

단량체 주형 기법에 의하여 제조한 나일론/클레이 나노복합체의 특성에 관한 연구

정대원[†] · 김필영

수원대학교 공과대학 신소재공학과
(2005년 1월 13일 접수, 2005년 6월 21일 채택)

Study on the Characteristics of Nylon/Clay Nanocomposite Prepared by Monomer Casting Method

Dae-won Chung[†] and Pil Young Kim

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 400-600, Korea
(Received January 13, 2005; accepted June 21, 2005)

다양한 클레이의 존재 하에서 단량체 주형 기법에 의해서 ϵ -캡로락탐(CL)을 음이온 중합시킴으로써 나일론/클레이 나노 복합체를 합성하였다. 각각의 클레이가 종합 반응에 미치는 영향에 관하여 연구하였으며, 종합과정에서의 클레이의 박리 상태 변화를 X선 회절분석에 의해서 분석하였다. 세 종류의 유기화 클레이를 CL 대비 2 wt% 사용한 경우에는 캐스팅 후의 급격한 점도 상승에 의해서 종합이 원활하게 진행되지 않았으며, 유기화 클레이 함량이 1 wt%인 복합체에서는 기계적 물성 및 열적 특성에서 현저한 변화는 관찰되지 않았다. 반면에, 천연 클레이의 경우에는 5 wt%까지 종합이 가능하였으며, 생성된 복합체에서는 인장강도 및 신율이 저하되는 것으로 나타났으나, 열변형 온도는 현저하게 향상되었다.

In the presence of various clays, nylon/clay nanocomposites were synthesized by anionic polymerization of ϵ -caprolactam (CL) via monomer casting method. The effect of each clay on polymerization reaction was investigated and the change in gallery structure of clays during polymerization was analyzed by X-ray diffraction. When the three kinds of organo-clays were used in the amount of 2 wt% of CL, polymerizations were not successful due to an increase in viscosity during polymerization. Significant changes were not observed in the mechanical and thermal properties of the composites containing organo-clays with 1 wt%. On the other hand, composites containing natural clay up to 5 wt% were successfully prepared, and the composite with 5 wt% showed a decrease in tensile strength and elongation, and remarkable improvement in thermal properties.

Keywords: nylon, clay, nanocomposite, ϵ -caprolactam, monomer casting

1. 서 론

나노기술(Nanotechnology, NT)은 기본적으로 작은 물체들을 연구하고 다른 분야로서, 대체적인 개념은 생물학에서 시작되었지만 물리학, 화학, 기계공학적 원리들이 연계되어 다양한 형태로 발전되고 있다. NT와 관련한 다양한 분야 중에서도, 실리케이트 층상 구조의 점토광물(clay)을 나노미터(1/10억m) 수준의 시트 상의 기본 단위로 박리(exfoliation)시켜 고분자 매트릭스 내에 균일 분산시킨 신규 복합재료는 소량의 클레이만 첨가하여도 범용성 고분자의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준까지 끌어올릴 수 있다는 점에서 주목을 받고 있다. 이 분야에서의 선구적인 연구는 일본의 Toyota에 의해 개발된 나일론 6로서, 나일론 나노복합체는 충격강도를 제외한 인장강도, 굴곡강도, 탄성률, 내열성, 치수 안정성, 기체 투과성 등 모든 물성에서 본래의 나일론보다 현저하게 우수한 것으로 나타났다

[1-3]. 이후, 폴리스타이렌[4], 폴리에틸렌텔레프탈레이트[5], 폴리메틸 메타크릴레이트[6], 폴리프로필렌[7,8], 애폴시 수지[9] 및 실리콘[10,11] 등과 같이 다양한 고분자 수지로의 적용이 본격적으로 연구되었으며, 또한 나일론 6의 나노 복합체를 좀 더 용이한 방법에 의해서 제조하고자 하는 연구도 활발하게 진행되어 오고 있다.

일반적으로 나일론 6라고 통칭되는 물질들은, 그의 화학적 구조는 동일하더라도 공업적으로는 다양한 방법으로 제조되고 있다. 그 중에서도 결정화도 및 분자량이 가장 높은 나일론 6의 제조 방법은 단량체인 ϵ -카프로락탐(ϵ -caprolactam, CL)을 용융상태에서 음이온중합으로 피상중합시키는 방법으로 이를 공업적으로는 단량체 주형 나일론(monomer casting nylon, MC 나일론)이라고 부르며, 개시제 또는 활성제의 함량 변화에 따른 중합물의 분자량 또는 물성 변화에 관해서는 상세하게 연구되어져 있다[12,13]. MC 나일론은 일반적인 성형용 나일론과 비교하였을 때 분자량 및 결정화도가 매우 높으며 인장강도, 내마모성 등이 우수하여 기어, 베어링, 톤, 부싱 등의 다양한 기계요소

† 주 저자(e-mail: dwchung@suwon.ac.kr)

의 절삭 가공용 플라스틱 소재로 각광을 받고 있으나, 단량체 주형 기법상 첨가제를 단량체와 함께 첨가하여 음이온 중합반응을 수행하여야 된다는 문제점 때문에 응용분야에 한계가 있었다. 그러나 최근에 윤활제를 함침한 나일론을 합성함으로써 마찰 특성을 현저하게 향상 시킨 나일론[14,15] 및 인조 그레파이트를 첨가제로 사용하여 제전기능을 갖는 나일론[16,17]을 단량체 주형 기법에 의해 합성하는데 성공함으로써 그 응용 분야의 확산이 크게 기대되고 있다. 본 연구에서는 유기화제로 개질된 클레이를 사용하여 단량체 주형 기법에 의해서 나일론/클레이 나노 복합체를 합성하였다. 단량체 주형 시에 존재하는 반응성이 높은 개시제, 촉매 등과 클레이에 이온적으로 결합되어 있는 유기화제와의 부반응에 대해서 검토하였으며, 제조한 복합체의 화학적 특성, 기계적 물성 및 열적 특성을 분석하여 순수한 MC 나일론과 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

CL은 BASF사의 AP grade를 P_2O_5 하에서 진공 건조하여 사용하였으며, 나트륨 및 툴루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate, TDI) 등은 시약용을 정제 없이 사용하였다. 클레이는 Southern Clay Products사의 CloisiteTM series를 사용하였으며, 구체적으로는 천연 클레이 상태인 Na^+ 및 유기화제로 수식된 15A, 20A 및 93A 등을 사용하였다. 20A는 Na^+ 를 bis(hydrogenated tallow) dimethyl ammonium chloride (2HT)로 이온교환한 물질이며, 15A는 20A와 동일하나 2HT를 과량으로 사용하여 약 10 wt%의 2HT가 유리된 상태로 포함되어 있는 유기화 클레이이며, 93A는 Na^+ 를 bis(hydrogenated tallow) methyl ammonium chloride로 이온교환한 유기화 클레이이다.

주형 몰드는 용융상태의 CL이 캐스팅되는 내부($250 \times 850 \times 2200$ mm)를 테프론으로 코팅하고 그 외부를 알루미늄 가열블록(heating block)이 둘러싸고 있으며, 이 부분이 제어장치로 연결되어 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 제작하였다.

복합체의 밀도는 Satorius사의 LA 230S를, 표면 경도는 Rockwell Hardness Tester (대영테크, DTR-200)를, X-선회절분석(X-ray diffraction, XRD)은 Rigaku사의 D/MAX 2C (Ni -filtered $CuK\alpha$ radiation, 1.54 Å)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 나일론/클레이 복합체의 합성

나일론 6의 단량체인 CL은 흡습성이 매우 강하고 또한 수분은 사슬의 성장을 종결시키므로 원활한 중합을 위하여 반응에 앞서 단량체에 함유된 수분을 제거하였다. 단량체의 수분을 제거하기 위하여 CL을 600 g씩 A와 B 두 개의 1000 mL 삼각플라스크에 각각 담아 용융시키고 기계식 교반기(300 rpm)를 이용하여 교반해주며 150 °C에서 1.5 h 동안 질소기류를 공급하면서 수분을 제거하였다. 이때 플라스크에 공급되는 질소 중에 포함되어 있는 수분을 제거하기 위하여 질소는 칼슘설페이트($CaSO_4$)로 충진된 건조관을 통하여 공급된다. 또한 이 과정에서 A 플라스크에 클레이(캐스팅 후의 함량이 CL 대비 1 wt%가 되도록 첨가)를 미리 넣어 CL에 의한 충간 삽입(intercalation)을 유발하였다.

CL의 건조과정이 끝나면 두 삼각플라스크의 온도를 120 °C로 조절하고, 이중 A 플라스크에 TDI (CL 대비 0.25 mol%)를 첨가하였다. TDI를 클레이가 첨가되어 있는 A 플라스크에 넣는 것은 차후 B 플라스크에 들어갈 나트륨의 강한 반응성으로 인하여 클레이와의 반응 및

중합에 영향을 줄 것이라 사료되었기 때문이다. TDI는 편의상 개시제로 청하지만 실제는 개시제의 전구물질이기 때문에 CL과 반응하여 실제 개시제의 형태(N-acyllactam)를 갖추도록 반응시키는 것이다. TDI 첨가로부터 40 min 후, 질소 분위기 하에서 120 °C로 유지되고 있던 B 플라스크에 나트륨(CL 대비 0.35 mol%)을 첨가하여 촉매인 Na-CL을 형성시켰다. 이 과정에서는 수소기체가 발생하며 이는 눈으로 관찰이 가능하다. 따라서, 수소기체의 발생이 끝나면 촉매생성 과정이 종결된 것으로 판단하고, A와 B를 혼합하여 160 °C로 유지되어 있는 몰드에 캐스팅함으로써 중합 반응이 시작된다. 분석을 위하여 캐스팅 전후에 소량의 샘플을 채취하였다. 중합반응이 진행됨에 따라 반응물의 점도가 증가하고 점차로 탁해지는 것을 눈으로 관찰할 수가 있으며, 중합시작으로부터 1 h 후에 몰드의 온도를 낮춤으로써 반응을 종결하였다. 정상적으로 중합이 일어났을 때는 생성물이 고상으로 존재하나, 중합 반응이 일어나지 않은 경우에는 액상 또는 페이스트 상태로 존재한다[7,8,13].

2.3. 나일론 복합체의 올리고머 함량 측정

두께 1 mm 이하로 절삭 가공한 나일론의 시편을 80 °C에서 24 h 건조시킨 후, 메탄올을 사용하여 24 h 동안 Soxhlet 추출한 후, 남아있는 시편을 80 °C에서 진공 건조하여 무게를 측정함으로써 추출된 올리고머 함량을 측정하였으며, 이 값에서부터 전환율을 구하였다. 각각의 실험은 5회 실시하여 최대값과 최소값을 제외하고 평균값을 구하였다.

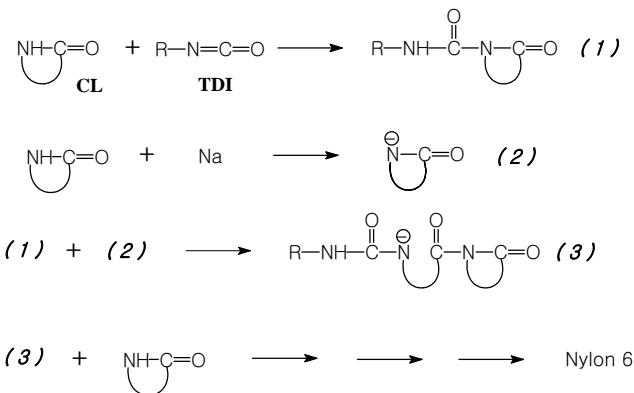
2.4. 나일론 복합체의 기계적 성질

단량체 주형 기법에 의해서 합성한 복합체의 상층부(공기와 접촉한 부분)를 제거한 후, 한국폴리펜코(주)에서 ASTM 규격에 맞추어 밀링 기로 절삭 가공하여 시편을 제작하였으며, 80 °C에서 24 h 건조시킨 후 측정 전까지는 건조기에 보관하였다. 인장강도는 만능시험기(Lloyd instruments, LR 50K)를 사용하여 실험하였다. 실험은 ASTM D-638에 의거하여 덤벨 형태의 시편을 사용하였으며, 각 시편의 폭은 12.9 mm, 두께는 3.25 mm, 크로스헤드 속도는 50 mm/min, 게이지 길이는 100 mm, 온도는 23 °C에서 실험하였다. 또한 충격강도는 ASTM D-256에 의거하여 노치드 아이조드 방법으로 실험하였다. 충격실험기기로는 TMI Co. (Model : 43-02, pendulum : 75 kg · cm)를 이용하여 23 °C에서 수행하였다. 각각의 실험은 최소 7회 이상 반복한 후 최대값과 최소값을 제외한 평균값을 도식화하였다. MP/3(3stage) (PAAR사 제조)를 사용한 열변형 온도(heat deflection temperature, HDT)의 측정은 ASTM D648의 방법에 따라서 1.8 MPa의 하중 하에서 실험하였으며, 5회 실시하여 최대값과 최소값을 제외한 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나일론 나노복합체의 합성

CL의 음이온 중합은 Scheme 1에 나타낸 것과 같은 반응 기구에 의해서 진행되는 것으로 알려져 있으며, 단량체 주형 기법에 의한 CL의 음이온 중합에서는 수분 또는 불순물 등에 의해 매우 예민하게 영향을 받는다. 특히, 본 반응의 특징은 단량체인 CL과 TDI를 반응시켜 생성되는 acyl-caprolactam (Scheme 1의 (1))이 개시제(chain initiator)로, CL과 나트륨이 반응한 sodium caprolactamate (Scheme 1의 (2))가 활성제로 작용하는 것이며, 두 물질을 별도로 제조하여 혼합한 후에 몰드에 캐스팅하는 것이 가장 적절한 방법으로 알려져 있다. 따라서,



Scheme 1. Mechanism of anionic polymerization of caprolactam.

첨가제가 개시제 또는 활성제와 부반응을 일으키지 않아야 할 뿐만 아니라 반응 혼합물이 적절한 점도를 유지해주지 않으면 중합반응이 원활하게 진행하지 않는 문제점이 있다. 본 연구에서는 반응성이 높은 나트륨과 유기화 클레이가 반응할 가능성을 없애기 위하여, CL과 TDI를 반응시켜 개시제를 제조하는 플라스크에 클레이를 첨가하는 방법을 적용하였다.

본 연구에서는 유기화제로 개질된 클레이를 사용할 경우에는 CL상에서 점도가 급상승하여 중합반응이 원활하게 수행되지 않았다. 즉, CL대비 5 wt%를 사용하였을 때, 중합이 된 것은 유기화제로 처리하지 않은 Na^+ 뿐이며, 20A 및 15A의 경우에는 2 wt% 이상 첨가하면 점도 상승 등의 요인으로 중합이 원활하게 진행되지 않았다. 또한, 93A의 경우에는 생성되는 복합체가 진홍색으로 색상이 변화하였으며, 첨가량에 비례하여 색상이 진해지는 경향을 나타냈다. 실제로, CL 대비 2 wt%의 93A를 120 °C에서 혼합한 후, 나트륨을 첨가하였을 때, 혼합물은 진홍색으로 변화하였으며, 혼합물의 XRD에서는 아무런 피이크도 관찰되지 않았다. 어떤 반응이 일어나는지 분석하는 것은 불가능하나, 93A를 제외한 클레이를 사용하여 동일한 실험을 하였을 때는, 특이한 변화가 나타나지 않은 점을 고려하면, 93A에만 존재하는 활성 수소(암모니움의 질소 분자에 직접 붙어 있는 수소)가 반응에 관여하는 것으로 사료된다. 따라서, 본 실험에서 사용한 모든 클레이에 있어서 공통적으로 중합이 원활하게 진행된 것은 1 wt% 첨가했을 때만 가능했다.

3.2. 클레이의 분산상태

Figure 1은 20A를 2 wt% 첨가하였을 때의 클레이의 결정 구조 변화를 XRD에 의해서 관찰한 결과를 나타내었다. 먼저, 클레이 자체(1)만은 $2\theta = 3.5$ 에서 피이크가 나타났으나, CL과 혼합되어 캐스팅하기 직전의 클레이(2)의 피이크는 $2\theta = 2.5$ 근처로 shift 하는 것을 알 수 있다. 이는 클레이의 충간에 CL이 삽입(intercalation)되어 충간간격이 벌어졌다는 것을 의미한다. 반면에 캐스팅에 의해 중합된 나일론/클레이 복합체의 XRD(3)에서는 피이크가 완전히 소멸되었으며, 이는 충간에 존재하던 CL이 중합함으로써 클레이가 완전하게 박리(exfoliation)된 것으로 판단된다. 그러나 앞 절에서 설명한 바와 같이, 2 wt% 이상의 20A가 첨가되었을 때는 급격한 점도 상승의 영향으로 중합이 원활하게 일어나지 않았다.

반면에 유기화제로 치환되지 않은 Na^+ 를 5 wt% 첨가한 경우의 XRD를 Figure 2에 나타내었다. 먼저, 클레이 자체(1)만은 $2\theta = 7.1$ 근처에서 피이크가 나타났으나, CL과 혼합되어 캐스팅하기 직전의 클레-

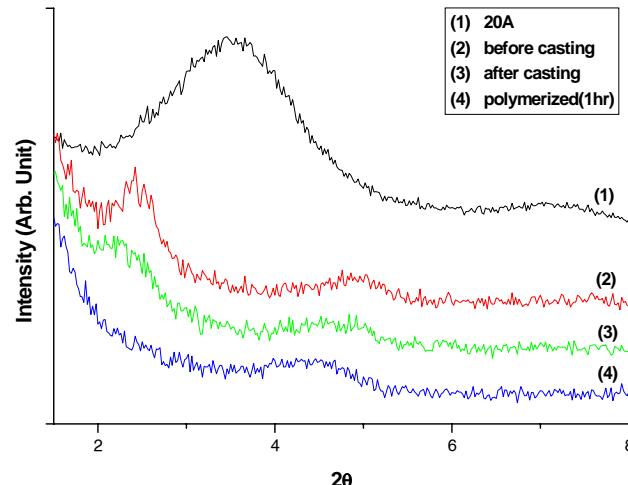
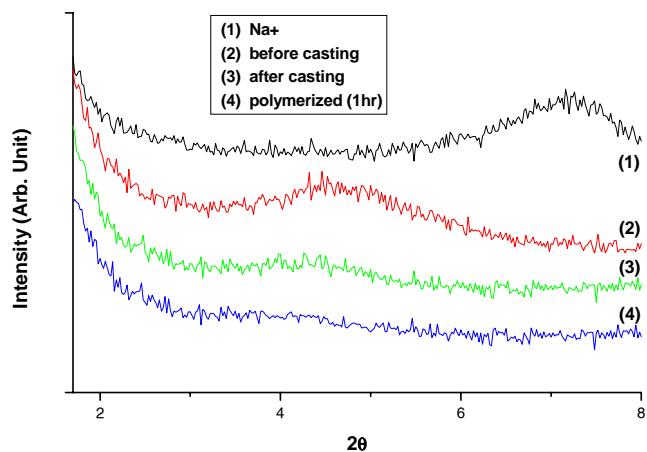


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (1) clay (20A) only, (2) clay in caprolactam before (2) and after (3) casting, and (4) after 1 h polymerization.

Figure 2. X-ray diffraction patterns of (1) clay (Na^+) only, (2) clay in caprolactam before (2) and after (3) casting, and (4) after 1 h polymerization.

이(2)의 피이크는 $2\theta = 4.5$ 근처로 shift 하는 것을 알 수 있다. 이는 클레이의 충간에 CL이 삽입되어 충간간격이 벌어졌다는 것을 의미한다. 반면에 캐스팅 직후(3) 및 중합이 완료된(4) 나일론/클레이 복합체의 XRD에서는 피이크가 완전히 소멸되었으며, 이는 충간에 존재하던 CL이 중합함으로써 클레이가 완전하게 박리된 것으로 판단된다.

3.3. 나일론 복합체의 화학적 특성

상기와 같이 중합한 나일론 복합체의 밀도 및 올리고머 함량을 측정한 결과를 Figure 3에 나타내었다.

먼저, 단량체 주형 기법에 의해서 제조된 나일론의 밀도는 1.156 g/cc로서 단량체 주형 기법에 의해서 제조된 제품(일반적인 상품명은 MC 나일론)의 밀도와 동일하며, 나일론6 (1.13 g/cc), 나일론66 (1.14 g/cc) 또는 나일론12 (1.01 g/cc)에 비하면 매우 높은 값을 나타낸다. 이는 단량체 주형 기법은 괴상중합이므로 생성물의 결정화도가 매우 높기 때문이다[12,18]. 반면에, Figure 3에 나타낸 바와 같이 유기화 클레이를 1% 포함하는 복합체의 밀도는 단량체 주형 기법에 의해서

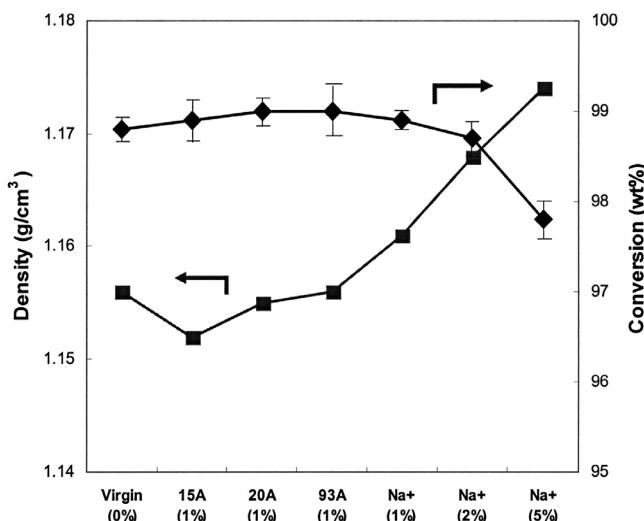


Figure 3. Density and conversion of nylon/clay nanocomposites.

제조된 나일론 그 자체와 거의 동일하게 나타났으나, Na^+ 의 경우에는 밀도가 약간 높아지는 것으로 나타났다. 순수한 무기물인 Na^+ 의 비중은 2.86로, 유기물질로 치환된 15A (1.66), 20A (1.77), 93A (1.88)보다 높기 때문인 것으로 해석된다. 동일한 이유로 Na^+ 를 2% 또는 5% 포함하는 복합체의 경우에는 밀도가 높아지는 것으로 사료된다.

캐스팅 기법에 의해서 나일론을 중합하는 방법은 괴상중합의 일종이므로 중합 반응의 전환율은 올리고며 함량을 측정하여 이로부터 계산하는 것이 일반적이다[12]. 이와 같은 방법에 의해서 계산한 전환율을 보면, 1%의 클레이가 첨가되었을 때에는 클레이의 종류에 관계없이 약 99% 정도(즉, 올리고며 함량이 약 1%)로, 클레이가 첨가되어 있지 않은 나일론(전환율 98.8%)과 동일하게 나타나 클레이에 의한 영향 없이 원활하게 중합이 진행된 것으로 판단된다. 반면에, Na^+ 를 5% 포함하는 복합체의 경우에는, 전환율이 97.8%로 저하되는 것을 알 수 있다. 이는 5%의 클레이 첨가에 의해서 중합 초기에 반응물의 점도가 상승되어 중합반응에 약간의 영향을 입히기 때문으로 사료된다. 즉, 단량체 주형 기법에 의해서 Na^+ 를 5% 포함하는 복합체를 합성하였을 때는 외관상으로는 원활하게 중합이 진행되는 것으로 보이나, 실제적으로는 올리고며가 순수한 나일론의 경우보다는 과량 포함되어 있는 것으로 나타났다.

3.4. 나일론 복합체의 기계적 물성

본 연구에서는 합성된 복합체의 인장강도, 신율, 표면경도, 아이조드 충격강도 및 HDT를 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 상기에 설명한 바와 같이 음이온 중합에 의해서 합성되는 MC 나

일론의 특성상, 첨가 가능한 클레이의 함량이 극히 제한적일 수밖에 없는 점은, 합성된 나일론/클레이 복합체의 물성에도 큰 영향을 입히는 것으로 나타났다. 즉, Table 1에 나타낸 바와 같이 클레이의 함량이 1%인 경우에는, 15A를 제외하면 클레이의 종류에 무관하게 복합체의 물성에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 CL의 음이온 중합은 원활하게 진행되었으나, 복합체의 물성에 영향을 입힐 만큼의 함량에는 도달하지 않았기 때문에 사료된다. 반면에, 15A가 1% 첨가된 경우에는 신율과 충격강도는 증가하나, 인장강도 및 경도는 현저하게 저하되는 것으로 나타났다. 15A는 천연 클레이(즉, Na^+)를 2HT로 이온교환한 물질이나, 계면활성제적인 특성을 지니는 2HT를 과량으로 사용하였기 때문에 약 10 wt%의 2HT가 유리된 상태로 포함되어 있는 유기화 클레이이므로 중합된 복합체에서 여분의 2HT가 마치 가소제처럼 작용을 했을 것으로 사료된다. 실제적으로, 15A를 첨가한 복합체의 물성적 특성은 캐스트 나일론에 가소제를 첨가하였을 때 나타나는 물성 변화와 동일한 경향을 나타낸다[18].

그러나 Na^+ 의 경우에는 인장강도, 신율 및 충격강도가 저하되는 경향을 보였으며 함량 증가에 따라서 그 경향도 더 큰 것으로 나타났다. 이는 유기화계로 처리되지 않은 상태의 순수한 무기물인 Na^+ 와 유기고분자인 나일론과의 계면 친화력이 충분하지 않아서 계면에 응력이 집중되기 때문으로 판단되며, 이 결과는 Na^+ 를 나일론 6와 용융 가공에 의해서 제조한 복합체에서 나타나는 경향과 동일하다. 반면에 표면경도는 특이한 경향을 나타내었다. 경도가 높은 무기물인 Na^+ 가 첨가될수록 표면경도가 증가하는 것이 일반적이며 본 연구에서도 Na^+ 가 1% 및 2% 첨가된 경우에는 함량에 따라 순수한 나일론에 비해 경도가 증가하는 것으로 나타났으나, 5%에서는 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Figure 3에 나타낸 바와 같이 5%의 경우에는 전환율이 낮게 나타났으며 이는 올리고며의 함량이 현저하게 증가한 것을 의미하므로, 이에 따라 매트릭스 자체의 표면경도가 저하되었기 때문으로 사료된다.

3.5. 나일론 복합체의 열적 특성

일반적으로 플라스틱의 열적 특성을 향상시키기 위한 가장 일반적인 방법은 실리카 또는 운모 등과 같은 무기물을 10~20% 정도 첨가해 주는 것이며, 열적 특성을 평가하는 방법은 다양하게 존재한다. 본 연구에서는 합성한 복합체들의 HDT를 측정하여 클레이가 첨가되지 않은 나일론과 비교하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 먼저, 본 연구에서 단량체 주형 기법에 의해서 합성한 나일론의 HDT는 96 °C로서, 일반적인 나일론 6의 65 °C에 비하면 매우 높은 것을 알 수 있다[19]. 반면에 클레이를 1 wt% 첨가한 경우에는 15A를 제외하고는 큰 변화가 없었다. 15A의 경우에는 전술한 바와 같이, 약 10 wt%의 2HT가 유리된 상태로 포함되어 있기 때문에 판단되며, 다른 유기화 클레이의 경우에는 첨가량이 1 wt%로 한정되어 있어서 특별한

Table 1. Mechanical Properties and HDT of Nylon/Clay Nanocomposites

Clay	none	15A	20A	93A	Na^+	
Content of clay (wt%)	0	1	1	1	2	5
Tensile strength (MPa)	90.1	78.6	83.2	85.7	87.3	86.2
Elongation at break (%)	15.5	22.3	16.6	15.9	11.0	10.0
Hardness (R-scale)	120.2	118.2	119.3	119.7	120.7	121.1
Izod impact strength (J/m)	39.7	48.0	40.9	42.1	38.2	38.5
HDT (°C)	96.1	80.2	95.2	96.9	97.1	102.3

변화가 일어나지 않은 것으로 사료된다. 반면에 Na^+ 를 2 wt%, 5 wt% 첨가한 경우에는 명확하게 HDT가 증가하는 것을 알 수 있으나, 5 wt%가 첨가된 경우에도 그 증가폭은 12 °C 정도로 열적 특성이 크게 향상되지는 않았다. 기본적으로 단량체 주형 기법에 의해서 합성한 나일론의 HDT가 96 °C로 매우 높다는 점 때문에 더 이상의 큰 폭의 증가는 기대하기 어렵다는 점과 함께 Na^+ 가 5 wt% 첨가된 경우에는 Figure 3에 나타낸 바와 같이 전환율이 97.8%로서 약 2.2% 정도의 올리고머를 포함하기 때문에 판단된다.

4. 결 론

이상과 같은 본 연구를 통하여 얻은 결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) 클레이의 존재 하에서 단량체 주형 기법에 의해서 CL을 음이온 중합시킴으로써 성공적으로 나일론/클레이 복합체를 합성하였으나, 유기화 클레이가 CL 대비 2 wt% 첨가된 경우에는 캐스팅 후의 급격한 점도 상승에 의해서 중합이 원활하게 진행되지 않았다.

(2) 천연 상태의 클레이(Na^+)를 5 wt% 또는 유기화 클레이를 1 wt% 첨가하여 중합한 복합체의 XRD 측정 결과, 중합시간에 따라 클레이의 충간 간격이 벌어지며 중합 후에는 완전히 박리되는 것을 알 수 있었다.

(3) 복합체의 물성 측정 결과, 계면활성제적 특성을 지니는 유기화제를 과량 포함하는 15A에서는 가소제가 첨가된 경우와 유사한 경향을 나타냈으나 15A를 제외한 유기화 클레이가 1 wt% 첨가된 경우에는 virgin 나일론과 비교하여 현저한 변화는 관찰되지 않았다. 이는 단량체 주형 기법의 특성상, 첨가될 수 있는 유기화 클레이의 함량이 극히 제한적일 수밖에 없다는 점에 기인하는 것으로 사료된다.

(4) Na^+ 를 5% 첨가한 복합체에서는 올리고머 함량이 증가한 사실과 클레이의 첨가에 의한 물성 변화가 상호 복합적으로 나타나서, 인장강도 및 신율은 저하되고 탄성률은 약간 증가하는 것으로 보인다. 그러나 열변형온도는 현저하게 증가되어 열적 특성이 개선된 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Clay Mineral.*, **23**, 27 (1988).
- K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
- A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
- M. W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, and D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1615 (1999).
- Y. C. Ke, C. F. Long, and Z. N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).
- D. C. Lee and L. W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
- M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
- N. Haswgawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
- P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1710 (1994).
- S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).
- S. J. Wang, C. F. Long, X. Y. Wang, Q. Li, and Z. N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1557 (1998).
- K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, and K. Tai, *Polym. J.*, **28**, 446 (1996).
- D.-W. Chung, Y.-T. Oh, and Y.-T. Park, *Polymer(Korea)*, **25**, 1 (2000).
- D.-W. Chung and S.-C. Kang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 726 (1998).
- S.-C. Kang and D.-W. Chung, *Wear*, **239**, 244 (2000).
- D.-W. Chung and C.-H. Kim, US patent 6,265,529 (2001).
- S.-C. Kang and D.-W. Chung, *Wear*, **254**, 103 (2003).
- M. I. Kohan, Nylon Plastics Handbook, Hanser Publisher, New York (1995).
- M. Zanetti, S. Lomakin, and G. Camino, *Macromol. Mater. Eng.*, **278**, 1 (2000).