

유기화 점토를 이용한 폴리에스테르 나노복합체 섬유; PBT, PET, 그리고 PTT의 열적-기계적 성질 및 모폴로지

김성종 · 문무경 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2004년 12월 16일 접수, 2005년 3월 14일 채택)

Polyester Nanocomposite Fibers with Organoclay; Thermo-Mechanical Properties and Morphology of PBT, PET, and PTT

Sung Jong Kim, Mu Kyung Mun, and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received December 16, 2004; accepted March 14, 2005)

초록 : 유기화 점토인 도데실트리페닐포스포늄-몬토릴로나이트($C_{12}PPh-MMT$)를 이용한 세가지 서로 다른 폴리에스테르 나노복합재료의 열적, 기계적 성질 및 모폴로지 등을 서로 비교하였다. 매트릭스 고분자로 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)와 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTT) 등을 사용하여 폴리에스테르 나노복합체 섬유를 만들었다. 각 나노복합체 섬유의 물성들은 첨가된 유기화 점토의 양과 연신 비에 따라 변화하였다. 전자현미경으로 관찰된 섬유 중 점토의 일부는 나노크기로 잘 분산 되었으나 한편으로는 동시에 뭉쳐진 형태도 보였다. 본 연구로부터 소량의 유기화 점토의 첨가가 나노복합체 섬유의 열 안정성과 기계적 성질을 증가시키는데 크게 기여하였음을 알았고, 5 wt% 이하의 소량의 점토만으로도 순수한 매트릭스 고분자 섬유의 강도나 탄성률보다 더 높은 값을 보여주었다. 연신 비가 증가할수록 모든 고분자 복합체 섬유의 강도와 탄성률은 서서히 감소하였으나 PTT의 초기 탄성률은 연신 비에 무관하게 일정하였다.

Abstract: Nanocomposites of three different polyesters with dodecyltriphenylphosphonium-montmorillonite ($C_{12}PPh-MMT$) as an organoclay are compared with their thermal properties, mechanical properties, and morphologies. Poly (butylene terephthalate) (PBT), poly(ethylene terephthalate) (PET), and poly(trimethylene terephthalate) (PTT) were used as matrix polymers in the fabrication of polyester nanocomposite fibers. The variations of their properties with organoclay content in the polymer matrix and draw ratio (DR) are discussed. Transmission electron microscopy (TEM) micrographs show that some of the clay layers are dispersed homogeneously within the polymer matrix on the nano-scale, although some clay particles are agglomerated. We also found that the addition of only a small amount of organoclay is enough to improve the thermal stabilities and mechanical properties of the polyester nanocomposite fibers. Even polymers with low organoclay contents (< 5 wt%) were found to exhibit much higher strength and modulus values than pure polyester fibers. In the cases of all polyester hybrid fibers, the values of the tensile mechanical properties were found to decrease linearly with increasing DR. However, the initial tensile modulus of the PTT hybrid fibers were found to be independent of DR.

Keywords: poly(ethylene terephthalate) hybrid fibers, organoclay, *in-situ* interlayer polymerization, thermo-mechanical properties, morphology.

1. 서론

고분자 나노복합재료는 나노크기의 층상 구조를 가지는 무기물의 일종인 점토를 매트릭스 고분자에 나노크기로 분산시켜 복합재료를 얻는 방법으로, 여태까지 복합재료를 단순히 블렌딩하여 얻는데 반하여, 나노크기의 점토를 매트릭스 고분자에 고루 분산시킨 복합재료는 기존의 유사 재료보다 세롭고, 향상된 성질을 가질 수 있어서 사용처가 보다 확장된 다양한 용도의 기능성 고분자 물질로 발전하고 있다.¹⁻⁴

미세한 나노크기를 가지는 점토를 delamination시켜 매트릭스 고분

자에 점토를 뭉침 없이 고르게 분산시키면 열 안정성과 기계적 성질은 물론 열 변형 온도, 내치수성에 이르기까지 매우 향상된 성질을 보여주며, 우수한 기체 투과 방지 성질까지 보여준다.⁵⁻¹¹ 발표된 여러 연구자들의 결과에서도 점토의 한 가지 종류인 몬토릴로나이트(MMT)를 이용하여 폴리아미드는 물론이고,^{12,13} 폴리에스테르의 연구 등에서도 유기화 점토가 나노크기로 매트릭스 고분자에 잘 분산됨을 확인하였고,^{14,15} 특히 폴리(비닐 알코올)이나^{16,17} 에폭시¹⁸ 등을 이용한 나노복합재료의 경우에는 유기화 점토가 안정하게 삽입(inter-calcation) 또는 박리(exfoliation)된 결과를 보고하였다.

점토를 이용하여 복합재료를 합성하는 방법에는 크게 *in-situ* 중합법, 용액 intercalation법, 용융 intercalation법 등이 있다. 그 중에서 *in-situ* 중합법을 이용할 시에는 고분자 사슬에 보다 나은 점토의 삽입이 가능케 하는 장점이 있으나 반응할 단량체나 점토의 특별한 처

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

리 과정이 필요하므로 쉽게 사용하기에는 한계가 있고, 점토에 의해 고분자 사슬의 성장이 제한을 받는 단점도 지적되고 있다. 그러나 여러 연구자들의 결과에 의하면,^{19,22} *in-situ* 중합법이 점토를 나노크기로 분산시키기에 비교적 용이한 방법으로 알려졌고, 따라서 얻어진 복합재료의 물성도 비교적 우수하였다.

열가소성 고분자 중의 한 종류인 폴리에스테르는 엔지니어링 플라스틱으로서 뿐 아니라 범용성 고분자로서도 우리 주변에서 흔히 사용되는 고분자이다. 그러나 중합 및 가공 온도가 너무 높아 유기화 점토를 사용하는 것이 극히 제한적이었다. 예를 들면 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)의 중합 온도는 약 260 °C 이상이지만 기존에 시판되거나 알려진 유기화 점토는 중합온도 전에서 이미 모두 분해되기 때문에 전혀 사용할 수 없는 어려움이 있었다. 본 연구에서는 폴리에스테르 고분자 중에서 가장 많이 쓰이고 있는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 그리고 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTT)를 각각 매트릭스 고분자로 사용하였고, 300 °C의 고온에서도 분해가 되지 않는 내열성이 강한 트리페닐포스포늄 염 형태로 유기화 처리된 점토를 매트릭스에 대해 일정한 wt%에 따라 변화시키면서 나노복합재료를 합성하였다. 점토 층 안에서 *in-situ*법으로 합성된 나노복합재료는 다양한 연신비에 따라 방사된 후에 유기화 점토의 wt%에 따라 열적, 기계적 성질, 모폴로지 등을 각각 측정하였으며 이 결과를 순수한 폴리에스테르 섬유와 비교하였다. 열적 성질 측정을 위해 시차주사 열 분석기(DSC)와 열 중량 분석기(TGA)를 사용하였고, Wide-angle X-ray 회절 분석기(WAXD)를 이용하여 매트릭스 중 점토의 분산도를 조사하였고, 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 점토의 분산된 형태를 관찰하였다. 나노복합체 섬유의 기계적 특성을 위해 만능 인장 시험기(UTM)를 각각 이용하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 점토

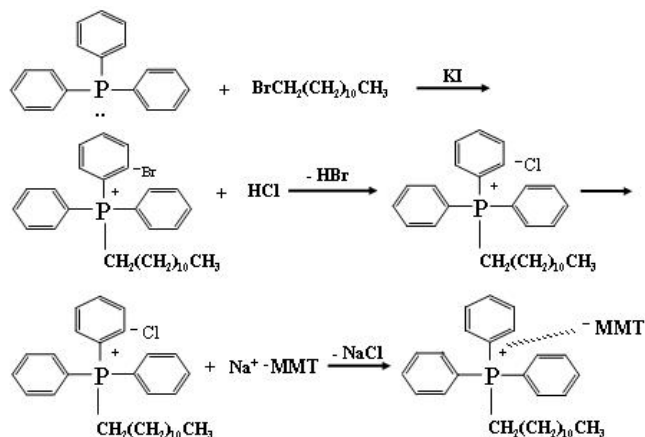
모든 시약은 TCI나 Aldrich사의 시약들을 사용하였다. 상품명으로 Kunipia-F라 불리는, Na⁺로 치환된 몬모릴로나이트(montmorillonite; MMT)는 Kunimine Ind. Co.로부터 구입하였으며, 양이온 교환능은 100 g당 119 meq이었다.

2.2 유기화 점토의 합성(C₁₂PPh-MMT)

합성된 유기화 점토(C₁₂PPh-MMT)는 나트륨 염 몬모릴로나이트(Na⁺-MMT)와 염소화 도데실트리페닐포스포늄(C₁₂PPh-Cl)의 이온 교환 반응을 이용해서 본 연구실에서 직접 합성하였다.²³ 간단하게 그려진 유기화 점토의 합성 과정을 Scheme 1에 보였다.

2.3 나노복합재료 합성

유기화 점토 wt%에 따른 나노복합재료의 제조방법은 거의 유사하므로 PBT를 매트릭스 고분자로 사용하고 유기화 점토가 2 wt% 사용되었을 때를 한가지로 예로 든다면 합성 방법은 다음과 같다. 100 g의 1,4-butanediol(BD)에 C₁₂PPh-MMT 2.2 g을 분산시킨 용액을 97 g의 dimethyl terephthalate(DMT) 용액에 촉매인 isopropyl titanate 60 mg을 섞어 만든 용액에 합친다. 실온에서 질소 기류 하에 약 1시간 동안 세계 저어 섞는다. 190 °C에서 1시간 반응 후에, 온도를 올려 230 °C에서 2시간 반응 후에 메틸 알코올이 제거되면 260 °C의 진공 반응기 속에서 2시간을 더 반응시킨다. 반응이 끝나면, 생성된 고체를 실온에서 물로 여러 번 씻은 후 70 °C에서 하루 정도 말린다.



Scheme 1. Synthesis of C₁₂PPh-MMT organoclay.

Table 1. Polymerization Conditions and Spinning Conditions of Polyester Nanocomposite Fibers

(1) Polymerization conditions of polyester nanocomposites

Polymer	Temp., °C/Time, hr / Pressure, Torr
PBT	190 / 1 / 760 → 230 / 2 / 760 → 260 / 2 / 1
PET	190 / 1 / 760 → 230 / 2 / 760 → 280 / 2 / 1
PTT	190 / 1 / 760 → 230 / 2 / 760 → 265 / 2 / 1

(2) Spinning conditions of polyester nanocomposites

Polymer	Temp., °C/Retention time, hr/DR
PBT	250 / 3~4 / 1, 12, 18
PET	270 / 3~4 / 1, 3, 10, 16
PTT	250 / 3~4 / 1, 3, 7, 9

각각의 폴리에스테르 나노복합재료의 중합 방법을 Table 1에 보았다. PBT, PET 그리고 PTT는 유기화 점토 양이 최대 각각 2, 3, 그리고 4 wt%를 투입하였을 때의 복합재료들을 얻었지만, 그 이상의 유기화 점토를 투입하였을 때에는 분자량이 자라지 못하여 더 이상의 높은 함량의 점토를 함유하는 복합체를 합성하지는 못하였다.

2.4 방사

중합된 복합재료를 2~3분 동안 가열된 프레스로 압력(2500 kg/cm²)을 가해 필름을 만들고 70 °C에서 약 하루 정도 진공 오븐에서 말린다. 이 시료를 모세관 레오메터를 이용해서 각각의 다른 폴리에스테르 방사 온도에서 다양한 연신 비(draw ratio; DR)로 방사한다. 표준 die diameter는 0.75 mm이었으며, 연신 비는 모세관 레오메터로부터 만들어져 나오는 섬유의 속도(velocity of extrusion)와 섬유를 감는 속도(take up speed)의 비로 계산하였다. 폴리에스테르 나노복합체 섬유들의 자세한 방사 조건은 역시 Table 1에 보았다.

2.5 특성 조사

순수한 폴리에스테르 섬유, C₁₂PPh-MMT와 나노복합재료의 열적 성질을 측정하기 위해 DuPont 910 DSC와 TGA를 사용하였고, 승온 속도는 20 °C/분으로 하였다. 넓은 각 X-선 회절도(Wide angle X-ray diffractogram; XRD)는 Cu-Kα 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Bruker사의 D5005를 사용하여 얻었다. 측정 속도는 2 °/min로 하였다.

나노복합재료 중 점토의 분산을 측정하기 위해 필름 형태의 시

료를 액체 질소 속에서 급랭시켜 분절된 단면을 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하였다. 투과전자현미경(TEM) 사진을 얻기 위해 시료를 에폭시로 경화시킨 후, 유리 칼이 장착된 마이크로톰(Microtome)을 이용해 시료를 제조하였다. 시료의 두께는 600~900 Å이었으며, 사용된 TEM 모델은 대전 기초과학 연구소에 설치되어 있는 EM 912 OMEGA(CARL ZEISS)이었다.

방사하여 얻은 섬유에 인장 강도를 측정하기 위해 만능시험기(Instron사 모델 번호 5564)를 사용하였고, 측정시의 cross head 속도는 5 mm/min 이었다. 시료는 연신 비를 여러 가지로 변화하면서 얻은 섬유로 하였고, 인장 강도의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료 당 약 10회 이상씩 실험하여 최저값과 최대값을 버리고 나머지를 평균하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 유기화 점토의 분산도

Figure 1에 순수한 점토인 Na⁺-MMT, 유기화 점토, 폴리에스테르, 그리고 점토의 wt%에 따른 나노복합재료들의 X-선 회절도를 나타내었다. 순수한 점토인 Na⁺-MMT는 $2\theta=8.56^\circ$ ($d=11.99\text{ Å}$)에서 특성 피크 값을 보이지만 점토를 유기화 처리한 C₁₂PPh-MMT는 각각 $2\theta=2.86^\circ$ ($d=36.08\text{ Å}$)과 $2\theta=5.65^\circ$ ($d=18.20\text{ Å}$)에서 강한 특성 피크 값을 보여준다. 합성된 유기화 점토는 점토 층의 층간(interlayer) 거리를 상당히 벌려주어 단량체를 이용한 in-situ 중합에 매우 좋은 유기화 점토임을 알았다.^{24,26}

PBT의 경우에는 본 연구실에서 중합된 순수한 PBT는 물론이고 유기화 점토가 2 wt%까지 함유된 복합재료의 경우에도 아무런 결정 피크가 없는 것으로 미루어 PBT를 이루는 단량체들이 점토 층 사이에서 반응하였고, in-situ 방법으로 합성된 고분자에 점토가 매우 잘 분산되어 delamination이 되었음을 알 수 있었다.²⁷ 그러나 이 결과는 단지 일차적인 결과일 뿐이고, 이런 결과는 후에 거론될 전자현미경을 통해서 다시 확인해야 할 필요가 있다.

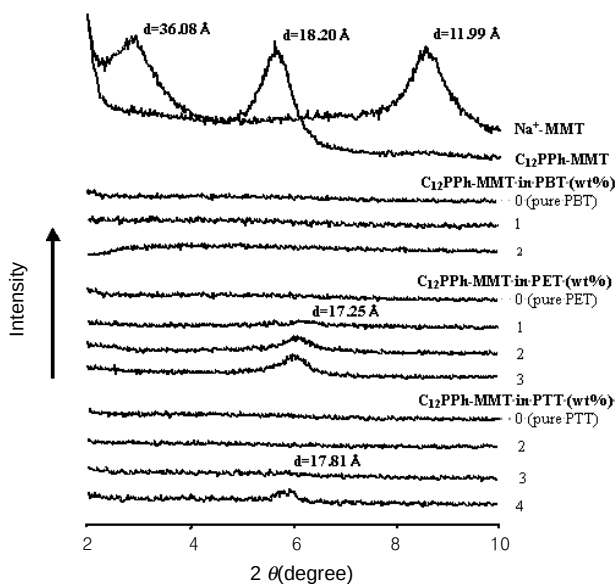


Figure 1. XRD patterns for clay, organoclay, and polyester nanocomposite fibers with various organoclay contents.

PET의 경우에는 점토의 양이 겨우 1 wt% 첨가하였음에도 $d=17.25\text{ Å}$ 의 약한 결정화 피크를 볼 수 있었고, 점토의 양이 3 wt%까지 증가하면 이 X-선 피크의 세기는 증가하였는데, 이는 유기화 점토가 어느 정도 이상이 되면 과다한 점토 투입으로 인해 생기는 뭉침 현상으로 설명할 수 있다. 이 결과로부터, 점토가 PET에 고루 잘 분산되지 않았거나 또한 박리되지 못하였다는 것을 알았다. PTT의 경우에는 2 wt%까지는 분산이 잘 되었음을 확인하였지만, 점토가 3 wt% 투입된 후에는 PET의 경우와 동일하게 뭉쳐있음을 보여주었다. 이후에 점토의 양이 4%로 증가하였을 때에는 피크의 세기가 갑자기 커진 것으로 보아 상당한 양의 점토가 뭉친 것으로 생각된다.

Figure 2에는 각각의 폴리에스테르 나노복합재료 섬유에 대해 다양한 연신 비에 따른 유기화 점토의 분산성을 보여주고 있다. 일정한 유기화 점토를 포함하는 각 폴리에스테르 나노복합재료 섬유들에서 볼 수 있듯이, 전체적으로는 연신 비가 증가할수록 X-선 피크의 세기는 점점 줄어들거나 아예 없어짐을 보였다. 예를 들면, PBT의 경우에는 연신 비에 따른 X-선의 피크는 전혀 변함이 없었으나, 3 wt%의 점토를 함유하는 PET의 경우에는 $d=17.25\text{ Å}$ 값을 가지는 X-선 피크가 연신 비를 3에서 16으로 증가시키면 피크가 없어져 버렸다. 이런 현상은 섬유를 신장시킨데 따른 점토 분산도의 증가로 풀이된다. 또한 4 wt%의 점토를 함유하는 PTT의 경우에서도 역시 $2\theta=8.56^\circ$ ($d=17.81\text{ Å}$)의 값을 가지는 피크가 연신 비를 3에서 9로 증가시키면 피크의 세기는 서서히 감소함을 보였지만 PET에서처럼 큰 변화는 보이지 않았다. 이 결과로부터 PTT의 경우에는 모세관 레오메타를 통해 방사되는 동안 연신 비에 따른 점토의 분산도 효과가 PET에 비해 그리 크지 않았음을 알 수 있었다. 또한 이 결과들은 앞으로 설명될 전자현미경의 결과와 서로 확인할 수 있었다.

3.2 모폴로지

X-선 회절도는 유기화 점토의 분산 형태를 대강 관찰할 수 있고, 분산된 나노복합재료들의 점토 층간거리인 d 값을 측정하는 가장 좋은 장치이지만, 점토가 분산된 정도를 직접 알아내는 것에는 한계가 있다. 그러나 전자현미경(SEM이나 TEM)을 사용하면 삽입, 박리,

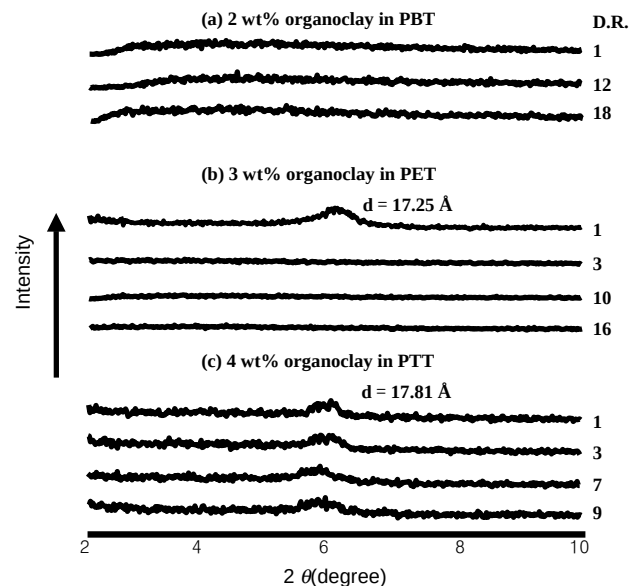
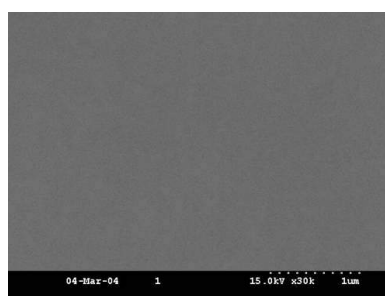


Figure 2. XRD patterns for polyester nanocomposite fibers with different draw ratios.

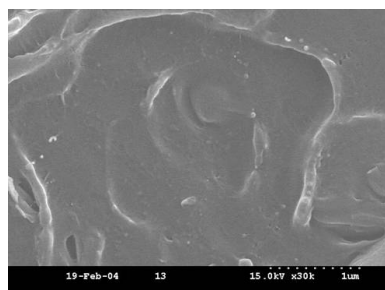
혹은 점토 층들의 뭉친 정도를 직접 알 수 있고, X-선 결과를 상호 보완할 수 있는 장점이 있다. 특히 TEM 분석법은 X-선 회절도의 결과를 확인시킬 수 있을 뿐 아니라 점토의 실제 층간거리나 점토가 나노크기로 얼마나 잘 분산되었는지도 보여 준다.^{27,28}

우선 유기화 점토의 양을 PBT의 경우에는 2 wt%까지, PET는 3 wt%, 그리고 PTT의 경우에는 4 wt%까지 첨가해서 얻은 복합재료들을 방사하여 섬유상으로 얻은 다음, 시료의 단면을 분절하여 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. SEM을 이용한 결과를 Figures 3~5에 나타내었다. PBT의 경우, 유기화 점토 양을 1 wt% 첨가했을 때(Figure 3(b))는 약간의 점토가 관찰되었지만 점토의 양을 2 wt%로 증가시켰을 때(Figure 3(c))는 점토를 보다 확실히 관찰할 수 있었다. 대개의 경우 관찰된 점토 입자들은 약 60~80 nm 크기였다.

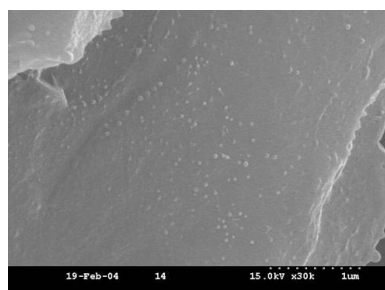
Figure 4(a~d)에서 볼 수 있듯이, PET의 경우에도 첨가되는 점토의 양이 1~3 wt%가 되면 입자의 크기와 갯수는 점점 증가함을 보였고, 3 wt%일 때(Figure 4(d))의 점토 입자의 크기는 약 100~150 nm 정도가 되었다. PTT의 경우에도 앞서 기술된 PBT와 PET의 경향성과 거의 동일하게 유기화 점토의 첨가 양에 따라 점토 입자의 크기는 서서히 증가함을 확인하였다. 이 결과들로 미루어, 일정한 양 이상의 점토를 첨가하면 점토들은 고분자 상에서 서로 뭉쳐 있음을



(a)



(b)

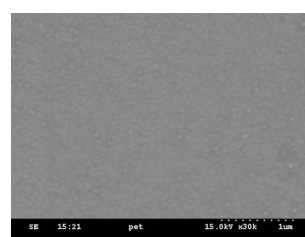


(c)

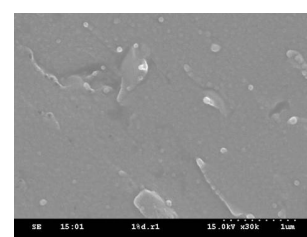
Figure 3. SEM photographs of (a) 0, (b) 1, and (c) 2 wt% of C₁₂PPh-MMT in PBT nanocomposite fibers.

알았다. 이런 결과는 이미 Figure 1의 X-선 결과로 확인하였다. PET의 경우에, 연신 비에 따른 점토 입자의 변화를 Figure 5의 SEM 사진으로 확인할 수 있었는데, Figure 2의 X-선 결과에서 보여주었듯이, 연신 비가 1에서 16으로 증가할수록 고분자 사슬과 섞여있는 점토 입자는 보다 고루 분산되어 점토 입자의 크기는 연신 비가 3일 때는 약 80~100 nm 크기였으나(Figure 5 (b)), 연신 비가 더 증가하여 16이 되었을 때에는 입자의 크기가 약 30~50 nm 크기로 감소하였다(Figure 5(d)). 그러나 SEM을 이용한 이런 결과는 아무래도 분산된 점토가 매트릭스 고분자에 싸여 있기 때문에 확실한 분산도나 점토의 크기를 알기가 힘들었다.

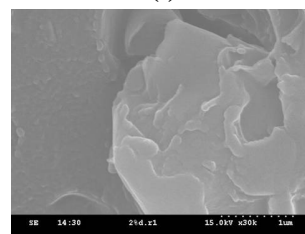
보다 확실한 분산을 확인하기 위해 섬유상의 시료를 TEM으로 관찰하였다. Figure 6에서 2 wt%의 유기화 점토를 분산시킨 PBT 나노



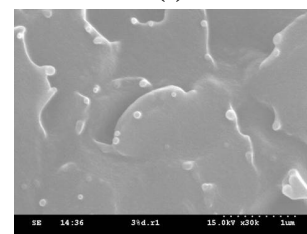
(a)



(b)

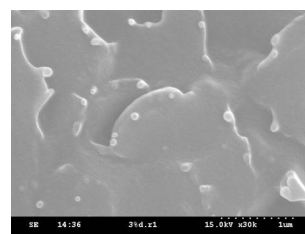


(c)

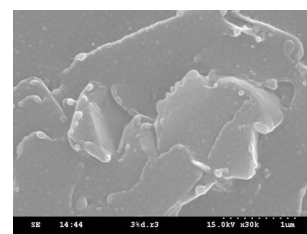


(d)

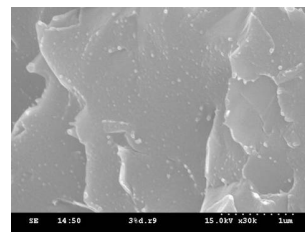
Figure 4. SEM photographs of (a) 0, (b) 1, (c) 2, and (d) 3 wt% of C₁₂PPh-MMT in PET nanocomposite fibers.



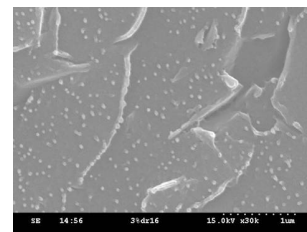
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5. SEM photographs of 3 wt% of C₁₂PPh-MMT in PET nanocomposite fibers with various draw ratios (a) 1, (b) 3 (c) 10, and (d) 16.

복합체 섬유의 TEM 사진을 보였다. 약 1 nm의 두께를 보이는 머리 카락 모양의 겹겹이 보이는 선이 점토인데, 그림에서 보듯이 대부분은 잘 분산되었으나 일부는 10 nm 크기 이상으로 뭉쳐진 형태를 보이고 있다. 이런 결과는 차후에 논의될 열적-기계적 성질에도 많은 영향을 미친다. Figure 6(a)의 점토 부분을 높은 배율로 확대하여 Figure 6(b)에 보였다. 이미 얻은 X-선 결과(Figure 1)에서는 피크가 없어짐에 따른 완벽한 박리 상태를 기대했지만 TEM 사진으로부터는 점토의 일부가 뭉친 것으로 보아 박리되지 않았음을 확인하였다. 이렇게 XRD와 TEM이 서로 다른 상반된 결과를 보여주는 연구 결과가 많이 발표되었는데,^{15,29,30} 이는 이미 설명한대로 TEM이 복합재료 중 점토의 배향이나 분산을 직접 확인할 수 있는데 반해, X-선 회절도는 점토의 농도가 낮을 때에는 회절되는 형태만을 보여주기 때문이다. Figure 7에는 3 wt%의 유기화 점토가 분산된 PET 복합재료 섬유를 배율에 따라 각각 보였고, Figure 8에서는 PTT의 경우를 보였는데, PBT의 경우와 마찬가지로 PET나 PTT도 대부분의 점토는 잘 분산되었으나, 일부는 뭉쳐진 형태를 보여 주었다.

3.3 열적 성질

Table 2에 합성된 나노복합재료의 용액 점도에 따른 여러 전이온도와 열 안정성을 나타내었다. 중합시 얻어진 용액 점도는 PBT의 경우에는 0.80~0.95 dL/g이었고, PET는 0.98~1.26 dL/g이었으며, PTT는 0.81~0.86 dL/g 정도의 비교적 일정하고 높은 값을 얻었는데, 비슷한 분자량의 고분자를 이용하여 서로 물성을 비교하기 위해서 가급적이면 일정한 점도 값을 가지는 고분자를 중합하였다.

PBT의 경우에, 유리전이온도(T_g)는 순수한 PBT보다 유기화 점토가 단지 1 wt% 첨가됨에도 불구하고, 27에서 36 °C로, 약 9 °C 정도

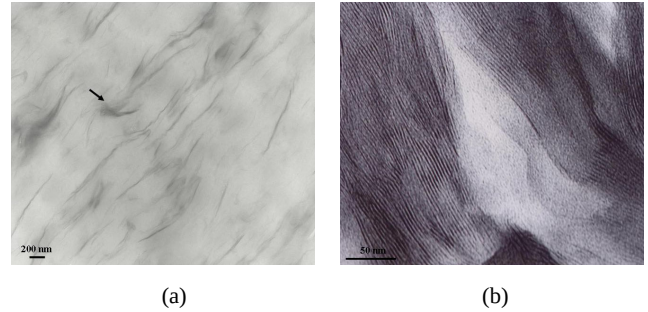


Figure 8. TEM micrographs of 4 wt% of C₁₂PPh-MMT in PTT hybrid fiber increasing the magnification levels from (a) to (b).

증가하였다. 이 결과는 점토 층 사이에 들어있는 고분자 사슬이 점토 층 사이에 갇혀 세그멘탈 운동성이 감소하여 T_g 가 증가한 것으로 생각된다.³¹ 그러나 점토를 2 wt%로 증가시키면 T_g 값에는 별 영향을 주지 않고 일정한 온도(37 °C)를 유지하였다. 녹음 전이온도(T_m)는 T_g 와 마찬가지로 1 wt% 첨가되었을 때는 222에서 227 °C로 증가하였지만 2 wt%로 점토 양을 증가시켜도 T_m 에는 별로 영향을 주지 못하였다. 이 결과로부터 일정한 양 이상의 과량의 점토가 투입되면, 점토들끼리 뭉칠뿐 아니라 열 절연 효과(insulation effect)에도 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. PET와 PTT에서는 T_m 값이 첨가되는 유기화 점토의 양에 무관하게 일정한 값을 보여주었다. 이처럼 유기화 점토 양에 따른 T_m 값이 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 보아 점토의 insulation 효과는 거의 무관한 것으로 생각된다.

초기 분해온도(T_b)의 경우에는 세가지 나노복합체 섬유가 모두 일정한 온도의 증가를 보였다. 즉, PBT의 경우에는 점토가 1 wt% 투입되었을 때에는 6 °C 정도 증가하였다가 점토 투입 양에 무관하게 일정한 값을 나타내었고, PET 경우에는 점토의 양이 3 wt%까지 증가하면 점토 양의 증가에 따라 서서히 증가하여 순수한 PET의 초기 분해온도(370 °C) 보다 약 16 °C나 증가(386 °C) 하였다. 또한 PTT의 경우에는 순수한 PTT(362 °C)에 비해 2 wt%까지는 371 °C로 증가하였지만 그 이상의 점토가 투입되어도 초기 분해온도는 더 이상 증가하지 않고 거의 일정한 값을 가졌다. 점토 양 증가에 따른 열 안정성의 증가는 복합재료에 나노크기로 분산되어 있는 점토 층이 분해되어 생기는 연소 물질 및 분해 물질의 방출을 억제하기 때문으로 설명할 수 있다.^{31,32} 또한 이처럼 소량의 점토만 섞어도 열 안정성이 증가하는 현상은 이미 여러 연구자의 결과에서도 많이 볼 수 있는데,³³⁻³⁶ 이 결과는 점토 입자와 매트릭스 고분자 사이의 강한 인력뿐 아니라 무기 물질인 점토 자신이 가지는 열 안정성에 기인한다. 일반적으로 무기 물질을 유기 재료와 섞었을 때에는 무기 물질의 높은 열 안정성으로 인해 복합재료의 전체적인 열 안정성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 세가지 폴리에스테르의 경우, 열 전이온도(T_g , T_m 와 T_b)는 연신 비 증가와 무관하게 거의 일정한 값을 보였다.

600 °C에서의 타르(char) 잔류량(w_{tr}^{600})은 점토 양의 증가에 따라 서서히 증가하였다. 예를 들어 PBT는 점토 양의 증가에 따라 6%까지 증가하였고, PET의 경우는 21%, PTT는 13%까지 꾸준히 증가하였다. 이와 같은 타르 형성 결과는 원래 점토가 가지고 있는 높은 열 저항성(heat-resistance)에 기인한다.^{22,23}

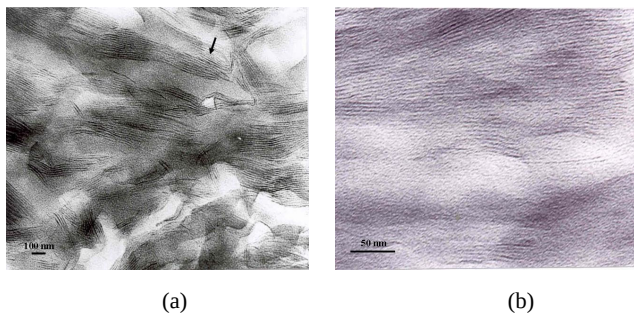


Figure 6. TEM micrographs of 2 wt% of C₁₂PPh-MMT in PBT hybrid fiber increasing the magnification levels from (a) to (b).

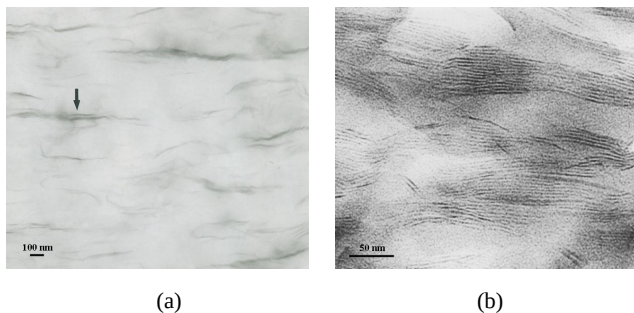


Figure 7. TEM micrographs of 3 wt% of C₁₂PPh-MMT in PET hybrid fiber increasing the magnification levels from (a) to (b).

Table 2. Thermal Properties of Polyester Nanocomposite Fibers

Organoclay (wt%)	PBT						PET					PTT				
	D.R. ^a	I.V. ^b (dL/g)	T _g (°C)	T _m (°C)	T _D ^{i,c} (°C)	wt _R ^{600d} (%)	D.R.	I.V.	T _m (°C)	T _D ⁱ (°C)	wt _R ⁶⁰⁰ (%)	D.R.	I.V.	T _m (°C)	T _D ⁱ (°C)	wt _R ⁶⁰⁰ (%)
0	1	0.85	27	222	371	1	1	1.02	245	370	1	1	0.84	228	362	1
1	1	0.95	36	227	377	6	1	1.26	247	375	8					
2	1	0.80	37	227	376	10	1	0.98	245	384	15	1	0.86	227	371	10
	12		36	227	376	10										
	18		36	227	376	10										
3							1	1.23	246	386	21	1	0.83	228	370	11
							3		246	386	22					
							10		246	388	21					
							16		245	387	21					
4												1	0.81	228	371	13
												3		228	370	12
												7		227	370	13
												9		228	371	13

^aDraw ratio. ^bInherent viscosities were measured at 30 °C by using 0.1g/dL solutions in a phenol/1,1,2,2-tetra- chloroethane (w/w = 50/50) mixture.

^cInitial weight reduction onset temperature. ^dWeight percent of residue at 600 °C.

3.4 기계적 성질

Tables 3~5에 유기화 점토 투입 양에 따른 최종 인장 강도, 초기탄성률 및 파단 신도의 변화를 폴리에스테르 종류에 따라 각각 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이, PBT의 인장 강도 경우에는 인신 비가 1일 때 점토의 양이 0에서 2 wt%로 증가함에 따라 41에서 58 MPa로 약 30% 증가하였다. 이는 점토가 매트릭스 고분자인 PBT에 매우 잘 분산되어 얻어진 결과로 알 수 있다. 탄성률의 경우에도 인장 강도와 비슷한 경향을 보이는데, 즉 점토의 양이 0에서 2 wt%로 증가함에 따라 초기 탄성률은 1.37에서 3.33 GPa로 약 2.5배 증가하였다. 이처럼 탄성률이 증가하는 이유는 점토 자체가 가지고 있는 강인함과 큰 값의 aspect ratio를 가진 점토의 일정한 배향성으로 설명할 수 있다. 더욱이 점토 사이에 삽입된 고분자의 배향된 주사슬이 늘어나기 어려운 점도 탄성률의 증가에 도움이 될 수 있다.^{37,38} 분산된 유기화 점토의 양에 따라 파단 신도는 순수한 PBT와 거의 비슷한 값인 2~3%의 일정한 값을 보여주었다.

일정한 유기화 점토 함량에서 연신 비를 변화시키면서 얻은 기계적 성질의 결과는 모두 연신 비가 증가함에 따라 오히려 그 값들이 감소하였다. 예를 들어, 유기화 점토가 1 wt%인 경우, 연신 비가 1~18로 증가하면 인장 강도는 55에서 48 MPa로 줄어들며, 2 wt%인 경우도 마찬가지로 58에서 28 MPa로 급격하게 감소한다. 이런 경향은 초기 탄성률의 경우에도 마찬가지로 나타난다. 즉, 1 wt%인 경우, 연신 비가 1~18로 증가하면 탄성률은 2.96에서 2.33 GPa로 줄어들며, 2 wt%인 경우에도 3.33에서 2.21 GPa로 감소하였다. Coil-like한 성질로 대표되는 열가소성 고분자에서는 일반적으로 연신 비의 증가에 따라 기계적 인장 성질이 증가하는 것으로 알려져 있지만, 본 연구에서 사용된 복합재료 섬유에서는 연신 비가 증가함에 따라 오히려 기계적 성질이 저하되는 결과를 보여주었다. 이 결과는 연신 시에 섬유의 과도한 stretching으로 인해 복합재료 중 유기물질인 매트릭스 고분자는 늘어나지만, 무기 물질인 점토는 고분자만큼 늘어나지 못해 점토 주위에 생기는 void나 debonding 현상으로 설명되는데, 이것이 기계적 성질의 급격한 감소의 원인으로 나타난다. 이런 결과는 이미 많은 연구자들에 의해 이론적으로 보고가 되고 있지만,^{39,41} 워낙 작은 크기의 void들이라서 전자현미경으

Table 3. Tensile Properties of PBT Nanocomposite Fibers

Organoclay (wt%)	D.R. ^a	Ult. str. (MPa)	Ini. mod. (GPa)	E. B. ^b (%)
0	1	41	1.37	3
(pure PBT)	12	43	1.69	3
	18	46	1.71	3
1	1	55	2.96	3
	12	52	2.57	3
	18	48	2.33	2
2	1	58	3.33	2
	12	35	2.45	2
	18	28	2.21	2

^aDraw ratio. ^bElongation percent at break.

로도 구체적인 증거를 제시하지 못하고 있다.⁴² 본 연구실에서도 여러 번 전자현미경으로 시도를 하였으나 사진을 얻는 데는 실패하였다. 파단 신도는 분산된 유기화 점토의 양이나 연신 비에 무관하게 거의 일정한 2~3%의 값을 보여주었다.

Table 4에 PET의 경우를 나타내었다. 인신 비가 1일 때, 유기화 점토의 투입 양이 0에서 3 wt%로 증가하면 최종 인장 강도는 46에서 71 MPa로 꾸준히 증가하며, 초기 탄성률 역시 2.21에서 약 2배인 4.10 GPa로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 연신 비를 1에서 16으로 서서히 증가시키면 기계적 성질은 PBT와 마찬가지로 오히려 감소하였다. Table 5의 PTT의 경우에서도 다른 두 가지 폴리에스테르인 PBT와 PET와 마찬가지로, 유기화 점토 양의 증가에 따라 기계적 성질은 증가하지만, 연신 비의 증가는 반대로 기계적 성질의 감소를 보여주었다. 하지만 특이하게 PTT의 경우에는 연신 비에 따른 탄성률의 감소가 거의 없었으며, 다른 두 가지 폴리에스테르인 PBT나 PET의 경우와 비교해 보았을 때에도 감소되는 정도가 훨씬 작았다. 이런 결과는 PTT 자체가 가지고 있는 매우 좋은 탄성 복원력(elastic recovery) 때문에 void나 debonding이 다른 고분자에 비해 훨씬 적어서 생기는 결과로 설명된다. PET와 PTT의 파단 신도는 PBT와 마찬가지로 유기화 점토의 투입 양에 무관하게 모두 2~3% 정도를 나타내었다.

Table 4. Tensile Properties of PET Nanocomposite Fibers

Organoclay(wt%)	D.R. ^a	Ult. Str.(MPa)	Ini. Mod.(GPa)	E. B. ^b (%)
0 (pure PET)	1	46	2.21	3
	3	47	2.24	3
	10	51	2.28	3
	16	51	2.39	2
1	1	58	2.88	3
	3	56	2.80	3
	10	50	2.63	3
	16	48	2.47	3
2	1	68	3.31	3
	3	55	2.63	3
	10	54	2.51	3
	16	51	2.29	3
3	1	71	4.10	3
	3	68	3.40	3
	10	62	3.12	2
	16	5	3.08	3

^a Draw ratio. ^b Elongation percent at break.**Table 5. Tensile Properties of PTT Nanocomposite Fibers**

Organoclay(wt%)	D.R. ^a	Ult. Str.(MPa)	Ini. Mod.(GPa)	E. B. ^b (%)
0 (pure PTT)	1	32	1.77	2
	3	35	1.85	2
	7	35	1.94	2
	9	34	2.02	3
2	1	43	2.61	2
	3	40	2.58	2
	7	41	2.54	2
	9	41	2.57	2
3	1	45	2.76	3
	3	45	2.74	2
	7	38	2.77	2
	9	38	2.77	2
4	1	48	3.08	2
	3	46	3.10	3
	7	40	3.09	3
	9	41	3.04	2

^a Draw ratio. ^b Elongation percent at break.

4. 결론

두 가지 단량체인 DMT(Dimethyl terephthalate)와 디올(diols) 유도체들을 유기화된 점토 층 사이에 직접 삽입시킨 후에 고분자 반응을 유도하여 PBT, PET, PTT 등의 폴리에스테르를 각각 합성하였다. 내열성이 우수한 C₁₂PPH-MMT를 유기화 점토로 이용하여 각각 다른 wt% 별로 *in-situ* intercalation 중합법을 이용하여 나노복합체료를 얻었다. 얻어진 시료는 모세관 레오메터를 이용하여 다양한 연신 비에 따라 방사하였다. 유기화 점토의 wt%와 연신 비에 따라 얻어진 폴리에스테르 나노복합체료 섬유의 열적, 기계적 성질 및 모폴로지 등을 측정 후 그 값들을 각각 비교하였다.

유기화 점토의 양을 서서히 증가시키면 합성된 모든 나노복합체료 섬유의 열 안정성은 증가하였다. 첨가된 유기화 점토의 대부분은 나노크기로 분산되었으나, 일부는 뭉쳐있음이 X-선 회절도와 TEM으로 확인되었다. 기계적 성질에서, 최종 인장 강도와 초기 탄성률의 경우는 첨가되는 유기화 점토의 양에 따라 서서히 증가하

였다. 하지만 연신 비를 증가시키면 오히려 기계적 성질은 급격히 감소함을 보였다. 이런 결과는 유기물인 고분자와 무기물인 점토 사이의 인력이 없고 외부 응력에 대한 변형이 각각 다르기 때문으로 설명된다. 그러나 본 연구를 통하여 소량의 유기화 점토의 분산만으로도 폴리에스테르 나노복합체 섬유의 열적, 기계적 성질을 증가시키는데 매우 효과적임을 알 수 있었으며, 연신 비에 따른 기계적 물성의 저하는 앞으로 해결해야 할 과제를 알았다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 지역대학 우수과학자 지원사업(R05-2003-000-10438-0)에 의해 지원되었다.

참고문헌

1. T. J. Pinnavaia, *Science*, **220**, 365 (1983).
2. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
3. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
4. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31 (1999).
5. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2001.
6. Y. Imai, S. Nishimura, E. Abe, H. Tateyama, A. Abiko, A. Yamaguchi, T. Aoyama, and H. Taguchi, *Chem. Mater.*, **14**, 477 (2002).
7. G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 1 (1999).
8. A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119 (1995).
9. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
10. M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, and U. W. Suter, *Macromolecules*, **36**, 9851 (2003).
11. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
12. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1998).
13. J. S. Shelley, P. T. Mather, and K. L. DeVries, *Polymer*, **42**, 5849 (2001).
14. Y. Li and H. Ishida, *Chem. Mater.*, **14**, 1398 (2002).
15. X. Li, T. Kang, W.-J. Jo, J.-K. Lee, and C.-S. Ha, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1306 (2001).
16. K. E. Strawhecker and E. Manias, *Chem. Mater.*, **12**, 2934 (2000).
17. I. Cendoya, D. Lopez, A. Alegria, and C. Mijangos, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1968 (2001).
18. I. L. Jin, T. T. Albrecht, H. C. Kim, T. P. Russell, and J. Wang, *Polymer*, **42**, 5947 (2001).
19. S. H. Hwang, S. W. Paeng, J. Y. Kim, and W. Huh, *Polym. Bull.*, **49**, 329 (2003).
20. D. Wang, J. Zhu, Q. Yao, and C. A. Wilkie, *Chem. Mater.*, **14**, 3837 (2002).
21. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **12**, 11 (1999).
22. J.-H. Chang, Y. U. An, S. J. Kim, and S. Im, *Polymer*, **44**, 5655 (2003).
23. J.-H. Chang, S. J. Kim, Y. L. Joo, and S. Im, *Polymer*, **45**, 919 (2004).
24. J.-H. Chang and Y. U. An, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **40**, 670 (2002).
25. S. H. Hsiao, G. S. Liou, L. and M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
26. Y. Ke, J. Lu, X. Yi, J. Zhao, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 808 (2000).
27. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 808 (2003).
28. C. H. Davis, L. J. Mathias, J. W. Gilman, D. A. Schiraldi, J. R. Shields, P. Trulove, T. E. Sutto, and H. C. Delong, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2661 (2002).
29. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).

30. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
31. J.-H. Chang, B. S. Seo, and D. H. Hwang, *Polymer*, **43**, 2969 (2002).
32. T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
33. Z. Wang, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2200 (1996).
34. A. Akelah and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589 (1996).
35. A. Okada and A. Usuki, *Mater. Sci. Eng.*, **C3**, 109 (1995).
36. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1755 (1993).
37. L. Chen and S.-C. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3298 (2003).
38. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
39. K. K. Chawla, *Composite Materials Science and Engineering*, Springer-Verlag, NY, 1987.
40. W. A. Curtin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2837 (1991).
41. D. Shia, Y. Hui, S. D. Bumside, and E. P. Giannelis, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 887 (1987).
42. R. W. Siegel, S. K. Chang, B. J. Ash, J. Stone, P. M. Ajayan, R. W. Doremus, and L. S. Schadler, *Scripta. Mater.*, **44**, 2061 (2001).