Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 818 825 (2001)

폴리카보네이트와 몬모릴로나이트 나노복합체의 층간삽입

이양훈*、홍성권*、윤광수**、최일석**、이성구、이재흥、최길영†
*충남대학교 고분자공학과, **S-Oil 주식회사, 한국화학연구원 화학소재연구부
(2001년 4월 6일 접수)

Intercalation of Polycarbonate/Montmorillonite Nanocomposites

Yang-Hoon Lee*, Sung-Kwon Hong*, Kwang Soo Yoon, Ilseok Choi**, Sung-Goo Lee, Jae Heung Lee, and Kil-Yeong Choi†**

**Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National Univ., Taejon 305-764, Korea*
***S-Oil Co., Ltd.*
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejon 305-107, Korea
†e-mail : kychoi@krict.re.kr
(Received April 6, 2001)

요 약 : 폴리카보네이트 (PC)와 몬모릴로나이트 (montmorillonite, MMT)의 나노복합체를 용액 및 용융 혼합 방법으로 층간삽입시켜 제조하여 X-ray 실험으로 MMT의 층간간격 변화를 조사하였다. MMT로는 Na^+를 양이온으로 갖는 순수 MMT (MMT-Na)와 도데실암모늄 (MMT-DA) 및 dimethyl hydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium으로 개질된 MMT (MMT-25A)를 사용하였다. PC/MMT-25A와 PC/MMT-DA가 PC/ MMT-Na보다 층간거리의 증가폭이 컸으며, 혼합방법에 따라 최대 37 Å까지 층간간격이 증가하였다. 또, PC의 분자량이 작을수록, 혼합시간이 증가할수록 삽입이 잘 일어났다. 열중량분석법 (TGA)으로 측정한 열안정성은 PC/MMT-25A가 PC/MMT-Na와 순수한 PC보다 우수함을 나타내었다.

ABSTRACT : Polycarbonate(PC)/montmorillonite (MMT) nanocomposites were prepared by solution and melt mixing methods. A d-spacing of the nanocomposites was measured by an X-ray diffractometer. Neat montmorillonite (MMT-Na) and MMTs modified by dodecyl ammonium (MMT-DA) or dimethyl hydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium (MMT-25A) were used. The d-spacing value of PC/MMT-25A and PC/MMT-DA was higher than that of PC/MMT-Na. The d-spacing increased from around 12 to 37 Å depending on the mixing method. PC was more readily introduced to the gallery of MMT as the molecular weight of PC reduced and the mixing time increased. PC/MMT-25A showed higher thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA) than PC/MMT-DA and PC/MMT-Na.

Keywords : *nanocomposite, polycarbonate, montmorillonite, intercalation, thermal stability.*

서 론

고분자/클레이(clay) 나노복합체는 유기물인 고분자 기지재에 무기물인 클레이가 미세하게 분산되어 있기 때문에 고분자의 기계적 강도와[1] 강성, 가스 및 액체 차단성, 난연성,[2] 내마모성 및 내열성 등의 향상뿐 아니라 일반적으로 고분자에 충전제 첨가 시에 나타나는 충격강도, 인성, 투명도의 저하와 고점도화[3] 등의 문제점을 개선할 수 있는 장점을 갖고 있어 구조재, 코팅재 등의 분야에서 매우 유망한 신소재로 전망되고 있다.

고분자/클레이 나노복합체에 관한 연구는 세계적으로도 초기단계로서 나일론 6을[4,5] 기지재로 사용한 제품들이 일부 상업화되어 있으며, 학계 및 산업계의 연구로 많은 논문과 특허의 발표와 함께 나노복합체에 대한 관심도는 점차 증대하고 있다. 연구 초기에는 나일론 나노복합체와 같이 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)같은 층상 무기물의 층간에 저분자량인 단량체를 일부 삽입시킨 후 단량체를 중합시키는 방법이 많이 연구되었으나, 최근에는 열경화성고분자,[6] 열가소성 고분자와 고무 등에 이르기까지 연구영역이 확대되고 있다. 고분자 나노복합체 제조에 널리 사용되는 MMT는 친수성이 크므로 고분자 기지재와 친화성이 작기 때문에 친화성을 높이고 층상분리가 잘 되도록 MMT가 갖고 있는 Na^+를 친유성기로 치환시키는 개질 과정을 거친 후 단량체 또는 고분자와 혼합하여 나노복합체를 제조하고 있다. 고분자/클레이 나노복합체를 제조하는 방법에는 단량체를 먼저 삽입시킨 후 중합하는 방법과[7,8] 고분자를 직접 삽입하는 방법이[9] 있다. 고분자를 직접 삽입시키는 방법은 다시 고분자용액 상태에서 클레이와 혼합하여 삽입시키는 방법, 고분자 용융체와 클레이를 혼합하여 제조하는 방법과 고분자와 클레이를 상온에서 혼합한 후 고압으로 펠렛화하여 유리전이온도(T_g) 이상에서 열처리에 의해 삽입시키는 방법[10,11] 등이 있다. 그러나, 점도가 낮은 단량체를 삽입시키는 방법과 용액삽입법과는 달리 용융삽입법은 고점도에서 고분자량의 고분자를 MMT 층간에 삽입시켜야 하므로 층간삽입이 어려운 단점을 갖고 있다. 지금까지 나노복합체 연구에 사용된 수지로는 poly(ethylene oxide), polypropylene, polysiloxane, polystyrene, polycaprolactone, poly(methyl methacrylate), polyphosphazene, polyimide 등이 있다.[12-20]

PC는 무정형의 열가소성 엔지니어링 플라스틱으로서 내충격성, 내열특성이 우수하고 투명성이 뛰어날 뿐만 아니라 치수 안정성, 내후성 및 자기소화성 등의 물성을 고루 갖추고 있어 자동차헤드 램프, 범퍼, 내장품 및 컴퓨터, 사무용 기기, 건축자재, 투명쉬트, 우유병 등의 용도로 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 용융점도가 매우 높은 열가소성 수지인 PC와 층상물질인 MMT의 나노복합체 제조 시 삽입거동을 알아보기 위하여 용액 및 용융상태를 이용한 혼합방법, 혼합시간, PC의 분자량이 층간삽입에 미치는 영향을 X-ray 실험을 통하여 조사하였으며, 제조된 나노복합체의 열안정성을 열중량분석법 (TGA)로 분석하였다.

실 험

재 료. PC/MMT 나노복합체의 기지재로 분자량이 다른 PC를 사용하였다. 저분자량의 PC는 비스페놀 A(bisphenol A, BPA)와 디페닐카보네이트(diphenylcarbonate, DPC)를 원료로 사용하여 용융중합으로 점도평균 분자량이 5000, 12000 g/mole인 것을 실험실에서 합성하였다. 분자량이 큰 PC는 미국 GE사의 PC(상품명 Lexan 121, 점도평균 분자량 23000 g/mole)를 사용하였다. 점도평균분자량을 구하는 식은 다음과 같다.[21]

$$[\eta] = K(M_v)^a$$

여기서 $K=1.2\times10^{-4}$, a=0.82 (Chloroform 용액, 25℃), [η]는 고유점성도이다.

무기소재인 MMT로는 미국 Southern Clay Product사의 Cloisite-25A(dimethyl hydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium으로 개질된 MMT, 이하 MMT-25A로 표기)와 Cloisite-Na(순수 MMT, 이하 MMT-Na로 표기)를 사용하였다. MMT-25A의 이온교환용량은 95 meq/100 g이고, MMT-Na의 이온교환용량은 100 meq/100 g이다. Table 1에 실험에 사용된 두 MMT의 특성을 나타내었다.

MMT-Na의 개질. 층상물질인 MMT를 사용하여 유기/무기 나노복합체를 제조할 경우 MMT는 친수성이 크기 때문에 고분자와 친화력이 작으므로 MMT 내부로 유기재료가 용이하게 삽입되도록 무기물인 MMT의 표

Table 1. Properties of Montmorillonite

	Cloisite Na(MMT-Na)	Cloisite 25A(MMT-25A)
Organic modifier	-	dimethyl hydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium
Cation exchange capacity	100 meq/100 g	95 meq/100 g
% moisture	2%	2%
% weight loss on ignition	7%	34%

면을 유기물로 개질하는 방법이 일반적으로 사용된다. 이때 MMT에 있는 Na^+이온을 알킬 암모늄 이온으로 치환시켜 고분자와 친화력이 큰 알킬 그룹을 MMT 내에 도입하는 방법이 알려져 있으며 개질제로는 알킬아민이 주로 이용된다.[22]

본 연구에서는 개질제의 종류에 따른 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 방법을 사용하여 도데실암모늄으로 MMT-Na를 개질하였다(MMT-DA로 표기).

도데실아민 8.82 g을 80 ℃, 100 mL의 물에 녹이고, 여기에 진한 염산 4.8 mL를 첨가한다. 또, 80 ℃, 400 mL의 물에 20 g의 MMT를 분산시켜 현탁액을 제조한다. 이 두 용액을 혼합하여 1시간 동안 격렬하게 교반시킨 후 여과한다. 여과된 MMT를 400 mL의 뜨거운 물에 넣고 1시간 동안 교반시킨 후 다시 여과한다. 이 과정을 2-3차례 반복한 후 남아 있는 아민과 염소이온을 완전히 제거한 후 열풍식 건조 오븐에서 충분히 건조시키고, 분쇄 후 다시 감압 건조 오븐에서 하루 동안 완전히 건조시킨다.

PC/MMT 나노복합체 제조. PC/MMT 나노복합체의 제조방법으로는 Figure 1에 나타난 바와 같이 용액삽입, 용융삽입, 단량체삽입 후 중합법의 세 가지 삽입법이 있다. PC/ MT 제조방법에 따른 삽입거동을 살펴보기 위하여 아래와 같은 방법으로 PC/MMT 나노복합체를 제조하였다.

용액삽입법. 용액삽입법에서는 PC 20 g을 180 mL의 클로로포름 ($CHCl_3$) 또는 피리딘, 테트라하이드로퓨란 (THF) 등의 용매에 교반시키면서 완전히 녹인 후, MMT-Na 또는 MMT-25A 1.05 g을 첨가하여 주어진 시간 (10 min, 1, 10 hr)동안 격렬히 교반시켜 PC/MMT 용액을 제조하였다. 일정한 시간이 지난 후 이 용액을 1000 mL의 아세톤에 침전시키고, 여과하여 열풍식 건조 오븐에서 충분히 건조시킨 다음, 분쇄하고 감압 건조 오븐에서 건조시켜 용매를 완전히 제거하여 입자상태의 PC/MMT 나노복합체를 얻었다.

용융삽입법. PC/MMT 제조의 다른 한 가지 방법은 용융 층간삽입법으로 본 연구에서는 Haake사의 혼합기(Haake Rheomix 600)를 사용하였으며, 실험 방법은 다음과 같다. 온도 240 ℃, 회전수 60 rpm으로 조절된 혼합기에 47.5 g의 PC와 2.5 g의 MMT를 함께 넣고 주어진 시간 동안 혼합하였다. 혼합된 PC/MMT를 소형분쇄기로 1 mm 이하의 입자로 분쇄시키고 진공오븐에서 충분히 건조시켜 분석하였다.

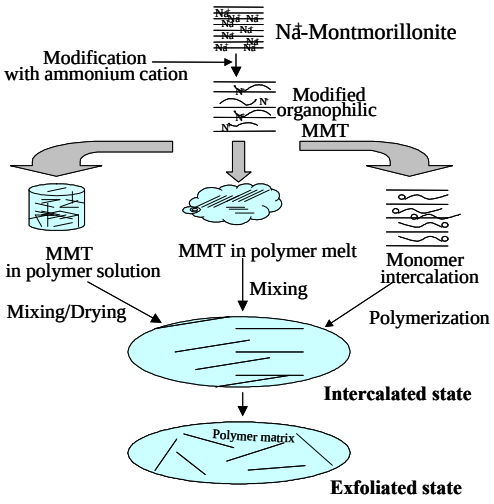

Figure 1. Intercalation methods of MMT with polymers.

분 석. PC/MMT 나노복합체의 제조방법에 따른 층간삽입 정도는 Philips사의 PW-1847 X-ray diffractometer로 관찰하였다. 시료는 모두 분말상태로 측정하였으며, 측정된 2θ의 범위는 2 20°이다. X-ray source로는 니켈로 필터된 CuK_α선이 이용되었으며, 40 kV, 20 mA에서 작동되었다. Scanning speed는 0.016/sec, step size는 0.02°이다.

층상화합물의 층간거리(d)는 결정에서 회절이 일어나기 위한 본질적인 조건을 나타내는 Bragg's Law를 이용하여 구할 수 있다. 입사된 X-ray는 결정, 즉, 일정한 층간간격을 갖는 물질에 의해 특정한 방향으로 회절빔을 형성하고, 투과빔과 회절빔과의 각이 2θ인 회절각으로 측정된다. Bragg's Law는 다음의 식으로 표현된다.

$$d = \lambda / 2\sin\theta$$

여기서, λ=입사된 X-ray의 파장, d=결정면의 층간간격, θ=투과빔과 회절빔 사이 각의 1/2 이다.

제조된 PC/MMT 나노복합체의 내열성을 DuPont 9900 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)로 측정하였다. 시료는 20 mg 정도 사용했으며,

공기 분위기에서 상온부터 800 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

결과 및 고찰

층상화합물의 개질. 대부분의 나노복합체에서 사용되는 무기층상화합물은 고분자와의 친화성 향상을 위해서 이온교환반응에 의해 Na^+ 등의 양이온을 유기분자로 치환시켜 사용한다. Figure 2는 천연 층상화합물인 MMT-Na와 이를 도데실아민을 이용하여 개질한 것(MMT-DA), 상업화되어 있는 개질 MMT (MMT-25A)의 XRD pattern이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 Na^+ type의 층상화합물(MMT-Na)은 일반적으로 11-13 Å 정도의 층간간격을 유지하고 있다. 이를 알킬 아민류와 같이 고분자와의 친화성이 좋은 유기물로 치환하면 치환하는 물질에 따라 일반적으로 16-20 Å 또는 30 Å 이상 층간간격을 증대시킬 수 있다. 유기물로 치환된 층상화합물은 층간간격이 증가하여 고분자의 침투가 용이할 뿐만 아니라, 고분자와의 친화성이 증가하기 때문에 고분자를 삽입시키는데 좋은 효과가 있다. MMT-DA는 17.7 Å의 층간간격을 갖고 있고, 크기가 큰 dimethyl hydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium으로 치환된 MMT-25A의 층간간격은 20.4 Å이었다. 두 가지 개질된 MMT의 층간간격의 차이는 MMT의 층간에 삽입되어 있는 분자의 크기와도 관련이 있는 것으로 보인다.

용액삽입법. 용액삽입법은 층상화합물을 용매에 분산시키고, 팽윤에 의해 고분자를 삽입시키거나 용액 속에서 완전히 미세 분산된 층상화합물을 그대로 건조시켜서 고분자 기지재에 무기입자가 나노미터 크기로 분산된 형태의 유기/무기 복합체를 제조하는 방법이다.

용액삽입법에서는 치환 유기 분자의 종류도 중요하지만 혼합에 사용되는 용매의 선정도 중요하다. MMT의 층간 삽입에 대한 용매의 효과를 알아보기 위해 용해도 파라메타 값이 각각 18.6, 19.0, 21.9 $(MPa)^{1/2}$인 THF, 클로로포름, 피리딘을[22] 1시간 동안 PC (Lexan 121)와 혼합하여 제조한 PC/MMT-25A의 XRD 실험 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 클로로포름을 사용한 경우 MMT-25A의 층간간격은 20.4에서 26.1 Å으로 증가한 반면, 피리딘이나 THF를 사용한 경우 층간간격이 삽입전과 거의 유사함을 알 수 있다. 클로로포름 용액에서 PC가 MMT에 삽입이 잘 되는 이유는 PC의 용해도 파라메타 값이 19-20.3 $(MPa)^{1/2}$이므로[23] 클로로포름 용액에서 PC의 용해성이 가장 커 사슬의 움직임이 큰 것에 기인하는 것으로 보이며 위의 결과에 따라 본 연구에서는 클로로포름을 이용하여 용액삽입을 실시하였다.

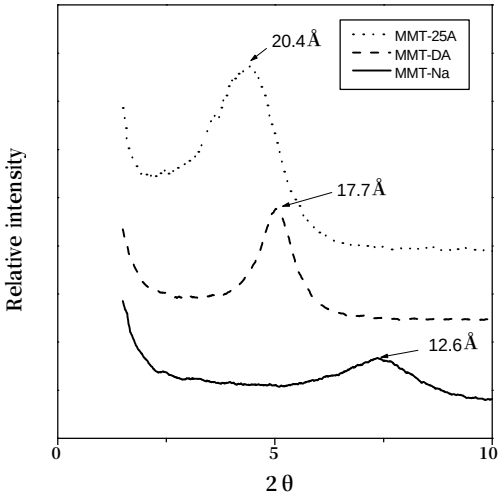

Figure 2. X-ray diffractograms of MMT-Na and modified MMTs.

Figure 4에 PC를 MMT-25A 또는 MMT-Na에 각각 1시간 동안 클로로포름을 용매로 사용하여 PC를 층간 삽입시킨 후의 XRD 측정 결과를 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 PC/MMT-Na의 경우는 층간간격이 12.6 Å에서 약간 증가한 13.6 Å을 나타내며 작고 broad한 피크를 형성하고 있으며, 유기물로 개질된 MMT-25A의 경우는 20.4에서 26.1 Å으로 증가하여 상대적으로 층간간격의 증가가 크다는 것을 보여주고 있다.

MMT-25A에 PC를 용액 상에서 층간삽입을 시킬 때 혼합시간에 따라 층간간격이 변화하는 형태를 조사한 XRD 커브를 Figure 5에 나타내었다. MMT-25A의 층간간격은 20.4 Å이었고, 이를 10분, 1시간, 10시간 동안 용액 삽입시킨 결과, 층간간격이 최고 약 37.3 Å까지 증가되었다. 10분과 1시간 동안 혼합한 경우 층간간격은 26 Å 부근으로 유사하게 유지되지만 10시간 동안 층간삽입을 시켰을 때는 26 Å부근의 층

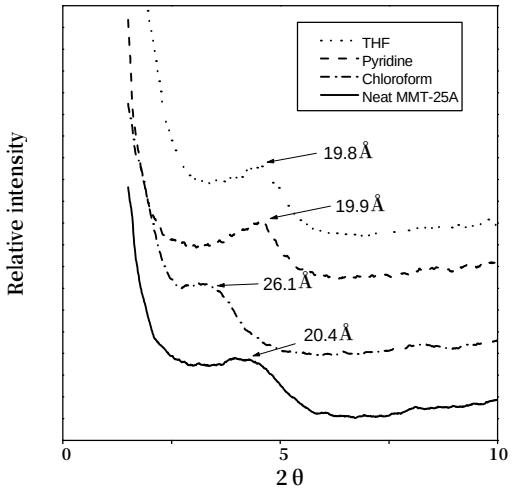

Figure 3. Effect of solvent on the intercalation of PC/MMT-25A nanocomposites prepared by solution mixing method.

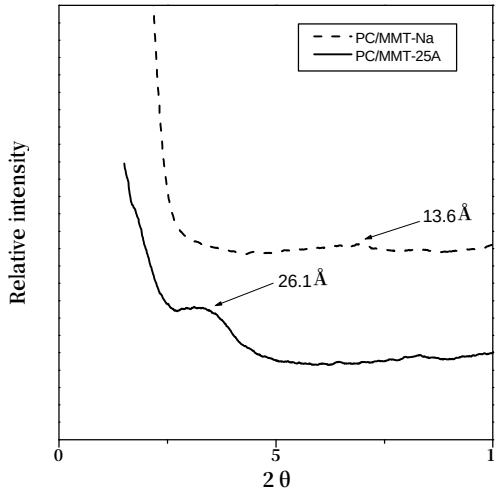

Figure 4. X-ray diffractograms of PC/MMT nanocomposites.

간간격을 유지하고 있던 층상화합물의 일부가 층간삽입이 더 진행되어 37.3과 27.5 Å의 두 개의 피크를 나타내고 있으며 이로부터 삽입이 열역학적인 평형상태까지 완료된 것이 아니고 진행되고 있는 것으로 추정된다.

용융삽입법. 용액삽입법과는 달리 용융삽입법의 경

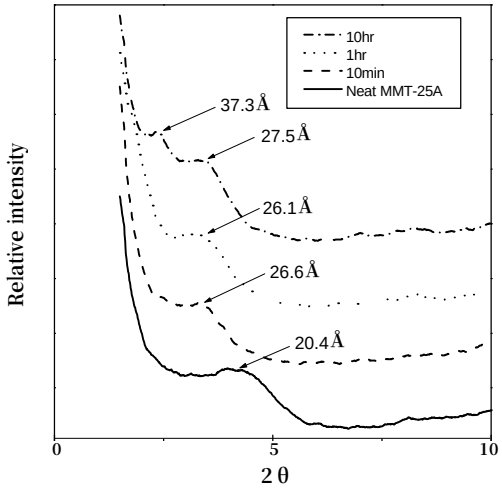

Figure 5. X-ray diffractograms of PC/MMT-25A nanocomposites prepared with different mixing times in $CHCl_3$ solution.

우 용매 등의 다른 매개체없이 고분자 용융체에 직접 층상화합물을 섞는 방법이므로 용융체의 점도에 큰 영향을 받기 때문에 고분자의 분자량이 중요한 요소가 될 수 있다.

본 연구에서는 용융혼합을 PC의 유리전이온도인 150 ℃보다 훨씬 높은 240 ℃에서 실시하였으며 5 wt%의 MMT가 사용되었다. Figure 6은 도데실아민으로 치환된 MMT-DA에 점도평균분자량이 각각 5000, 12000 g/mole인 PC를 10분 동안 용융삽입시킨 나노복합체의 XRD 커브이다. 분자량이 5000인 PC의 경우에는 1개의 피크, 12000인 PC의 경우에는 2개의 피크가 나타나 있다. 분자량이 5000인 경우에는 도데실아민으로 친유기화된 MMT-DA의 층간간격이 17.7 Å을 나타내는 피크가 완전히 사라지고 27.3 Å의 피크만이 존재하였다. 그러나, 분자량이 12000인 경우에는 층간간격이 증가하여 27.8 Å을 나타내는 피크만이 존재하지만, 일부는 층간간격이 증가되지 않고 기존의 17.7 Å을 그대로 유지하고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 분자량이 작은 PC가 분자량이 큰 PC보다 층상화합물의 층 사이로 삽입되기가 쉽다는 것을 알 수 있다. 즉 분자량이 클수록 삽입이 더디게 일어나지만 본 결과로부터 층간간격에 미치는 분자량의 영향을 규명하기는 어렵다.

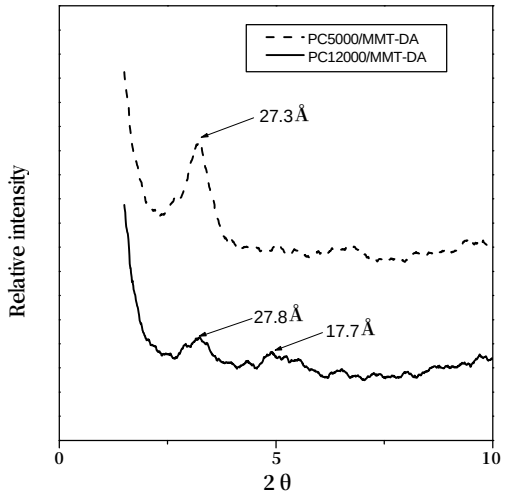

Figure 6. Effect of PC molecular weights on the intercalation of PC/MMT-DA nanocomposites prepared by melt mixing method.

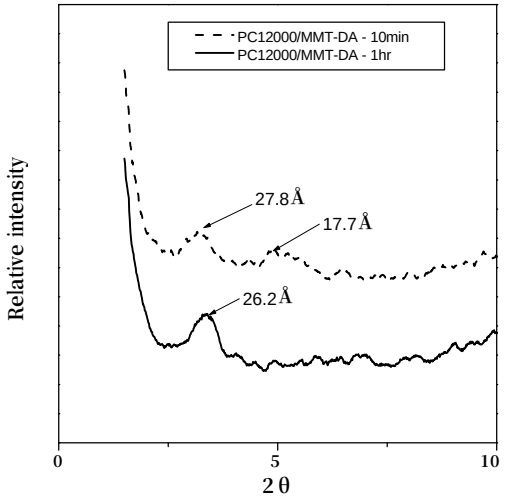

Figure 7. Effect of mixing time on the intercalation of PC/MMT-DA nanocomposites prepared by melt mixing method.

Figure 7은 분자량이 12000인 PC로 제조된 나노복합체의 용융혼합 시간 변화에 따른 XRD 커브를 나타낸 것으로써 시간이 증가함에 따라 2개의 피크가 1개로 변화되어 층간삽입된 MMT가 많아짐을 알 수 있다.

Figure 8은 용융 층간삽입에 대한 층상무기물의 유기분자개질 효과를 알아보기 위해 점도평균분자량이 23000 g/mole인 PC를 용융 층간삽입을 시킨 MMT의 XRD 패턴으로서 용융삽입에서도 용액삽입에서와 마찬가지로 층상화합물의 유기분자 개질 효과가 분명하게 나타나고 있다. Figure 2와 비교해 보면 PC/MMT-Na는 피크의 위치가 거의 변함이 없는 반면, PC/MMT-25A는 층간간격이 상당히 증가하였다. 즉, 층간간격이 20.4 Å인 1개의 피크로 되어있던 MMT-25A가 PC가 층간삽입될 경우 32.6 Å부근과 16.9 Å부근의 두 개의 피크로 분리되는 것을 볼 수 있다.

XRD 커브에서 알 수 있는 바와 같이 용융삽입에 의해서 PC는 MMT의 층간간격을 크게 할 수는 있었으나 MMT의 층상구조를 완전히 박리시키는 것은 불가능하였다. MMT 같은 층상화합물들은 압출기나 인터널 혼합기를 이용한 단순한 용융혼합 방법이나 열처리 방법으로는 MMT의 층을 분산시킬 수 없기 때문이다.

앞서 관찰한 바와 같이 여러 가지 방법으로 제조된

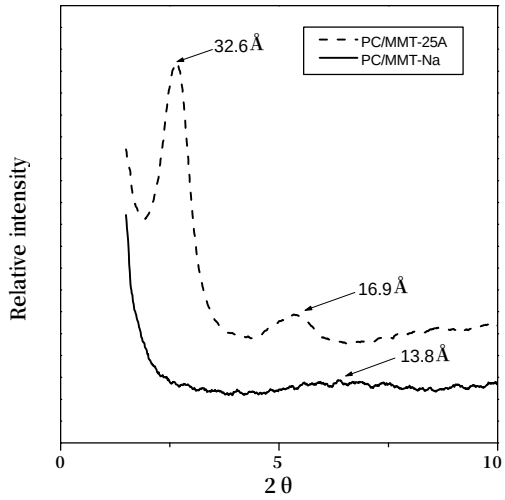

Figure 8. X-ray diffractograms of PC/MMT-Na and PC/MMT-25A nanocomposites prepared by melt mixing method.

PC/MMT 나노복합체의 경우 최종적으로 층간간격이 37 Å정도까지 증가하는 것을 확인할 수 있었으나 본 실험에서와 같은 간단한 혼합 방법으로는 더 이상 층간간격을 크게 하여 완전히 박리시키는 것은 한계가 있었다. Table 2에 제조된 PC/MMT의 층간간격이 증

Table 2. d-Spacings of PC/MMT Nanocomposites

clay / method	Na^+-montmorillonite initial d-spacing (Å)	Na^+-montmorillonite final d-spacing (Å)	modified montmorillonite initial d-spacing (d_i) (Å)	modified montmorillonite final d-spacing (d_f) (Å)	Δd^c (Å)
solution intercalation	12.6	12.6	20.4[a]	37.3	16.9
melt intercalation	12.6	13.8	20.4[a]	32.6	12.2
			17.7[b]	27.8	10.1

[a] Montmorillonite modified with dimethyl hydrogenated tallow 2-ethylhexylamine. [b] Montmorillonite modified with dodecylamine.
[c] $\Delta d = d_f - d_i$.

가된 결과를 정리하여 나타내었다. 유기물로 치환된 나노복합체의 경우 약 10 17 Å정도 증가되는 것을 알 수 있으며 용액 매질에서 팽윤을 이용한 용액법이 가장 큰 층간간격의 증가를 보이고 있다.

PC/MMT 나노복합체의 열 안정성. Figure 9의 TGA 커브는 용액삽입으로 제조된 두 가지 PC(Lexan 121)/MMT 나노복합체와 순수 PC(Lexan 121)의 열적 성질을 비교하여 나타낸 것이다. TGA 커브를 비교해보면 MMT-25A를 사용한 경우가 순수한 PC와 MMT-Na를 사용한 경우보다 우수한 열적 성질을 나타내었다. 이는 유기분자로 개질된 MMT-25A가 개질 전의 MMT-Na보다 고분자의 삽입이 잘되어 불연성인 MMT가 PC의 열분해를 억제하기 때문인 것으로 추정된다.

용융삽입으로 제조된 PC/MMT 나노복합체의 TGA 결과를 Figure 10에 나타내었으며 용액삽입에서와 같은 경향을 보이고 있다. 층간삽입이 잘 이루어진 PC/MMT-25A 나노복합체는 사용된 PC보다 우수한 열적 성질을 나타내었고, 층간삽입이 잘 이루어지지 않은 PC/MMT-Na 나노복합체는 PC의 열적 안정성이 오히려 저하하는 현상을 나타내었다.

결 론

MMT, PC의 종류와 삽입방법에 따른 PC/MMT 나노복합체를 제조하여 MMT의 층간간격 변화를 X-ray diffractometer를 이용하여 조사하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

MMT의 층간간격은 PC와의 친화성을 부여하기 위해 치환된 아민화합물의 알킬기 길이가 길수록 크게 나타났다. 용액삽입법으로 제조한 PC/MMT 나노복합체는 클로로포름을 용매로 사용한 경우가 피리딘과 THF를 사용한 경우보다 층간간격이 크게 나타났다. 또한, 혼합시간이 길수록 MMT의 층 사이에 PC가 잘 삽입되었다. 용융삽입법에서는 사용한 PC의 분자량이 작을수록 PC가 MMT의 층사이로 잘 삽입되었다. 혼합시간에 따른 삽입의 정도는 용액삽입법과 동일한 결과를 나타내었다. 두 가지 다른 방법으로 제조된 PC/MMT 나노복합체의 열안정성을 TGA로 확인한 결과, MMT-25A를 사용한 나노복합체가 MMT-Na보다 우수한 열안정성을 나타내었다.

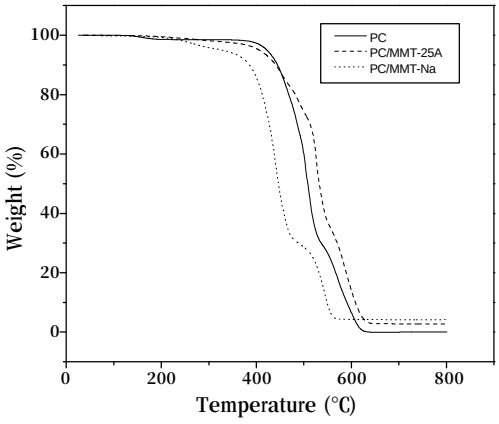

Figure 9. TGA thermodiagrams of PC and PC/MMT nanocomposites prepared by solution mixing method.

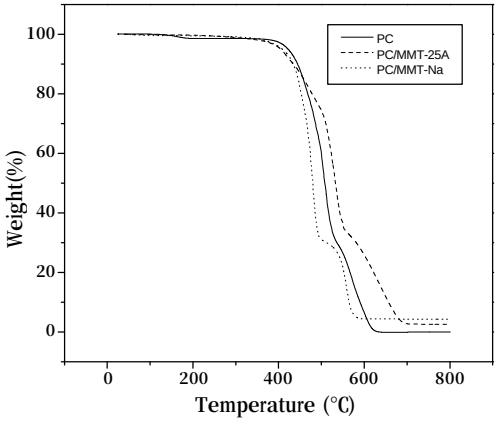

Figure 10. TGA thermodiagrams of PC and PC/MMT nanocomposites prepared by melt mixing method.

위의 결과로부터 알 수 있듯이 PC/MMT 나노복합체는 알킬그룹으로 개질된 MMT가 순수한 MMT-Na보다 층간삽입 효과가 우수한 것으로 나타났지만, 본 연구에서 제조된 PC/MMT 나노복합체는 층간간격이 최대 37 Å정도까지 증가하였으나 층이 완전히 분리되는 박리(exfoliation)까지는 진행되지 못하였다.

참 고 문 헌

1. H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 8, 1584(1996).
2. J. W. Gilman and T. Kashiwagi, *SAMPE Journal*, 33(4), 40(1997).
3. R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, *Macro-molecules*, 30, 4097(1997).
4. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 31, 983(1993).
5. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, and K. Kaji, *J. Polym. Sci., Part B:Polym. Phys.*, 32, 625(1994).
6. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, 22, 328(1998).
7. L. W. Jang and D. J. Lee, MS Thesis, Inha Univ., 1996.
8. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1064(1993).
9. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, 23, 456(1999).
10. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 28, 8080(1995).
11. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 7990(1997).
12. R. A. Vaia, B. B. Sauer, O. K. Tse, and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part B:Polym. Phys.*, 35, 59(1997).
13. A. Usuki, A. Kato, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 137(1997).
14. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1694(1993).
15. A. S. Moet and A. Akelah, *Mater. Lett.*, 18, 97(1993).
16. D. C. Lee and L. W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1117(1996).
17. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 6, 573(1994).
18. A. Yano, A. Usuki, and A. Okada, *J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem.*, 35, 2289(1997).
19. X. Huang, S. Lewis, W. J. Brittain, and R. A. Vaia, *Macromolecules*, 33, 2000(2000).
20. H. J. Choi, S. G. Kim, Y. H. Hyun, and M. S. Jhon, *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 320(2001).
21. M. Kurata and Y. Tsunashima, "Polymer Handbook", eds. by J. Brandrup and E. H. Immergut, p. VII/1, John Wiley & Sons, New York, 1989.
22. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 6, 1017(1994).
23. E. A. Grulke, in "Polymer Handbook", eds. by J. Brandrup and E. H. Immergut, p. VII/519, John Wiley & Sons, New York , 1989.