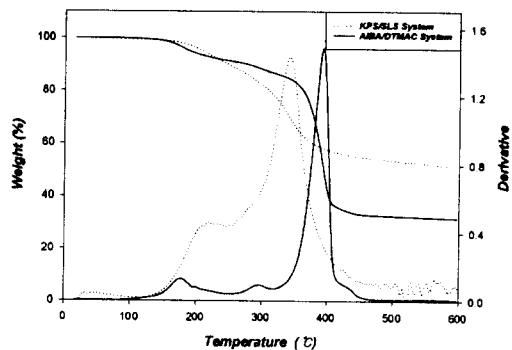


Fig. 6. Thermogravimetric thermographs of PMMA/Clay nanocomposite prepared by emulsion polymerization using AIBA/DTMAC system and KPS/SLS system (after soxhlet extraction).

이러한 현상은 DSC를 이용한 유리전이온도 (Tg)의 측정 결과로써도 예측이 가능하였다. 즉, Fig. 7에서 확인할 수 있는 바와 같이 속슬렛 추출 후의 양이온형 시료의 유리전이온도는 128.5 °C로 음이온형 시료의 유리전이온도 122.0 °C보다 약 6 °C 이상 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 8에 도식적으로 나타낸 바와 같이 층간삽입 구조가 완전박리 구조에 비해 PMMA의 사슬 움직임에 더 큰 제약을 주게 되고, 이로 인해 유리전이온도가 높아질 수 있음을 보여준다.

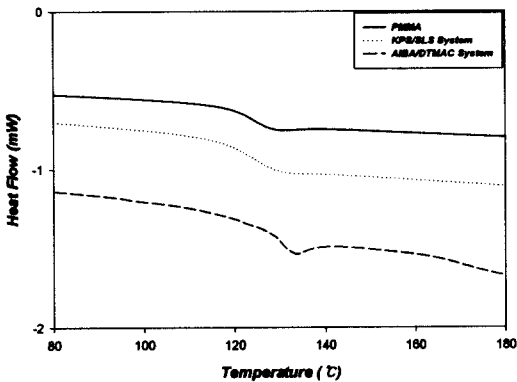


Fig. 7. DSC data of PMMA/Clay nanocomposite prepared by emulsion polymerization using AIBA/DTMAC system and KPS/SLS system (after soxhlet extraction).

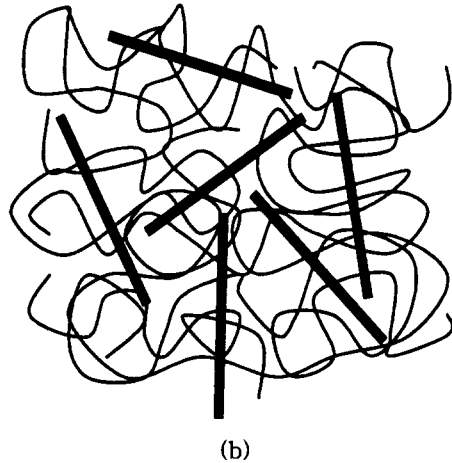
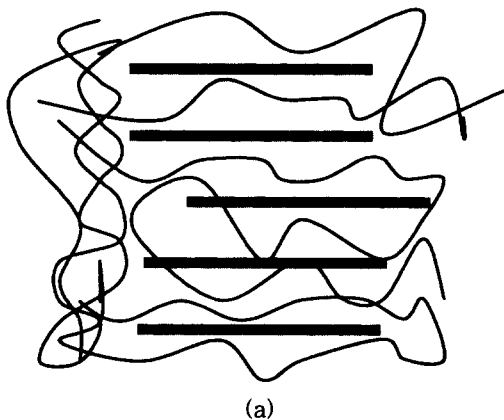


Fig. 8. Schematic representation of PMMA/Clay nanocomposite structure prepared by emulsion polymerization using AIBA/DTMAC system and KPS/SLS system: (a) AIBA/DTMAC system, (b) KPS/SLS system.

4. 결론

본 연구에서 불균일계 유화중합을 이용한 PMMA/Clay 나노컴포지트 입자의 유화중합에서 양이온형 개시제와 유화제를 사용한 AIBA/DTMAC system과 음이온형 개시제와 유화제인 KPS/SLS system에 의하여 Clay의 함량비가 PMMA 중량 기준 30%인 나노컴포지트를 제조할 수 있었다. 본 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 유화중합 결과 양이온형의 유화중합시료는 평균 입자크기가 약 275 nm인 단분산의 입자였고, 음이온형의 시료는 평균 입자크기가 약 292 nm인 매우 넓은 입자크기 분포를 갖는 입자를 제조할 수 있었다. 이는 유화중합시 콜로이드의 안정성을 유지하기 위해 반희분식으로 추가 투입한 유화제의 영향으로 이해할 수 있었다.
2. 동일한 몰비의 유화제 및 개시제를 사용한 결과 양이온형으로 중합한 나노컴포지트의 PMMA의 중량평균 분자량은 172,000 이었고, 음이온형으로 중합한 PMMA의 중량평

균 분자량은 278,000 이었다.

3. WAXD를 이용한 PMMA/Clay 나노컴포지트의 구조 확인 결과 양이온형인 AIBA/DTMAC system에서는 MMT의 층간삽입 구조를 확인할 수 있었다. 반면 음이온형인 KPS/SLS system의 나노컴포지트에서는 MMT의 완전박리 구조를 확인할 수 있었다.
4. PMMA/Clay 나노컴포지트의 경우 PMMA에 비해 월등히 높은 열분해 온도 및 유리전이 온도를 보여주었다. 또한 양이온형인 AIBA/DTMAC system으로 중합한 시료의 열적특성이 음이온형인 KPS/SLS system으로 중합한 시료에 비해 더 우수한 열적 특성을 보였는데, 이는 양이온형으로 중합되어 층간삽입되어 있는 상태의 PMMA가 MMT 층과의 더 큰 상호작용을 갖는 것을 의미한다.

참고문헌

1. E. P. Giannelis, *Advanced Materials*, **8**, 29 (1996).
2. M. Zanetti, G. Camino, and P. Reichert, *Macromol. Rapid. Commun.*, **22**, 176 (2001).
3. M. W. Noh and D. C. Lee, *Polymer Bulletin*, **42**, 619 (1999).
4. Y. Kojima, A. usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym.Sci., Part A : Polym. Chem.*, **31**, 1755 (1993).
5. A. Usuki, Y. Kojima, A. Koiwai, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119 (1995).
6. Okada and A. Usuki, *Materials Science and Engineering : C3*, 109 (1995).
7. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, "Polymer-clay Nanocomposites" Wiley, Australia (2000).
8. L. F. Nazar, Z. Zhang, and D. Zinkweg, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6239 (1992).
9. K. Norrish, *Discuss. Faraday Soc.*, **18**, 120 (1954).
10. Y. Fukushima, *Clay and Clay Minerals*, **32**, 320 (1984).
11. D. C. Lee and L. W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
12. X. Huang and W. J. Brittain, *Macromolecules*, **34**, 3255 (2001).
13. X. Huang and W. J. Brittain, *Polymer Preprints*, **41(1)**, 521 (2000).
14. Y. S. Choi, M. H. Choi, K. H. Wang, S. O. Kim, Y. K. Kim, and I. J. Chung, *Macromolecules*, **34**, 8978 (2001).