

PAA/PHA/Organoclay 나노복합재료의 제조 및 특성

윤두수 · 최재곤^{*,†} · 조병욱^{**}

조선이공대학 생명환경화학공과, *조선대학교 공과대학 응용화학소재공학과, **조선대학교 공과대학 생명화학공학과
(2010년 1월 20일 접수, 2010년 2월 25일 수정, 2010년 2월 27일 채택)

Preparation and Properties of PAA/PHA/Organoclay Nanocomposite

Doo Soo Yoon, Jae Kon Choi^{*,†}, and Byung Wook Jo^{**}

Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering,

Chosun University College of Science & Technology, Gwangju 501–744, Korea

*Department of Polymer Science & Engineering, Chosun University, Gwangju 501–759, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501–759, Korea

(Received January 20, 2010; Revised February 25, 2010; Accepted February 27, 2010)

초록: Poly(amic acid) (PAA), poly(*o*-hydroxyamide) (PHA) 및 층상형인 유기화 점토를 블렌딩하여 나노복합재료 필름을 제조하였다. PAA/PHA 나노복합재료들의 모폴로지를 연구하기 위해 XRD, SEM 그리고 TEM을 사용하였으며 DMA, TGA, UTM, LOI 및 PCFC를 이용하여 나노복합재료들의 기계적, 열적 성질 및 난연성을 조사하였다. 유기화 점토는 PAA/PHA 매트릭스에 잘 분산되어 박리 및 삽입형 모폴로지를 보였다. PAA/PHA 블렌드에 3 wt% 유기화 점토를 첨가함으로써 PAA/PHA 블렌드의 초기 모듈러스가 약 48% 향상된 3.68 GPa까지 증가하였다. 유기화 점토 함량이 4 wt% 이상에서는 초기 모듈러스와 인장강도가 모두 감소하였는데 이는 PAA/PHA 매트릭스에 대한 유기화 점토의 뭉침 현상 때문인 것으로 유추된다. 유기화 점토의 함량이 3 wt% 이하일 때 PAA/PHA 나노복합재료들의 열 안정성 및 난연 특성들은 유기화 점토의 함량이 증가함에 따라 증가하였다.

Abstract: Nanocomposite films were prepared by blending poly(amic acid) (PAA), poly(*o*-hydroxyamide) (PHA) and organically modified montmorillonite (OMMT) that has a layered structure. XRD, SEM and TEM were used to study the morphology of PAA/PHA nanocomposites, and DMA, TGA, UTM, LOI and PCFC techniques were used to characterize the mechanical and thermal properties, and flame retardancy of the nanocomposites. TEM images revealed that OMMT layers were well dispersed in the PAA/PHA matrix and showed exfoliation and intercalation behavior. The addition of 3 wt% OMMT to the PAA/PHA blend increased the initial modulus of PAA/PHA blend to 3.68 GPa that was ca. 48% higher than that of the control PAA/PHA blend. Above 4 wt%, however, both the initial modulus and the tensile strength were found to decrease, which might be due to the aggregation of OMMT in PAA/PHA matrix. When the OMMT content was below 3 wt%, the thermal stability and flame retardancy of the PAA/PHA nanocomposites increased with increasing OMMT content.

Keywords: poly(amic acid), polyhydroxyamides, thermal cyclization reaction, nanocomposite.

서 론

나노에 관한 관심이 증가하면서 나노기술, 나노복합재료, 나노입자, 그리고 나노구조 등의 연구나 응용에 대한 관심이 크게 증가해 왔다. 특히 고분자 나노복합재료의 경우 기존의 복합재료에 비해 소량의 충전제(filler)로도 기계적 성질의 상승, 내열성이나 난연성의 향상, 그리고 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 방벽 역할 등을 하며 일반 복합재료와 달리 실리케이트가 나노 스케일로 분산되어 있기 때문에 고분자의 가공특성을 그다지 저해하지 않는다는 특징을 가지고 있다.^{1–3} 이들의 제조방법에는 중합법, 용액법, 용융법 등이 있으며 용

액법의 경우 고분자를 용매에 용해시킨 후 이를 유기화 층상 실리케이트와 혼합하는 방법으로 본 연구에서도 이 방법을 이용하여 나노복합 재료를 제조하였다.^{4,5}

방향족 polyimide(PI)와 polybenzoxazole(PBO)는 내열성이 우수하고 기계적 성질이 뛰어난 고분자라는 특징을 가지고 있으나 높은 유리전이온도(T_g)와 주사슬의 강직성으로 인해 대부분의 용매에 녹지 않아 가공하기 어렵다는 단점을 지니고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 방법으로 방향족 PI와 PBO 전구체인 poly(amic acid) (PAA)와 polyhydroxyamide(PHA)를 합성한 후 가공하여 열에 의한 고리화 반응을 이용하여 PI와 PBO를 제조하는 방법을 사용하고 있다.^{6–9} 그러나 이들 PAA와 PHA 역시 일반 유기용매에 대한 낮은 용해도 때문에 이를 개선코자 주사슬에 유연한 그룹을 도입하든가 또는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jaechoi@chosun.ac.kr

별기한 그룹을 넣어 구조를 변화시키고자 하는 등 여러 가지 연구를 통해 가공성을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다.^{10,11}

최근 들어 고분자 재료에 대한 난연성 증진 요구가 갈수록 늘어나고 있다. 고분자 재료의 난연화를 이루는 방법은 가연성 가스나 산소를 분리하여 연소를 제어하는 방법, 추가 분해속도를 늦출 수 있도록 고상 부분을 냉각하거나 연소되는 고분자의 표면에 단열층을 형성함으로써 열전달 경로를 차단하여 분해가스 발생을 억제하는 방법, 연소의 원인이 되는 라디칼을 포획하는 방법 등으로 난연성을 확보할 수 있다. 앞에서 언급된 클레이 나노복합재료는 연소시에 발열량을 감소시키고 화재의 확산 속도를 줄일 수 있는 관점에서 고분자 재료에 대한 난연성을 증진시키는데 많은 잠재성을 가지고 있다고 하겠다.¹²

본 연구에서는 각기 뛰어난 물성을 가지고 있으며 구조 또한 유사한 PI와 PBO의 전구체인 PAA 및 PHA를 용액블렌딩하고 여기에 이들의 기계적 성질, 내열 및 난연 특성들을 향상시키고자 유기화 점토를 첨가하여 나노복합재료를 제조하였으며 그들의 여러 가지 특성들을 조사하였다.

실 험

시약. 본 연구에서 사용된 점토는 Na^+ 로 치환된 montmorillonite (MMT)로서 상품명인 Kunipia F(Kumimine Ind. Co.)이며 양이온 교환능은 100 g당 119 meq이었다. 그리고 dodecylamine은 Aldrich사 제품을 그대로 사용하였고 HCl은 동양화학 제품을 정제없이 사용하였다. PAA (poly (amic acid), I.V.=2.13 dL/g, 10 wt% in *N,N*-dimethylacetamide(DMAc) solution)는 본 연구팀에서 합성하여 정제없이 사용하였으며, poly(ethylene glycol)methyl ether (MPEG, $M_n=350$), *p*-toluenesulfonyl chloride, diethyl 2,5-dihydroxy-terephthalate는 Aldrich사 제품을 정제없이 사용하였다. 또, 3,3'-dihydroxybenzidine은 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. DMAc는 건조된 MgSO_4 를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며 thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 그리고 triethylamine은 CaH_2 를 넣고 12시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

중합체들의 합성. 본 연구에서 사용된 PAA는 PMDA, ODA를 이용하여 Tyan 등의¹³ 방법에 의해서 합성하였고 PHA는 Yoon 등의¹⁴ 방법에 의해서 중합체의 용매특성 향상을 위해서 주사슬에 oligo(oxyethylene) 펜던트를 도입하여 중합체를 합성하였다(Scheme 1).

유기화 점토 합성과 나노복합재료 제조 및 특성조사. 본 연구에서 사용된 유기화된 MMT는 An 등의^{14,15} 방법에 의해서 제조하였으며

제조된 유기화 점토, PAA 및 PHA의 나노복합재료는 다음과 같은 방법을 이용하여 제조하였다.

PAA와 PHA의 몰비는 8:2의 조성으로 하였고 이들을 반응기에 넣고 DMAc를 첨가하여 24시간 동안 상온에서 기계식 교반기를 이용하여 격렬하게 교반시켰다. 그리고 또 다른 반응기에 합성된 유기화 점토 (1, 2, 3, 4 wt%)를 DMAc에 잘 분산시킨 후 이미 블렌드된 PAA/PHA=8/2(이하 PAA/PHA 블렌드)를 넣어 1시간 동안 격렬하게 섞는다. 그리고 섞은 용액을 유리판에 도포시킨 후 80 °C의 건조기에서 1시간 동안 건조시켜 용매(DMAc)를 제거한 후 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 수회 세척하고 60 °C의 진공오븐에서 12시간 건조시켰다.

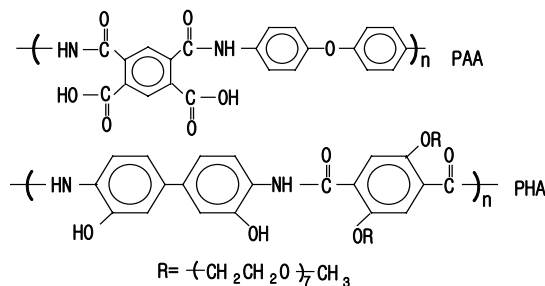
나노복합재료들의 열적 고리화 반응, 중량감소 및 숯(char) 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 실험하였다. 또한, 나노복합재료의 층간 거리를 조사하기 위해 PAN-alytical사의 x-선 회절분석기(X' Pert Pro)를 이용하여 35 KV, 20 mA로 Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation을 이용하였으며 2~10°(2 θ)까지 스캔하였다.

나노복합재료의 모폴로지는 파단면을 관찰하기 위해서 액체질소 중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 백금 코팅시킨 후 Hitachi S-4700 SEM을 이용하여 관찰하였다. 또한, 나노복합재료들의 나노클레이 분산정도를 조사하기 위하여 투과전자 현미경(TEM)을 이용하였고, 이때 시편은 필름을 RMC CRX cryoultramicrotome을 이용하여 절단하여 제조하였다.

나노복합재료의 기계적 성질들을 조사하기 위하여 UTM(Shimadzu)을 이용하여 5 mm/min으로 시편당 7개씩 측정하여 인장강도, 초기 탄성률, 및 신장률을 측정하였다. 또한, 나노복합재료의 동적 기계적 성질을 조사하기 위하여 DMA(TA Q800)를 이용하여 주파수는 1 Hz, 승온 속도는 2 °C/min으로 50~450 °C까지 측정하였다. 나노복합재료들의 난연특성은 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 pyrolysis combustion flow calorimeter(PCFC)와 한계산소지수(limited oxygen index, LOI) 시험기를 이용하였다.^{16,17} PCFC는 알루미늄 팬에 담긴 약 3 mg의 시료를 pyrolyzer에 장착시킨 뒤 질소 분위기하에서 1 °C/s의 속도로 100 °C에서부터 900 °C까지 가열하여 열분해시키고 질소와 산소 혼합가스가 존재하는 900 °C의 연소기에 보내져 완전 연소시킨다. 이때, 소모된 산소의 양이 O_2 분석기에 의해서 측정되고 이를 근거해서 최대 열방출속도(heat release rate, HRR)가 측정되었다. LOI 시험기의 경우 측정용 시편은 0.02 mm(T)×52 mm(W)×140 mm(L)로 하였고 ASTM D 2863에 준하여 3회 반복 측정하여 한계산소지수 값을 얻었다.

결과 및 토론

유기화 점토 제조 확인 및 나노복합재료의 X-ray 분석. 본 연구에서는 나노복합재료를 제조하기 위해 친수성인 Na^+ -MMT를 유기화 공정을 거쳐 유기화 점토로 합성하였고 Table 1에 유기화 점토의 XRD 결과를 나타내었다. Na^+ -MMT와 유기화 점토의 층간 거리는 각각 11.93 Å ($2\theta=7.4^\circ$), 17.31 Å ($2\theta=5.1^\circ$)을 보였고 유기화 점토의 층간거리가 약 5.38 Å 증가한 것을 확인함으로써 Na^+ -MMT 층간에



Scheme 1.

유기물질이 삽입된 유기화 점토가 합성되었음을 확인하였다.^{18,19} 이처럼 유기화합물이 점토에 삽입되었을 경우 매트릭스 고분자와의 상용성을 증가시키고 실리케이트 층간거리를 벌려주어 고분자의 삽입을 더욱 쉽게 한다.

제조된 나노복합재료의 XRD 측정 결과들을 Figure 1에 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 Na^+ -MMT와 유기화 점토는 각각 2θ 가 7.4° (11.93 Å)과 5.1° (17.31 Å)에서 날카로운 회절 피크를 보였다. 그러나 나노복합재료의 경우 2θ 가 5.1° (17.31 Å)에서 보였던 특성피크가 1~4 wt%까지 증가함에도 어떠한 회절 피크도 나타나지 않았다. 이러한 결과는 유기화된 점토가 PAA/PHA 블렌드에 잘 분산이 이루어지고 또한, 이들의 삽입에 의해서 박리된 것으로 판

단된다.²⁰ 그러나 XRD 분석결과만으로 이러한 결론을 내리기는 불충분하기 때문에 SEM 및 TEM 결과와 비교 분석하여야 한다.

최종 제조된 나노복합재료들 중 유기화 점토가 3 wt% 함유된 나노복합재료의 FTIR 그림을 Figure 2에 보였다. 필름제조 과정에서 블렌드 중 PAA의 일부가 고리화 반응이 진행되어 생성된 것으로 보이는 이미드 고리의 C=O 밴드($1780, 1725 \text{ cm}^{-1}$), 방향족 C=C 밴드(1600 cm^{-1}), 아마이드 결합의 C=O 밴드(1650 cm^{-1}), 유기화제와 PHA에 존재하는 지방족 C-H 밴드($2800 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$), PHA와 PAA의 -OH 밴드($2600 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$)들이 존재함을 확인하였다.^{21,22}

나노복합재료의 모폴로지. 나노복합재료의 모폴로지를 분석하기 위해서 전자현미경(SEM 혹은 TEM)을 사용하면 점토 층들의 분산정도 및 삽입형, 박리형, 혹은 혼합형인지를 이들의 사진을 통해서 알 수 있으며 x-선 회절곡선과도 상호비교 분석할 수 있어 매우 유익하게 이용된다. 나노복합재료의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰하기 위해서 액체질소 중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 백금 코팅시킨 후 Hitachi사의 SEM을 이용하여 관찰하였다. Figure 3(a)에 유기화 점토 2 wt%가 들어간 나노복합재료의 SEM 사진을 나타내었다. 여기에서 둥글고 하얀 부분의 PHA domain과 좀 더 작은 크기의 유기화 점토가 전체적으로 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수 있었다. EDs 분석에서 C, O, Mg, Al, Si, Pt 피크를 관찰할 수 있었는데, 이들 피크중 C는 Na^+ -MMT의 유기화 공정에 사용한 dodecylamine 때문에 나타났으며 Pt 피크의 경우 나노복합재료의 절단면 코팅물질로 사용된 백금에 의해 나타난 것으로 생각된다. 그리고 나머지 피크들은 Na^+ -MMT에서 보이는 피크로써 이들을 확인함으로써 나노복합재료가 제조되었음을 알 수 있었다.²³ (b)의 사진은 유기화 점토가 4 wt% 들어간 나노복합재료의 SEM 사진으로써 PAA의 매트릭스에 PHA와 유기화 점토의 계면은 어떠한 뭉침현상이나 약한 상간접착력으로 인해 빠져 나간 부분들이 거의 없는 것을 확인하였고 PAA와 PHA, 유기화 점토의 계면 접착력이 매우 좋다는 것을 알 수 있었다. EDS(energy dispersive spectrometer) 분석에서 앞 (a) 사진과 마찬가지로 각각의 C, O, Mg, Al, Si의 피크들을 확인하였다.

복합재료 내의 실리케이트 층들의 분산정도 및 구조형태를 조사하기 위하여 Zeiss사의 투과전자 현미경(TEM)을 이용하였고 이때 시료는 필름을 RMC CRX cryoultramicrotome을 이용하여 절단하여 제조하였다. Figure 4(a)~(d)에 유기화 점토 3 wt% 및 4 wt% 인 나노복합재료의 TEM 사진을 보였다. Figure 4(a)~(d)에서 검고 긴 실같은 부분은 실리케이트 층을 나타내는데 사진들에서 볼 수 있듯이 PAA/PHA의 매트릭스내에 실리케이트 층이 일부 뭉쳐있는 부분들이 보이거나 비교적 잘 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.²⁴ 이들 TEM 사진들로부터 PAA/PHA/유기화 점토의 나노복합재료에서 실리케이트 층은 박리형과 삽입형이 동시에 존재하는 나노복합재료로 생각된다. 앞 XRD의 조사에서 모든 조성의 나노복합재료의 경우 유기화 점토 특성 피크가 전혀 보이지 않아 완전한 박리형태의 구조일 것이라고 예측하였으나 TEM 사진 분석결과 삽입형과 박리형이 공존함을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 XRD 결과들의 경우 단지 회절하는 형태만을 보여줌으로써 주기적인 유기 구조를 잃게 되는 박리 상태인 복합재료의 구조에 관한 명확한 정보는 제공하지 못하나 TEM은 층간구조를 직접 관찰하여 복합재료 내의 점토 배향이나 분산을 확인함으로써 나노구조의 정량적인

Table 1. XRD Results of Kunipia F and Organoclay

	2θ	d -Spacing(Å)
Kunipia F	7.4	11.93
Organoclay	5.1	17.31

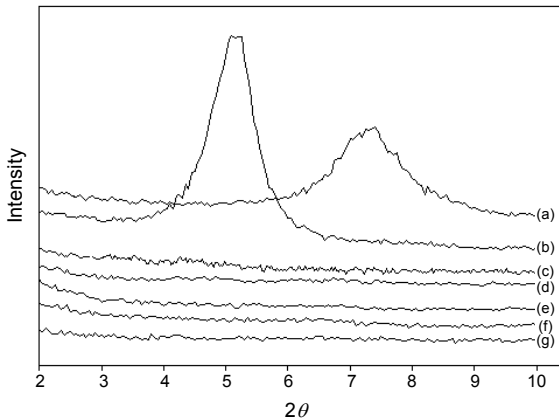


Figure 1. XRD patterns of the nanocomposites, (a) Na^+ -MMT; (b) organoclay; (c) PAA/PHA=8/2; (d) 1 wt%; (e) 2 wt%; (f) 3 wt%; (g) 4 wt%.

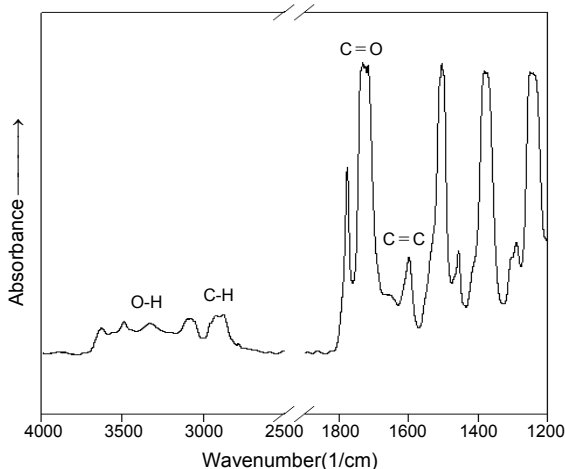


Figure 2. FTIR spectrum of the nanocomposite (organoclay 3 wt%) (KBr).

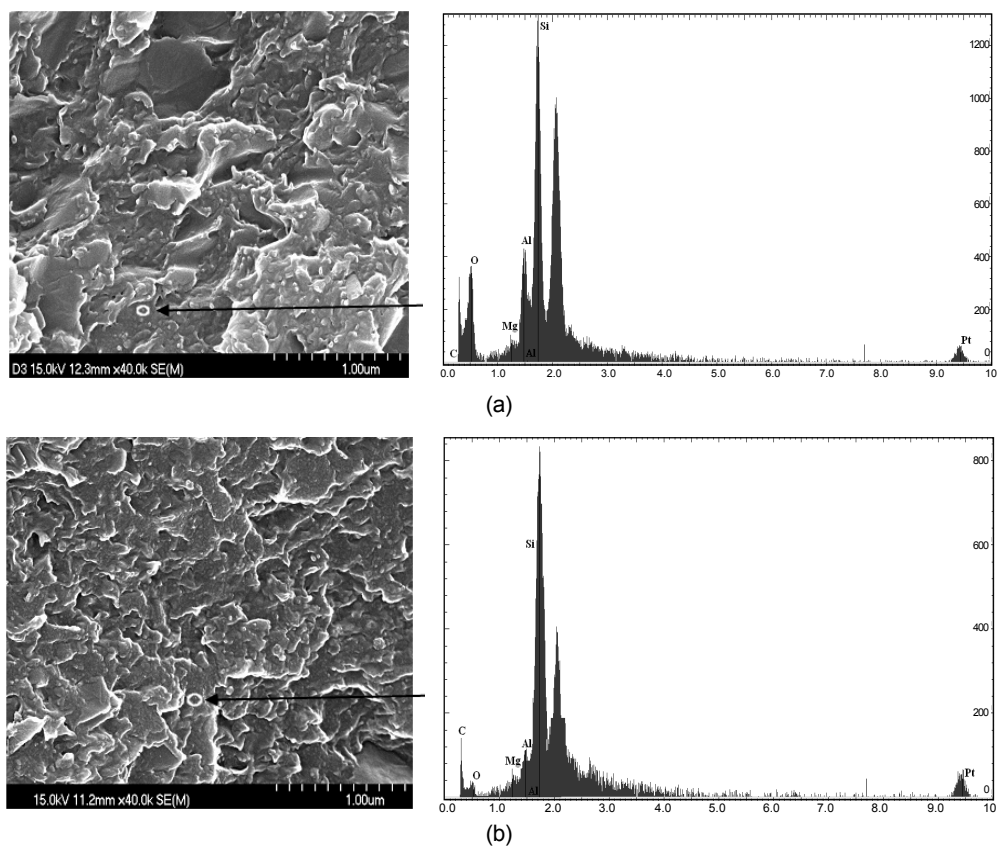


Figure 3. Scanning electron micrographs of nanocomposite, (a) 2 wt% ($\times 40,000$); (b) 4 wt% ($\times 40,000$).

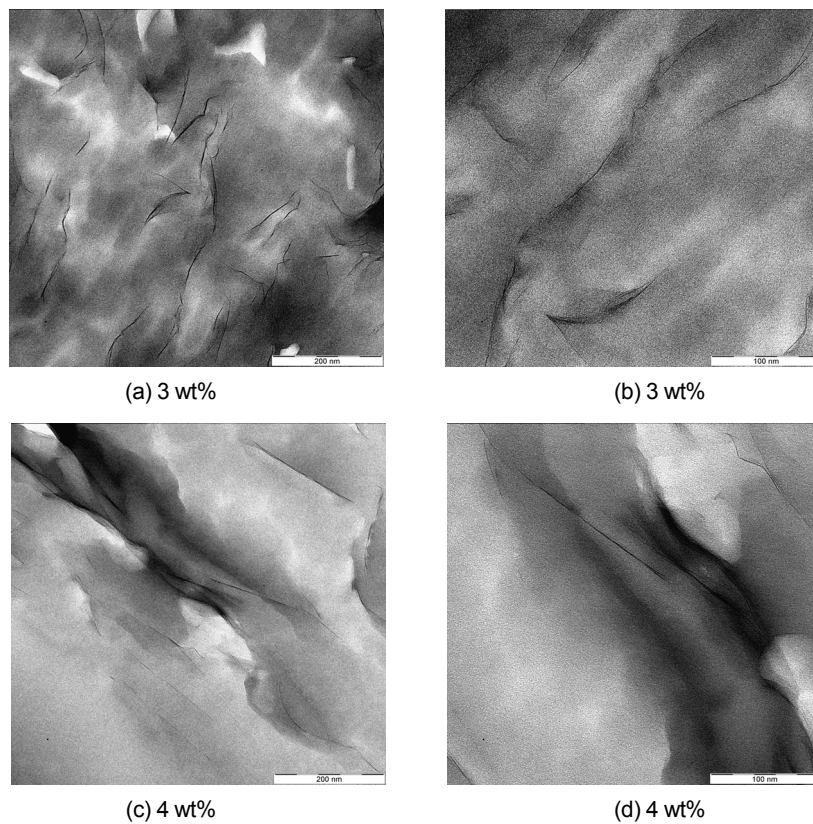


Figure 4. TEM micrographs of nanocomposite.

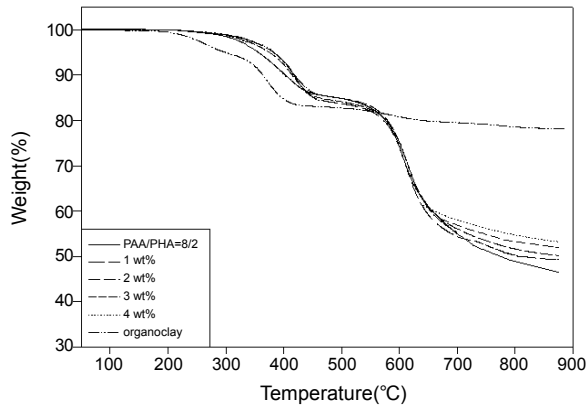


Figure 5. TGA thermograms of nanocomposites.

Table 2. TGA Results of Nanocomposites

Compositions	T_{10}^a (°C)	T_d^{maxb} (°C)	Residue (%) at 900 °C
PAA/PHA=8/2	403	600	46.8
1 wt%	414	615	49.2
2 wt%	417	618	50.2
3 wt%	417	616	51.9
4 wt%	416	615	53.2
Organoclay	363	298	78.2

^a10% weight loss temperature. ^bMaximum degradation temperature in DTG thermograms.

이해를 제공하기 때문이라고 생각된다. 이러한 결과는 다른 연구에서도 보고된 바 있다.²⁴⁻²⁶

나노복합재료의 열적특성. 나노복합재료의 중량감소 및 숯 생성량을 조사하기 위해 질소분위기하에서 승온속도 10 °C/min으로 50~900 °C까지 실험을 하여 그 결과들을 Figure 5와 Table 2에 나타내었다. 이들의 TGA 열곡선은 모두 두 단계의 분해반응을 보이는데 첫 번째 분해단계는 PAA 및 PHA의 물손실과 함께 펜던트인 oligo (oxy ethylene) 단위의 분해반응이 일어나서 보이는 것으로 생각되며 두 번째 단계에서는 PAA와 PHA의 주사슬이 분해되는 것으로 생각된다.²⁷ 나노복합재료의 10 wt% 중량손실온도는 PAA/PHA 블렌드의 경우 403 °C였고 유기화 점토가 첨가된 나노복합재료의 경우 414~417 °C로 유기화 점토가 첨가되지 않았을 때보다 약 11~14 °C 높아졌으며 유기화 점토의 함량증가에 따라 증가하였다. 또한 PAA/PHA 블렌드의 최대분해온도는 600 °C였으나 유기화 점토가 1~4 wt% 첨가된 후 최대분해온도는 615~618 °C로 약 15~18 °C 상승함을 보였다. 유기화 점토의 첨가로 인하여 10 wt% 중량손실온도와 최대분해온도가 증가하는 이유는 고분자 매트릭스에 나노크기로 분산되어 있는 점토층의 장벽효과 즉, 매트릭스 고분자의 열분해에 의해서 발생된 휘발성 물질들의 이탈을 방해하는 역할을 함으로써 나노복합재료의 열적성질이 증가되는 것으로 생각된다.²⁸ 900 °C에서 잔유량 역시 PAA/PHA 블렌드의 경우 46.8%였으나 나노복합재료의 경우 유기화 점토의 함량 증가에 따라 49.2~53.2%로 약 2.4~6.4% 높은 값을 보였다. 고분자 매트릭스에 나노분산된 점토는 고분자가 열분해될 때 숯의 형성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.²⁹ 즉, 고분

Table 3. Flammability of Nanocomposites

Nanocomposite	HRR(W/g)	Total HR(KJ/g)
PAA/PHA=8/2	42	2.6
1 wt%	40	2.2
2 wt%	38	2.0
3 wt%	36	2.0
4 wt%	36	1.9

Table 4. LOI Values of Nanocomposites

Nanocomposite	LOI
PAA/PHA=8/2	37.4
1 wt%	40.0
2 wt%	40.4
3 wt%	40.9
4 wt%	41.0
PEO ^a	15
PP ^a	17
PS ^a	18
PC ^a	27
PPO ^a	28

^aThe values of adopted from literature.³¹

자 재료가 열분해될 때 표면에 형성된 숯은 표면 아래부분에 있는 재료를 보호하고 열분해될 때 발생하는 휘발성 물질들의 방출을 느리게 하므로써 복합재료의 열안정성을 향상시키는 것으로 생각된다.³⁰

나노복합재료의 난연특성. 나노복합재료들의 난연특성 조사는 PCFC를 이용하여 난연특성을 표현하는데 가장 중요한 인자인 열방출속도 (heat release rate, HRR, W/g)를 측정하였고, 한계산소지수 시험기를 이용하여 한계산소지수를 측정하였다.^{15,16} 먼저, PCFC는 균일하며 소량의 시료들에 아주 적합한 가연성 시험 기자재로서 수 mg의 샘플량으로도 측정이 가능하며 여기에서 얻어진 최대 HRR 값들은 측정시 사용된 산소 소모량으로부터 계산되었다. 총열방출(total heat release, total HR)은 HRR대 시간을 직접 적분하여 얻는 단위 질량당 연소가스들의 전체 연소열을 의미한다.

한계산소지수란 고분자 시료가 산소-질소 혼합공기 내에서 연소할 때 불꽃이 사라지는 산소의 부피 퍼센트를 말하는 것으로 산소지수가 클수록 난연특성이 우수함을 의미한다. 한계산소지수 값은 아래의 식 (1)로부터 구하였다.

$$\text{한계산소지수 (LOI, \%)} = [\text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{N}_2)] \times 100 \quad (1)$$

Table 3에 열방출속도(HRR)는 PAA/PHA 블렌드의 경우 42 W/g을 보였고 유기화 점토의 함량이 증가함에 따라 약 40~36 W/g으로 5~14% 정도 감소함을 보였다. Total HR 값들도 PAA/PHA 블렌드의 경우 2.6 KJ/g을 보였으며 유기화 점토 함량에 따라 2.2~1.9 KJ/g으로 감소함을 보여 유기화 점토 함량에 따라 난연특성이 향상됨을 보였다.

수 mg의 폴리머 샘플로 측정된 PCFC와 달리 일정 규격의 필름을 만들어 측정된 한계산소지수 시험결과를 Table 4에 보였다. PAA/PHA 블렌드의 경우 한계산소지수 값은 37.4였으나 나노복합재료의 한계산소지수 값은 유기화 점토의 함량 증가에 따라 증가함을 보였다.

유기화 점토 1 wt%의 경우 한계산소지수 값은 40.0으로 약 2.6이 증가하였으며 4 wt%의 경우 41.0으로 3.6이 증가하여 난연특성이 증가하였음을 보였으며 이들의 결과는 PCFC의 결과와 일치하였다. 참고로 한계산소지수 값 1이 증가 또는 감소하는 것이 숫자상으로는 별 의미 없이 매우 작은 값으로 보이지만 고분자 재료들의 난연성 척도의 의미에서는 상당히 큰 값이다. Table 4에 기존의 고분자 재료들의 한계산소지수 값들을 보였다.

고분자 재료들의 난연특성은 TGA 데이터에서 얻은 최대분해온도 및 잔유량과 밀접한 관계를 가지고 있다고 생각된다. 대부분 나노복합 재료들의 내열성 및 난연특성이 높은 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 고분자 매트릭스에 나노 분산된 점토층들이 표면에 숯 형성을 돕고 열 분해 이후 나노복합재료들은 다층으로 된 carbonaceous silicate 구조를 갖는 숯을 형성한다. 이렇게 형성된 숯은 내부의 재료를 보호하면서 안으로는 열분해에 의해서 형성된 휘발성 물질들의 이탈을 느리게 하며 외적으로는 산소와 열을 차단하는 역할을 함으로써 이들의 난연특성이 향상되는 것으로 알려져 있다.³⁰

본 연구에서도 TGA에서 얻은 최대분해온도 및 잔유량이 유기화 점토의 함량과 함께 증가하였고 PCFC 및 LOI를 통해서 조사된 난연특성 값들도 열적 특성 값들과 난연 특성이 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

나노복합재료의 기계적 성질. Table 5에 PAA/PHA 블렌드 및 나노복합재료 필름들의 인장 특성들을 조사하였다. 표에 의하면 유기화 점토의 함량 증가에 따라 초기 모듈러스와 인장 강도가 증가하고 신장률이 감소됨을 보였다. 예를 들어 PAA/PHA 블렌드의 경우 초기 모듈러스는 2.49 GPa이고 1 wt% 유기화 점토가 첨가되는 경우 3.45 GPa로 원래의 PAA/PHA 블렌드보다 38.5% 증가하였다. 유기화 점토를 3 wt% 첨가했을 경우는 3.68 GPa로 48% 증가함을 보였다. 인장강도 역시 PAA/PHA 블렌드는 79.40 MPa이고 유기화 점토가 1 wt% 첨가하였을 때 89.12 MPa로 12.2% 증가하였고 3 wt% 첨가하였을 때는 97.27 MPa로 22.5% 증가함을 보였으나 모듈러스 값들보다는 인장강도 증가율이 떨어짐을 보였다. 이처럼 나노복합 재료들에 대한 인장 특성들의 증가는 클레이 나노층들의 분산상들이 PAA/PHA 매트릭스 고분자들에 잘 분산되고 또 이들 두 상간의 강한 상호작용에 의해서 기인된 보강효과 때문으로 생각된다. 그러나 4 wt%에서는 모듈러스의 경우는 80.11 GPa로, 인장강도는 2.61 MPa로 감소함을 보였다. 이는 아마도 전자현미경 분석에서 언급되었던 바와 같이 클레이 나노층들이 매트릭스 고분자내에 잘 분산되지 못하고 일부분들이 뭉쳐있기 때문으로 생각된다. 즉, 나노 스케일 수준에 있는 소량의 미분산된 유기 층들이 인장특성들의 감소를 야기시킨 것으로 생각된다. 또한, 복합재료 필름들의 신장률은 PAA/PHA 블렌드가 12.99%에서 유기화 점토 4 wt% 첨가하였을 때 3.42%로 줄어들어 약 74% 감소함을 보였다. 이처럼 나노 점토 함량 증가에 따라 복합 재료들의 신장률이 계속 감소하는 경향성을 보이는 것은 견고한 무기 충전제들의 첨가로 인한 나노복합재료들의 강직성이 증가하기 때문으로 생각된다.

나노복합재료들의 동적·기계적 거동을 살펴보기 위해서 DMA를 이용하여 PAA, PAA/PHA 블렌드 및 나노복합재료들의 저장 탄성률을 50~450 °C까지 측정하였고 이들을 Figure 6에 보였다. 비교를 위해 보여진 순수한 PAA의 저장 탄성률 곡선의 경우 모듈러스 값

Table 5. Mechanical Properties of Nanocomposites

Nanocomposite	Tensile strength (MPa)	Initial modulus (GPa)	Elongation (%)
PAA/PHA=8/2	79.40	2.49	12.99
1 wt%	89.12	3.45	7.34
2 wt%	92.78	3.52	5.98
3 wt%	97.27	3.68	4.69
4 wt%	80.11	2.61	3.42

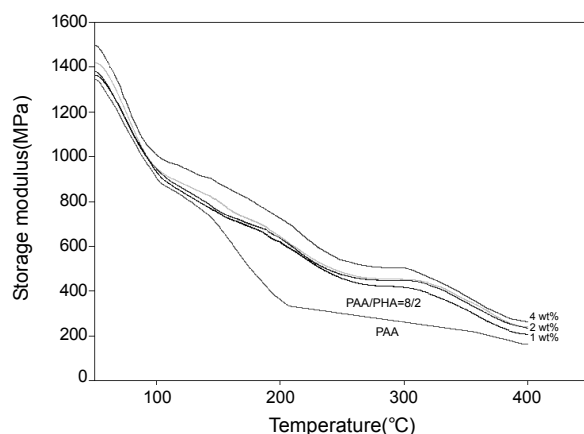


Figure 6. Storage modulus of nanocomposites.

이 약 130 °C에서부터 급격히 감소하다가 200 °C 이후에서 부터는 서서히 감소하는 모습을 보였다. 통상 PAA의 경우 120~230 °C 정도까지의 온도 영역은 열적 고리화 반응이 일어나는 온도 구간으로써 고리화 반응이 끝난 230 °C 이후부터는 PI로 전환되기 때문에 모듈러스 값들이 급격히 감소하지 않고 완만하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. PAA/PHA 블렌드의 경우 100 °C 이후부터는 순수한 PAA보다 뚜렷하게 더 높은 저장 탄성률 값들을 보이는데 이는 PAA보다는 기계적, 열적 성질이 더 높은 PHA와의 블렌드때문이다.³² PAA/PHA 블렌드 및 나노복합재료들의 저장 탄성률 곡선들을 보면 모두가 거의 순수한 PAA와 유사한 거동을 보였는데 단지 약 260~300 °C 영역에서 PAA와 달리 감소되지 않고 일정한 값들이 유지되는 것을 볼 수 있었다. 이 온도 구간(260~300 °C)은 PHA의 열적 고리화 반응이 일어나는 온도 영역으로 블렌드 중 PHA가 강직한 PBO로 전환되면서 블렌드의 저장 탄성률을 떨어뜨리지 않고 일정구간 그대로 유지시킨 것으로 생각된다. 또한, 유기화 점토의 함량에 따라 나노복합재료들의 저장 탄성률 값들이 증가함을 보였다. 이는 기계적 성질에서 보여 주었던 결과들과 일치하며, 앞에서 언급하였던 것처럼 나노 크기로 분산되어 있는 유기 점토 층들의 매트릭스 고분자에 대한 보강효과 때문이라고 생각된다.

결론

본 연구에서 제조한 PAA/PHA/OMMT 나노복합재료 특성은 다음과 같다.

XRD 결과 분석에서, 유기화 점토는 2θ 가 5.1°(17.31 Å)에서 날카로운 회절 피크를 보였으나 어떠한 조성의 나노복합재료 XRD에서

도 회절피크를 보이지 않았다. SEM 및 TEM 사진을 통해서 나노복합재료의 모폴로지는 유기화 점토가 비교적 균일하게 분산되어 있었고 계면접착력 또한 좋았으며 실리케이트 층이 박리형과 삽입형이 동시에 존재하는 혼합형 나노복합재료가 제조되었음을 알 수 있었다.

나노복합재료의 열적 특성을 조사하기 위해서 TGA에서 측정된 최대 분해온도 및 900 °C에서의 잔유량은 유기화 점토의 함량에 따라 전자는 원래의 PAA/PHA 블렌드보다 15~20 °C 증가하였고 후자는 2.4~6.4% 증가하였음을 보였다. 나노복합재료들의 난연특성을 조사하기 위해서 측정된 HRR은 유기화 점토 함량 증가와 함께 5~19% 감소하였고 한계산소지수 값들은 2.6~3.9가 증가함을 보여 나노복합재료들의 난연특성이 향상되었음을 확인하였다. 나노복합재료들의 인장강도 및 초기 탄성률은 유기화 점토 함량과 함께 각각 0.8~22.51%, 5.0~47.8% 증가하였고, 동적·기계적 성질 역시 유기화 점토 함량과 함께 증가하였다.

감사의 글: 이 논문은 2006년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참 고 문 헌

1. P. C. LeBaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
2. M. Alexander and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. Res.*, **28**, 1 (2000).
3. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
4. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
5. T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
6. Y. Imai, K. Itoya, and M. A. Kakimoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2251 (2000).
7. N. Ogata, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **53**, 191 (1992).
8. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Polymer(Korea)*, **30**, 478 (2006).
9. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Polymer(Korea)*, **32**, 77 (2008).
10. S. H. Hsiao and M. H. He, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4014 (2001).
11. S. L. C. Hsu and W. C. Chen, *Polymer*, **43**, 6743 (2002).
12. B. N. Jang and J. H. Choi, *Polym. Sci. Tech.*, **20**, 8 (2009).
13. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Polymer*, **40**, 4877 (1999).
14. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Polymer(Korea)*, **29**, 493 (2005).
15. Y. U. An, J. H. Chang, Y. H. Park, and J. M. Park, *Polymer(Korea)*, **26**, 381 (2002).
16. R. N. Walters and R. E. Lyon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 548 (2003).
17. R. N. Walters and R. E. Lyon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 27 (2004).
18. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
19. Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X. Y. Wang, Y. C. Ke, and Z. N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2063 (1999).
20. M. H. Jung and J. H. Jang, *Polymer(Korea)*, **31**, 518 (2007).
21. J. H. Chang and K. M. Park, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2185 (2000).
22. K. S. Yang, D. D. Edie, D. Y. Lim, Y. M. Kim, and Y. O. Choi, *Carbon*, **41**, 2039 (2003).
23. W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak, J. Karger-kocsis, A. A. Apostolov, and U. S. Ishiaku, *Polymer*, **44**, 7427 (2003).
24. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
25. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
26. X. Li, T. Kang, W. J. Jo, J. K. Lee, and C. S. Ha, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1306 (2001).
27. S. Kim, D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Elastomer*, **42**, 177 (2007).
28. S. Y. Tsay, B. K. Chen, and C. P. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2966 (2006).
29. S. Wang, Y. Hu, Z. Li, Z. Wang, Y. Zhuang, Z. Chen, and W. Fan, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 951 (2003).
30. S. Wang, Y. Hu, Z. Li, Z. Wang, Y. Zhuang, Z. Chen, and W. Fan, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 951 (2003).
31. Malcolm P. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*, Oxford University Press, New York Oxford, 1999.
32. J. H. Chang and R. J. Farris, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 320 (2000).