

Poly(amic acid)/organoclay 나노복합체의 열적특성 및 난연성

김 선·윤 두 수*·최 재 곤*[†]·조 병 욱**

한국화학연구원 신뢰성평가센터,

*조선대학교 공과대학 응용화학소재공학과, **조선대학교 생명화학공학과
(2007년 8월 3일 접수, 2007년 9월 13일 수정 및 채택)

Thermal Properties and Flame Retardancy of Poly(amic acid)/Organoclay Nanocomposites

Sun Kim, Doo-soo Yoon*, Jae-kon Choi*[†], and Byung-wook Jo**

Korea Research Institute of Chemical Technology Reliability Assessment Center,
100 Jand-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

*Department of Polymer Science & Engineering, Chosun University, Gwang-ju, 501-759, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chosun University, Gwang-ju, 501-759, Korea

(Received August 3, 2007, Revised & Accepted September 13, 2007)

요 약 : 유기화된 montmorillonite(O-MMT)와 인을 포함하는 polyamic acid(PPAA)를 용액 블렌딩하여 PAA/organoclay 나노 복합체를 제조하였다. 이들 나노 복합체들의 연구를 위하여 FT-IR, DSC, TGA, PCFC, SEM 그리고 XRD를 이용하였다. 나노복합체들의 제조확인인 FT-IR과 XRD 분석을 통하여 확인하였다. SEM 사진들은 O-MMT가 매트릭스 고분자에 비교적 고르게 분산되어 있음을 보여 주었고, XRD 결과를 통하여 O-MMT가 intercalation 되었음을 확인하였다. O-MMT/PPAA 나노복합체들의 열안정성 및 난연성은 순수한 PAA 보다 크게 높았으며, O-MMT/PPAA-0.2, 0.4, 0.6 복합체들의 열방출 용량과 총열방출 값들은 인의 함량 증가와 함께 감소하였다. 본 연구에서 제조된 나노복합체 필름들이 화재안전재료로서 사용될 수 있는 잠재성을 가지고 있음을 확인하였다.

ABSTRACT : Polyamic acid(PAA)/organoclay nanocomposites containing phosphorous were prepared by solution blending of phosphorylated PAA(PPAA) and organically modified montmorillonite(O-MMT) as a type of layered clays. The nanocomposites were characterized by FT-IR, DSC, TGA, PCFC, SEM, and XRD. The preparation of nanocomposites was confirmed by FT-IR and XRD. SEM pictures showed that the organoclay was dispersed well in the PAA matrix relatively. XRD results indicated that the O-MMT layers were intercalated. The thermal stability and flame retardancy of O-MMT/PPAA nanocomposites were higher than those of pure PAA. PCFC results also showed that the heat release capacity and total heat release values of O-MMT 4 wt%/PPAA-0.2, 0.4, 0.6 composites were decreased with increasing the mole ratio of phosphorous. It was found that the nanocomposite films had the potential to be used as a fire safe material.

Keywords : nanocomposites, phosphorylated PAA, organoclay, heat release capacity

[†] 대표저자(e-mail : jaechoi@chosun.ac.kr)

I. 서 론

많은 고내열성 수지중 내열성을 비롯한 여러 물성이 탁월한 것 중의 하나가 방향족 폴리이미드(aromatic polyimide, PI) 수지이다. 방향족 PI는 우수한 열안정성, 산화안정성, 기계적 특성 및 내약품성, 치수안정성 등의 특성을¹ 지니고 있으며, 응용분야로써는 항공우주산업 분야에서 전선이나 케이블의 피복 또는 절연막으로 사용되고, 복합재 등의 포장산업 분야에서 유리나 금속 대체 신소재로서 각광을 받고 있고,² 또한, 비행기의 내장재,³ 컴퓨터나 반도체 전자 산업용 소재로 사용되고 있다.⁴ 그러나 위와같은 특성을 가진 방향족 PI는 고리구조와 탄소-탄소의 결합 등으로 구성되어 있어 구조적으로 강직하고 T_g (glass transition temperature, T_g)가 높으며 가공이 어렵거나 불가능하다. 따라서 대부분의 PI는 전구체인 PAA(polyamic acid)를 제조하여 가공한 후 열에 의한 고리화 반응으로 PI로 전환한다.

방향족 PI를 사용하여 나노복합체를 제조하는 연구가 내열성과 기계적 성질의 증진이 요구되는 응용 분야에서 많이 이루어져왔다. 이러한 연구의 일환으로 실리카, 알루미늄 니트라이드, 클레이 등과 같은 무기물을 PI 매트릭스에 직접 나노 크기로 분산시키거나, 클레이 층간에 작용하는 반데르발스 인력으로 인해 고분자 수지와 클레이와의 상용성을 떨어뜨려 이들의 상용화제로서 저분자량 유기화제를 합성한 다음 클레이 층상구조 사이에 삽입한 후 고분자 수지의 침투를 용이하게 해주는 등 PI/clay 나노복합체 제조에 관한 많은 연구가 수행 되었다.^{5,6} 이들은 순수한 PI와 PBO 보다 더 낮은 열팽창계수와 유전상수, 우수한 내열성, 기계적 특성과 장벽 특성 등이 향상되었음이 보고되었다.

최근 들어 많은 분야에 소재로 사용되고 있는 고분자 재료에 대한 난연성 증진 요구가 갈수록 늘어나고 있다. PI의 경우도 전자산업의 응용을 위해서 주로 기계적 성질 향상에 많은 관심을 기울여 왔으나, 기존에 사용되는 PI보다 높은 난연성을 갖는 PI가 개발된다면, 항공우주 산업 분야 등 이를 요구하는 많은 분야에서 PI의 적용분야가 넓어

질 것이다.

고분자 재료의 난연성을 향상시키기 위한 가공 방법으로는 주로 난연제를 첨가제로 하여 고분자 재료와 물리적으로 블렌드하는 방법을 사용한다. 난연제로는 주로 무기물질들이 많이 사용되며, 매트릭스 고분자 대비 작게는 미량에서부터 50% 이상까지 첨가된다. 이처럼 물리적인 블렌딩 방법에 의해서 제조된 고분자 재료의 난연성은 첨가된 난연제가 매트릭스 고분자에 얼마만큼 잘 분산되어 있는가에 따라 크게 의존한다. 따라서 이러한 문제점들을 줄이기 위해서 일부 연구자들은 매트릭스 고분자와 난연성을 향상시킬 수 있는 화합물을 직접 화학 결합시키는 방법을 사용하여 원하는 효과를 얻고자 시도하였다. Chang 등⁷은 polyimide에 도입된 히드록시 그룹에 diphenylphosphoryl chloride를 축합반응 시킨 후 이들 중합체들의 열분해 특성들을 비교 분석하였으나 난연성에 대해서는 언급하지 않았고, Ranganathan 등⁸도 주사슬에 phosphonate가 도입된 polyarylate를 합성한 후 이들의 열적 특성 및 난연특성 등에 대해서 발표하였다.

따라서 본 연구에서는 PAA의 난연특성을 향상시키고자 PAA/organoclay 나노복합체를 제조하기 위해서 PAA에 난연성을 향상시킬 수 있는 인 화합물을 조성별로 반응시킨 다음, 이들과 organoclay를 용액 블렌드하여 고분자 나노 복합체를 제조하였다. 이들의 열적 특성은 DSC, TGA를 난연성은 PCFC를, 모폴로지는 X-선 회절 분석기와 SEM을 이용하여 조사하였다.

II. 실 험

1. 중합체

Poly(amic acid)(PAA)는 본 연구실에서 합성한 것으로서 N,N-dimethylacetamide(DMAc)에 10 wt% 농도로 용해되어 있고 고유점성도는 2.10 dl/g이다.⁹ 오산화인(P_2O_5 , KANTO Chemical사, 98.0%)과 에탄올은 정제없이 사용하였고, DMAc는 calcium hydride로 24시간 잘 교반시킨 후 진공 감압 증류하여 사용하였다. 점토는 Na^+ 로 치환된 MMT로서 상품명인 Kunipia F(Kumimine Ind. Co.)를 사용하였

고, 양이온 교환능은 100 g당 119 meq이었다. 그리고 dodecylamine은 Aldrich사 제품을 그대로 사용하였고, HCl은 동양화학 제품을 그대로 사용하였다.

2. 유기화된 MMT 합성

유기화된 MMT(O-MMT)는 An 등¹⁰의 방법을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. Na⁺-MMT 2 g을 130 mL의 탈 이온 증류수에 넣고 80°C에서 1시간 동안 격렬하게 저어준다. 한편으로 1 mL의 HCl을 50 mL의 탈이온수에 넣은 후, 여기에 dodecylamine 0.8 g을 넣고 잘 섞으면서 이를 80°C로 유지시켜준다. 준비된 Na⁺-MMT 용액에 dodecylamine 용액을 넣어 격렬하게 저어주면서 1시간 동안 반응시킨다. 합성된 유기화된 클레이를 거른 후, 물에 탄올, 물의 순서로 수회 세척한 후 미 반응 Cl 이온이 있는지 0.1 M AgNO₃ 용액으로 확인한 후 침전물을 걸러서 진공 건조기에 넣어 실온에서 24 시간 동안 건조시켜 유기화된 MMT를 얻었다.

3. PAA의 포스포릴화 및 나노복합체 필름 제조

PAA의 열적 및 난연특성을 향상시키기 위해 인을 포함한 PAA와 유기화된 MMT의 나노복합체를 제조하였고 그 제조방법은 다음과 같다.

먼저, N,N-dimethylacetamide(DMAc)에 10 wt%로 용해되어 있는 PAA에 각각의 다른 몰 비로 오산화인(P₂O₅)을 글러브 박스 안에서 첨가해 상온에서 14시간 동안 교반시켜 포스포릴화 하였다. 오산화인(P₂O₅)의 몰 비는 0.2에서 0.6까지 변화시켰다. 그리고 또 다른 반응기에 합성된 유기화된 MMT (1, 2, 4 wt%)를 DMAc에 잘 분산시킨 후, 포스포릴화된 poly(amic acid)(PPAA)용액을 넣어 2시간 교반시켰다. 이렇게 만들어진 용액을 유리판에 도포한 후 40°C에서 18시간 동안 건조시킨 후, 건조된 나노복합체 필름은 용매 제거를 위해 에탄올에 24 시간동안 방치하였다. 마지막으로 40°C의 진공오븐에서 6시간 건조를 통해 나노복합체 필름을 얻었다.

4. 나노복합체의 확인 및 특성조사

포스포릴화 반응의 유무는 FT-IR을 이용하여 확인하였고, 나노복합체의 열적 고리화 반응, 중량감

소 그리고 char 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)을 이용하여 질소 분위기 하에서 가열속도 20°C/min으로 50~900 °C까지 실험을 하였다. 또한, nano-clay 층간 거리를 조사하기 위해 PANalytical사의 x-선 회절분석기(X' Pert Pro)를 이용하여 35 KV, 20 mA로 Ni-filtered CuK radiation을 이용하여 2~10°(2 θ)까지 스캔하였다. 또한, 나노복합체의 모폴로지는 블렌드의 파단면을 관찰하기 위해서 액체 질소 중에 넣어 충분히 열적 팽형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 금 코팅시킨 후 Hitachi S-4700 SEM을 이용하여 관찰하였다. 중합체들의 난연특성은 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC)를 이용하였다.^{11,12} 알루미늄나편에 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 O₂ 분석기에 의해서 측정되고 이를 근거해서 열방출율(heat release rate, HRR)이 측정되었다.

III. 결과 및 고찰

1. 나노복합체 제조

나노복합체를 제조하기 위해서 먼저 PAA와 반

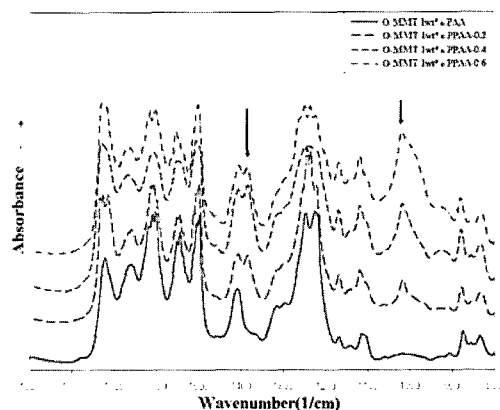


Figure 1. FT-IR spectra of organoclay nanocomposites(KBr).

응된 오산화인의 합성 유무를 알아보기 위해 나노복합체 필름들의 FT-IR 스펙트라를 조사하였다. (Figure 1) PAA의 포스포릴화 반응에서 보인 FT-IR 스펙트라와 같이 1380 cm^{-1} 에서 P=O stretching 피크를, $1110\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 P-O-C stretching 피크가 보였으며 인의 함량이 증가함에 따라서 피크의 크기가 커지는 것을 확인함에 따라 이들이 합성되었음을 확인하였다.

2. 나노복합체의 X-ray 분석

나노복합체의 층간 거리를 조사하기 위해 X-ray 회절분석기를 이용하여 $2^\circ/\text{min}$ 으로 2θ 는 $2\sim 50^\circ$ 까지 측정하였고 그 결과들을 Figure 2와 Table 1에 나타내었다.

MMT는 일반적으로 $11\sim 13\text{ \AA}$ 정도의 층간 간격

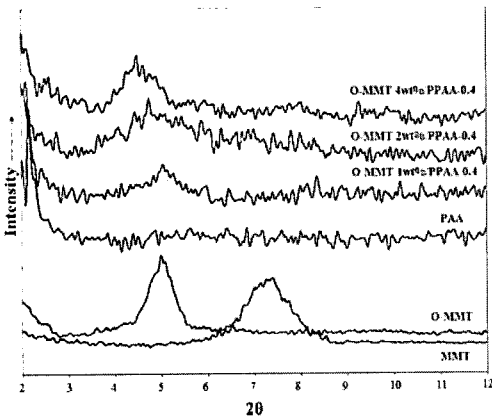


Figure 2. XRD patterns of PAA, O-MMT, and O-MMT/PPAA-0.4 nanocomposites.

Table 1. XRD data of nanocomposites

Specimens	Item(unit)	2θ	d -spacing (\AA)
MMT		7.00	12.61
O-MMT		5.00	17.66
PAA		-	-
O-MMT 1 wt%/PPAA-0.4		4.90	18.02
O-MMT 2 wt%/PPAA-0.4		4.75	18.58
O-MMT 4 wt%/PPAA-0.4		4.50	19.62

을 유지하고 있으며 이를 아릴 아민류와 같이 고분자와 친화성이 좋은 유기물로 치환하면 치환한 물질에 따라 일반적으로 $16\sim 20\text{ \AA}$ 정도의 층간 간격을 증대시킬 수 있다.¹³ 유기화된 MMT는 층간 간격이 증가하여 고분자의 침투가 용이할 뿐만 아니라, 고분자와의 친화성을 증가시키기 때문에 고분자를 삽입시키는데 좋은 효과가 있다.

MMT의 층간 거리는 12.61 \AA ($2\theta=7.00^\circ$)이었고, 유기화된 MMT의 층간 거리는 17.66 \AA ($2\theta=5.00^\circ$)으로 관찰되었다. 이 결과로부터 유기화된 MMT가 5 \AA 정도 층간 간격이 증가되었음을 알 수 있는데, 이로부터 MMT 층간에 유기물질이 삽입되었음을 확인할 수 있었다.

O-MMT 1, 2, 4 wt%/PPAA-0.4의 XRD 분석 결과는 유기화된 MMT의 함량이 증가함에 따라 순수한 O-MMT에 비해서 $0.36\sim 1.96\text{ \AA}$ 정도의 층간 간격이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. An 등은¹⁰ hexadecylamine-MMT(C16-MMT)를 사용하여 고분자 나노복합체를 제조하였는데, C16-MMT의 층간 거리는 25.96 \AA ($2\theta=3.94^\circ$)이었고, C16-MMT 4 wt% 나노복합체의 층간 거리는 31.22 \AA ($2\theta=3.28^\circ$)로 약 5 \AA 정도 증가하였음을 발표하였다. 이처럼 본 연구에서도 유기화된 MMT를 이용하여 나노복합체 제조시 MMT 사이로 고분자 물질이 삽입되어 층간 간격이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3. 나노복합체의 열적 특성

여러 조성 중 오산화인이 0.4 mole 포스포릴화된 PAA와 유기화 MMT를 1, 2, 4 wt%로 변화시켜 제조된 나노복합체의 고리화 반응의 변화를 조사하였다. DSC의 1차 가열 측정 온도 구간은 $30\sim 350^\circ\text{C}$, 가열 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다. Figure 3에서 보면, 순수한 PAA의 경우 100°C 에서부터 250°C 까지 걸쳐 넓고 큰 흡열 피크를 보였는데 PAA가 고리화 반응으로 생성되는 물의 증발에 의해 나타나는 흡열피크이다. 인을 포함한 나노복합체의 고리화 반응 피크 온도는 유기화된 MMT의 함량에 따라 209°C 에서 211°C 의 범위로 순수한 PAA(183°C)보다 $26\sim 28^\circ\text{C}$ 정도 증가 되는 것을 보였는데, 아마도 오산화인이 PAA의 카르복시그룹에 첨가됨

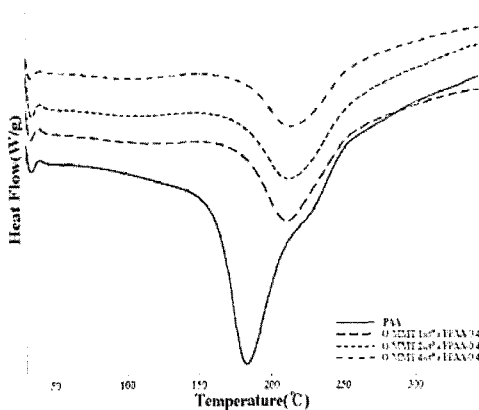


Figure 3. DSC thermograms of O-MMT/PPAA-0.4 nanocomposites(in N₂).

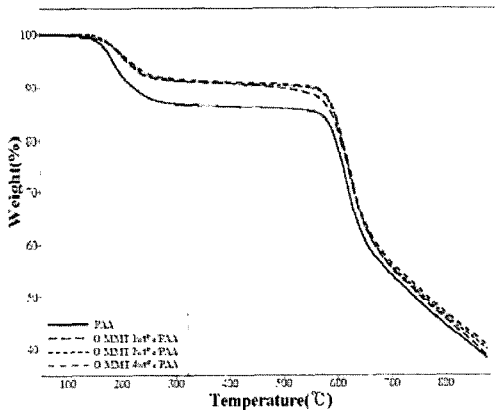


Figure 4. TGA thermograms of O-MMT/PAA nanocomposites(in N₂).

에 따라 PAA의 열에 의한 고리화 반응이 장애를 받아 고리화 온도가 증가되는 것으로 보여진다.

순수한 PAA와 유기화 MMT(1, 2, 4 wt%)와의 나노복합체를 제조한 후 이들의 열 안정성을 알아보기 위해서 질소 분위기 하에서 50~900°C, 가열 속도는 20°C/min으로 하여 TGA 실험을 한 후 Figure 4와 Table 2에 그들의 결과를 보였다. 순수한 PAA의 열 곡선을 보면 약 150°C부터 1차 중량 손실이 일어나서 약 300°C에서 안정화되었다가 약 550°C부터 2차 중량 손실이 일어남을 보여 주었다. 앞에서 언급한 바와 같이 첫 번째 중량 손실은 고리화 반응에서 생기는 수분감량 및 중합체에 잔류

Table 2. TGA data of nanocomposites(in N₂)

Specimens	T _d ^a (°C)	T _d ^b (°C)	Residue(%) at 875°C
PAA	184	616	38.3
O-MMT 1 wt%/PAA	210	619	38.6
O-MMT 2 wt%/PAA	213	627	39.9
O-MMT 4 wt%/PAA	216	633	40.6

^a: 5% weight loss temperature,

^b: maximum degradation temperature in DTG curves.

한 용매의 증발에 의해서 생긴 약 13% 중량 손실을 보이고 있다. 2차 중량 손실은 중합체 골격 자체의 열분해로 생각되어지는 약 550°C에서 시작하여 600°C 이후에서 급격한 감량을 보이고 있다. 나노복합체의 열 곡선들을 보면 4 wt% 유기화 MMT와 PAA가 블렌드된 O-MMT 4 wt%/PAA 복합체의 경우 PAA에 비해서 초기 분해 온도가 약 30°C의 증가를 보이고, 최대 분해 온도는 약 15°C 정도까지의 증가를 확인할 수 있었다. 고리화 반응에 의한 수분의 감량은 이론량에 가까운 약 9% 정도를 보였다. 900°C에서의 잔류량은 PAA(38.3%)에 비해 O-MMT 4 wt%/PAA 복합체 (40.6%)가 약 2% 증가를 확인할 수 있었다. 이들 복합체의 열적 성질 및 잔유량은 유기화 MMT의 양을 1~4 wt%로 증가시키기에 따라 소량씩 증가되는 것을 보여 주었다. 이처럼 소량의 클레이만으로도 열 안정성이 증가하는 현상은 이미 많은 연구자의 결과 의해서 알려져 있는데,¹⁴⁻¹⁷ 이는 유기화 MMT가 PAA와의 상호작용으로 인하여 고분자 사슬의 유동성을 저하시켜주는 역할을 하고, 또한 무기입자인 클레이 자신의 열 저항성에 의한 것으로 판단된다.

Table 3에는 오산화인의 조성을 0.2, 0.4, 0.6 mole로 하여 PAA에 포스포릴화시키고 1, 2, 4 wt%의 유기화 MMT를 용액 블렌드하여 제조된 3계열의 나노복합체의 열적 특성 및 잔류량들을 비교하였다.

먼저 5 wt% 중량손실 온도들을 비교하면 순수한 PAA의 경우 184°C이고 O-MMT 4 wt%/PPAA-0.2 복합체 경우는 261°C로서 PAA보다 약 80°C 증가함을 보였다. 이 조성에서 875°C의 잔유량은 PAA

Table 3. TGA data of nanocomposites(in N₂)

Specimens	T _d ^a (°C)	T _d ^b (°C)	Residue(%) at 875°C
PAA	184	616	38.3
O-MMT 1 wt%/PPAA-0.2	218	618	39.3
O-MMT 2 wt%/PPAA-0.2	222	624	42.2
O-MMT 4 wt%/PPAA-0.2	261	628	46.9
O-MMT 1 wt%/PPAA-0.4	294	618	41.5
O-MMT 2 wt%/PPAA-0.4	309	628	44.0
O-MMT 4 wt%/PPAA-0.4	311	637	49.7
O-MMT 1 wt%/PPAA-0.6	342	620	44.4
O-MMT 2 wt%/PPAA-0.6	354	627	46.4
O-MMT 4 wt%/PPAA-0.6	377	630	50.8

^a: 5% weight loss temperature,

^b: maximum degradation temperature in DTG curves.

의 38.3 wt%에 비해서 46.9 wt%로서 전자보다 약 8 wt% 증가함을 보였다. 또한 O-MMT 4 wt%/PPAA-0.4와 O-MMT 4 wt%/PPAA-0.6의 5 wt% 중량손실온도들은 각각 311°C와 377°C로서 순수한 PAA보다 130°C와 190°C 증가함을 보였고 잔류량은 각각 49.7 wt%와 50.8 wt%로서 PAA보다 각각 11%와 12% 정도로 증가함을 보였다. 이처럼 각 조성에서 O-MMT와 인의 함량이 증가할수록 5 wt% 중량손실온도와 최대분해온도 그리고 875°C에서의 잔유량이 크게 증가하는 경향성을 보여 주었다. Figure 5에 3계열중 대표적으로 PAA와 PPAA-0.4 조성의 복합체들의 TGA 열곡선들을 보였다.

첫 번째 중량손실에서 보여준 수분 감량은 대체로 약 5% 정도로, 순수한 PAA의 이론값인 8.8%보다 낮은 값을 보였다. 이러한 이유는 Figure 6에서 보인 바와 같이 COOH 그룹이 PO₃로 치환됨으로서 축합반응에 의한 물 생성량이 상대적으로 감소하기 때문으로 생각된다. Table 2에서 보여준 O-MMT 4 wt%/PAA 복합체와 Table 3에서 보여준 O-MMT 4 wt%/PPAA-0.4 복합체와의 값들을 비교해 보면, 유기화 MMT 4 wt%의 경우 초기분해온도를 비교하면 전자의 경우 216°C 이고 후자의 경우 311°C로서 약 100°C의 차이를 보였으며, 잔류

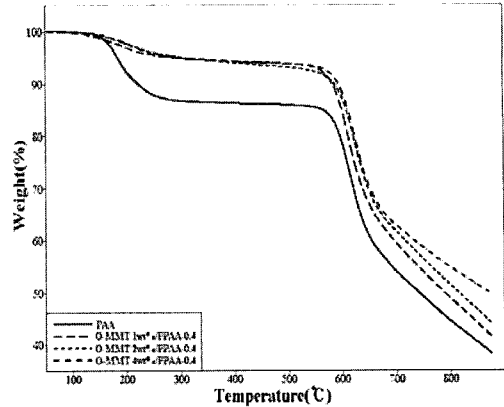


Figure 5. TGA thermograms of O-MMT/PPAA-0.4 nanocomposites(in N₂).

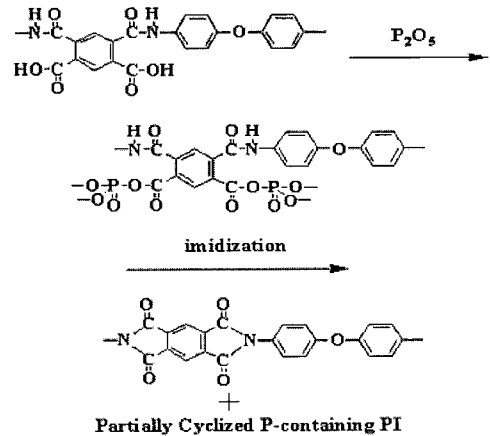


Figure 6. Phosphorylation and imidization of poly(amic acid).

량의 경우 전자의 경우 40.6% 이고 후자의 경우 49.7%로서 약 9% 차이를 보였다. 이러한 열적 성질의 증가는 위에서 언급한 바와 같이 유기화 MMT의 상호작용에 의한 고분자 사슬의 유동성 저하와 함께 인 화합물의 방염 효과 때문인 것으로 판단된다. 인 화합물은 고분자의 가교를 촉진시키고 불연성의 carbonaceous char 생성을 통해 방염 효과를 주는 것으로 알려져 있다.^{18,19} 필름 내부적으로는 유기화 MMT의 상호 작용에 의해 사슬의 움직임을 제한하고, 외부적으로는 인 화합물의 char에 의해 열 차단 및 산소의 유입을 막아 열 안

Table 4. Flammability of PAA and composites

Specimens	HR capacity (J/gK)	Total HR (KJ/g)
PAA	46.0	3.6
O-MMT 1 wt%/PAA	33.9	2.1
O-MMT 2 wt%/PAA	31.0	1.7
O-MMT 4 wt%/PAA	31.0	1.9
O-MMT 4 wt%/PPAA-0.2	11.0	0.6
O-MMT 4 wt%/PPAA-0.4	9.4	0.5
O-MMT 4 wt%/PPAA-0.6	5.2	0.2
PE ^a	1558	40.0
PC ^a	382	19.0
Kevlar ^a	292	15.0
PEEK ^a	163	13.0
PI ^a	29	9.0

^a The values of adopted from literature²³

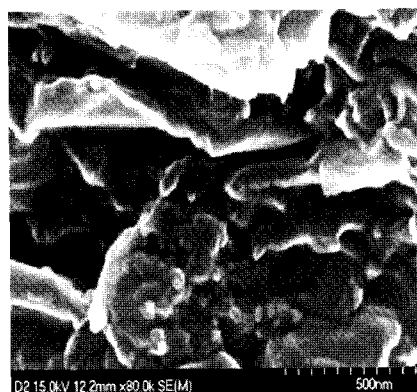
정성이 향상되는 것으로 판단한다.

4. 중합체들의 모폴로지 분석

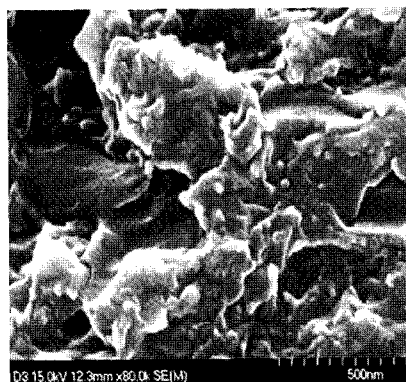
나노복합체의 모폴로지는 파단면을 관찰하기 위해서 액체 질소 중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 금 코팅시킨 후 Hitachi사의 SEM을 이용하여 관찰하였다. Figure 7 (a)와 (b)는 각각 O-MMT 1 wt%/PAA와 O-MMT 4 wt%/PAA 사진들로서 PAA 매트릭스에 작은 알갱이 모양의 유기화된 MMT의 입자들을 확인할 수 있었다. EDX 분석에서 Si, Al 및 Mg 피크를 확인함으로써 이들이 O-MMT임을 확인하였다. 이들 입자들은 비교적 분산이 잘 되어 있다고 생각하나 일부분들이 몰려있음을 볼 수 있다. O-MMT의 함량이 큰 O-MMT 4 wt%/PAA의 경우가 더 그러한데 이는 일정 농도이상에서 O-MMT 자체의 뭉침 현상으로 생각된다. 이러한 현상은 일반적인 블렌드계에서 흔히 볼 수 있는 현상이다.²⁰

5. 중합체들의 난연특성

PAA 및 복합체들의 난연특성은 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 PCFC로 측정하였다.^{11,12} PCFC는



(a)



(b)

Figure 7. Scanning electron micrographs of (a) O-MMT 1 wt%/PAA and (b) O-MMT 4 wt%/PAA.

균일하며 소량의 시료들에 아주 적합한 가연성 시험 기자재로서 수 mg의 샘플량으로도 측정이 가능하며, 여기에서 얻어진 열방출율(HRR, W/g) 값들은 측정된 산소 소모량으로부터 계산되었다. 고분자 재료의 가연성을 평가하는데 중요한 인자인 열방출용량(HR capacity, J/gK)는 최대 HRR(W/g)를 가열속도로 나누어서 계산된 것이며, 총열방출(total heat release, total HR, KJ/g)은 HRR대 시간을 직접 적분하여 얻은 단위 질량당 연소가스들의 전체 연소열을 의미한다.

순수한 PAA의 열방출용량은 46 J/gK로, 표에 인용된 PI의 29 J/gK 보다 16 J/gK만큼 높은 값을 보였다. 예상했던 것처럼 PI의 전구체인 polyamic acid가 고리화 반응이 이루어진 화합물인 PI보다

더 높은 가연성을 보여 주었다. 고리를 이루고 있는 헤테로 고리 화합물들이 일반 선형 화합물들보다 높은 열안정성과 함께 낮은 가연성을 가지고 있는 것은 잘 알려진 사실이다.²¹ 순수한 PAA에 O-MMT를 각각 1, 2, 4 wt%를 가한 복합체들을 보면 이들의 열방출용량은 31~34 J/gK를 보였다. 이들 값들은 순수한 PAA의 열방출용량 값보다 약 12 J/gK 낮아짐을 보여 O-MMT의 첨가가 앞에서 언급된 바와 같이 열안정성을 높이고 가연성을 낮추는데 효과적임을 보여 주었다. 그러나 O-MMT의 함량 증가에 따른 열방출용량의 감소는 약 3 J/gK로 큰 변화를 보여 주었다. 마지막으로 O-MMT를 4 wt%로 고정하고 각각 PAA에 0.2, 0.4, 0.6 mole 포스포닐화한 복합체들의 열방출용량을 보면 각각 11, 9.4, 5.2 J/gK를 보여 주었는데, 이들 값들은 인의 함량증가와 함께 점차 감소함을 보였고, 순수한 PAA보다는 41~35 J/gK 만큼 크게 감소하였음을 보여 주었다. 또한 순수한 PAA에 O-MMT만 포함한 O-MMT 4 wt%/PAA와 비교하면 인의 함량증가와 함께 26~20 J/gK 만큼 감소하여 가연성이 크게 감소함을 보여 주었다. 결국 이들 값들을 PI의 열방출용량과 비교하여도 18~24 J/gK 만큼 낮은 값을 보여 난연성이 크게 개선되었음을 보여 주었다. Total HR 값들도 순수한 PAA의 값(3.59 KJ/g)보다 복합체 값들이 1.56~3.37 KJ/g 만큼 감소하는 등 열방출용량과 같은 경향성을 보여 주었다. 이러한 결과들은 앞의 열적 특성에서 언급한 바와 같이 인의 함량 증가와 함께 복합체들의 초기 분해 온도 및 잔유량이 상승하는 결과와 일치하였다. 인 화합물과 고분자는 존재하는 산소와 수소로부터 인산→메타인산→폴리메타인산을 생성하여 표면에 산 피막을 형성한다. 또한 고분자의 탈수소반응을 촉진시켜 불연성의 carbonaceous char를 생성하며, 생성된 char가 산소와 열을 차단하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.²² 따라서 이러한 인의 효과로 인하여 인의 함량증가와 함께 char의 생성량이 늘어나고 곧 이들은 산소와 열을 차단함으로써 난연효과를 더욱 더 증진시킨 것으로 생각된다.

IV. 결 론

유기화된 MMT와 인을 포함한 PAA를 용액 블렌딩하여 PAA/organoclay 나노복합체를 제조하였다. 이들 나노복합체가 제조되었음을 FT-IR과 XRD로 확인하였다. 또한, 유기화된 MMT가 매트릭스 고분자에 비교적 고르게 분산되어 있음을 SEM을 통하여 확인하였다. X-ray 분석에 의하면 유기화된 MMT의 층간 거리(17.66 Å)에 비해서 나노복합체들의 층간 거리는 약 1~2 Å 정도 증가하는 18.02~19.62 Å를 보여, 이들 복합체가 삽입형 나노 복합체인 것으로 추측된다. O-MMT 4 wt% /PPAA-0.6 복합체의 열적 특성은 순수한 PAA에 비해 초기 분해 온도는 약 130°C, 최대 분해 온도는 약 15°C, char 수득율은 약 12% 증가함을 보였다.

O-MMT 4 wt%/PPAA-0.2, 0.4, 0.6 복합체의 열방출용량은 인의 함량 증가와 함께 점차 감소하였고, 순수한 PAA 혹은 O-MMT 4 wt%와 비교하면 인의 함량 증가와 함께 26~20 J/gK 감소하여 가연성이 크게 감소함을 알 수 있었다. 또한, 이들의 total HR 값들도 열방출용량과 같이 순수한 PAA보다 복합체 값들이 1.56~3.37 KJ/g 감소함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 조선대학교 연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참고 문헌

1. F. A. King and J. J. King, "Engineering thermoplastics", Marcel Dekker Inc., N. Y., 31(1985).
2. K. L. Mittal, Ed, "Polyimides", Plenum Press, N. Y., 1984.
3. A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, W. S. Slemple, and K. S. Ezzell, NASA TM-87650 report (1985).
4. J. L. Hedric, J. W. Labadie, T. D. Palmer, and T. P. Russell, "Polyimides: Material chemistry and characterization", Ed by C. Feger, Elsevier Sci, publisher B. V., 61, Amsterdam, 1989.

5. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates", *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).
6. C. U. Lee, K. S. Pae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, "A Study on the Preparation of Polyimide/Clay Nanocomposites", *Polymer(Korea)*, **24**, 2, 228 (2000).
7. T. C. Chang, K. H. Wu, Y. S. Chiu, "Characterization and degradation of some phosphorous-containing polyimides", *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 103 (1999).
8. T. Ranganathan, Joseph Zilberman, R. J. Farris, E. B. Coughlin, and T. Emrick, "Synthesis and Characterization of Halogen-Free Antiflammable Polyphosphonates Containing 4,4'-Bis- hydroxydeoxybenzoin", *Macromolecules*, **39**, 5974 (2006).
9. H. L. Tyan, Y. C. Liu, K. H. Wei, "Enhancement of imidization of poly(amic acid) through forming poly(amic acid)/organoclay nanocomposites", *Polymer*, **40**, 4877 (1999).
10. Y. U. An, J. H. Chang, Y. H. Park, and J. M. Park, "Polyurethane Nanocomposites with Organoclay", *Polymer(Korea)*, **26**(3), 381 (2002).
11. R. N. Walters, and R. E. Lyon, "Molar group contributions to polymer flammability", *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 548 (2003).
12. R. N. Walters, and R. E. Lyon, "Pyrolysis combustion flow calorimetry", *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **71**, 27 (2004).
13. J. H. Shim, E. S. Kim, J. H. Joo, and J. S. Yoon, "Properties and Morphology of Poly(L-lactide) /Clay Composites According to the Clay Modification", *J. of Applied Polym. Sci.*, **102**, 4983 (2007).
14. H. R. Fisher, L. H. Gielgens, and T. P. M. Koster, "Nanocomposites from polymers and layered minerals", *Acta Polymerica*, **50**, 122 (1999).
15. K. A. Carrado and L. Xu. "In Situ Synthesis of Polymer-Clay Nanocomposites from Silicate Gels", *Chem. Mater.*, **10**, 1440 (1998).
16. Z. S. Petrovic, I. Javni, A. Waddon, and G. Banhegyi, "Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
17. Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X. Wang, Y. C. Ke, and Z. N. Qi, "Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2063 (1999).
18. C. F. Cullis and M. M. Hirshier, "The Combustion of Organic Polymers.", Clarendon Press", p. 241, Oxford, 1981 and References.
19. W. C. Kuryla, A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymer Materials", vol. 1~4, Marcel Dekker, N.Y., 1973.
20. O. C. Jeon, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Blends of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) and a Liquid Crystalline Polyester Having Ethoxy Group in the Side Chain", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 3, 229 (2002).
21. Malcolm P. Stevens, *Polymer Chemistry*, 3rd ed., p. 106, Oxford University press, New York Oxford, 1999.
22. S. C. Moon, "Improvement of Flame Retardancy of Polyolefin/rubber foams", Doctoral Dissertation, Chosun University (2004).
23. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, "Low Flammability and Thermal Decomposition Behavior of Poly(3,3'-dihydroxybiphenylisophthalamide) and Its Derivatives", *Macromolecules*, **36**, 3944 (2003).