

폴리설풀/친유기화 층상실리케이트 나노복합체의 제조 및 표면 특성

설 경 일 · 마 승 락 · 김 용 석 · 이 재 흥 · 원 중 찬[†]

Preparation and Surface Properties of Polysulfone/ Organophilic Layered Silicate Nanocomposites

Kyung-il Sul, Seung Lac Ma, Yong Seok Kim, Jae Heung Lee, and
Jong Chan Won[†]

요 약

친유기화 층상실리케이트의 함량을 0.25 wt%에서 9 wt%까지 변화시켜 가며 폴리설풀과 용액 블렌드 하여 폴리설풀/친유기화 층상실리케이트 나노복합체를 제조하고, 필름으로 성형하였다. 제조된 폴리설풀/친유기화 층상실리케이트 나노복합체 필름은 XRD 및 TEM을 사용하여 박리여부를 확인하였다. 표면의 morphology 변화는 SEM 및 AFM을 통하여 확인하였다. 폴리설풀 수지에 소량의 층상실리케이트 첨가 시에는 표면 조도의 변화가 크게 나타나지 않으나 1.5 wt% 이상의 함량을 첨가하면 삼입만 일어난 층상실리케이트에 의해 표면 조도가 커지는 것으로 보인다. 접촉각 측정을 통한 친유기화 층상실리케이트 함량에 따른 표면 장력의 변화도 1.5 wt%의 층상실리케이트 첨가량을 경계로 하여 변화하는 현상이 나타났다. 이는 층상실리케이트의 함량에 따른 분산 효과에 의해 표면에서의 분포와 배열에 기인하는 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Polysulfone/organophilic layered silicate nanocomposites were prepared in the range of 0.25 to 9 wt% of organophilic-layered silicate by solution blend. Nano-hybridized films were cast from the blend solution. Exfoliation and intercalation of the polysulfone/organophilic-layered silicate nanocomposite films were confirmed by an X-ray diffractometer and a transmission electron microscope. Surface morphologies of polysulfone/organophilic layered silicate nanocomposite films were determined by a scanning electronic microscope and an atomic force microscope. When the organophilic layered silicate was added more than 1.5 wt%, the surface roughness (RMS) was rapidly increased because clusters of intercalated organophilic layered silicate particles existed on the polysulfone/organophilic-layered silicate film surface. Surface tension revealed an upward tendency over the contents of 1.5 wt% organophilic layered silicate in polysulfone/organophilic lay

· 2003년 11월 20일 접수(received), 2003년 12월 16일 채택(accepted)

· 한국화학연구원, 고분자나노소재연구팀(Polymeric Nanomaterials Lab, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: jcwon@kriect.re.kr

ered silicate nanocomposite. The change of surface morphology in polysulfone/organophilic layered silicate nanocomposites were affected by nano scale dispersed and intercalated organophilic layered silicate particles.

KEYWORDS : POLYSULFONE, LAYERED SILICATE, NANOCOMPOSITE, SURFACE MORPHOLOGY

1. 서 론

폴리설펜 수지는 무정형에서 기인하는 높은 투명성과 방향축에 의한 열적 안정성 및 치수안정성으로 인해 광학재료로 널리 이용되고 있다. 최근에는 전자소재 중 디스플레이용 플라스틱 기관으로서의 활용에 대해 많은 관심을 갖고 있는데, 기관의 투명도를 저하시키지 않으면서, 수분 또는 산소투과도를 감소시키기 위한 방법으로 층상실리케이트(layered silicate)를 고분자에 삽입, 박리시켜 판상이 고분자 매트릭스에 균일하게 분포하는 나노복합체(nanocomposite)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁽¹⁻⁵⁾ 이런 나노 크기의 층상실리케이트가 고분자 매트릭스에서 완전 박리되면 기체의 확산 경로를 지연시킴으로써 기체투과도를 현저히 감소시킬 수 있다. 이러한 디스플레이용 플라스틱 기관으로서 사용하기 위한 나노복합체의 경우, 고분자 기관소재 위에 코팅하는 유기용제 차단층(solvent barrier layer)이나 기체차단층(gas barrier layer) 등과의 접착성 및 열팽창성⁽⁶⁻⁸⁾ 등과의 상관관계에 대하여 고려해 보아야 하는데, 현재 보고된 논문들에는 층상실리케이트를 이용한 나노복합체의 표면특성에 대하여 많은 연구가 되어있지는 않다. 이러한 나노복합체의 표면의 성질은 고분자의 화학구조 전부가 관계된 것이 아니라 화학구조 중에 표면에 위치하는 일부의 원자, 분자 등에 의해 지배된다.^(9,14)

또한 내외부적으로 개질된 경우에는 고분자 표면은 고분자 자신만이 한정되는 것이 아니라 개질로 생성된 표면개질재와 복합적으로 이루어진 표면이 된다. 그래서 표면장력은 고분자 고체의 표면특성을 결정짓는 임계 표면장력(γ_c)과 여러 액체들과의 접촉각(θ) 측정을 통하여 예측할 수 있다.⁽¹⁰⁻¹³⁾

이에 본 실험에서는 투명한 디스플레이용 폴리설펜 나노복합체 필름을 제조하고, 제조된 필름에서의 층상실리케이트의 박리여부를 알아보기 위하여 X-선 측정장치(XRD)와 전자투과현미경

(TEM)을 사용하여 나노복합화된 것을 확인하였으며, 접촉각 측정을 통하여 층상실리케이트의 함량 변화에 따른 표면장력의 변화를 측정하고 전자주사현미경(SEM)과 원자간력측정장치(AFM)을 이용하여 표면상태를 살펴봄으로써 표면특성에 관하여 알아보았다. 제조된 폴리설펜 나노복합체의 광학적 특성은 haze meter를 통해 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

폴리설펜은 BASF사의 Ultrason S2010 [MVI=70 cm³/10 min(360 °C/10min)]을 사용하였으며 층상실리케이트는 CO-OP Chemical Co. Ltd.의 합성스멕타이트인 Lucentite [Na_{0.33}(Mg_{2.67}Li_{0.33})(Si₄O₁₀(OH)₂)]를 사용하였으며 알킬암모늄염으로 친유기화시킨 SAN, STN, SPN 중 용매와의 친화성을 조사하여 트라이옥틸메틸암모늄(trioctyl methyl ammonium)으로 개질한 STN을 사용하였다. 용매로는 테트라하이드로퓨란(THF), 메탄올(MeOH), 테트라클로로에탄, 클로로벤젠, 디메틸포름아미드(DMF) 등 Aldrich 일급시약을 사용하여 용해도 조사를 하였으며, 디메틸아세트아미드(DMAc)는 Mitsubishi Gas Chemical Co., INC.의 특급 시약을 정제하지 않고 수분 함량을 30 ppm 이하로 조절하여 사용하였다.

2.2. 기 기

제조된 PSU/OLS 나노복합화 필름내에서 층상실리케이트의 삽입(intercalation) 및 박리(exfoliation) 여부를 확인하기 위해 XRD (Rigaku D/MAX-IIIB X-Ray Diffractometer)와 TEM (Hitachi H-7600) 분석을 행하였다. Haze meter (Minolta 3600D)를 사용하여

Table 1. Dispersion Properties of OLS in Various Solvents

Solvent	Organophilic Layered Silicate (OLS)		
	SAN	STN	SPN
Tetrahydrofuran	x	△	x
Methanol	x	x	x
Tetrachloroethane	x	△	x
Chlorobenzene	x	△	x
Dimethylformamide	x	○	△
Dimethylacetamide	x	○	△

x : poor dispersion, △ : medium dispersion, ○ : good dispersion

SAN : organophilic synthetic smectite, modified by dimethyl ditallow ammonium

STN : organophilic synthetic smectite, modified by trioctyl methyl ammonium

SPN : organophilic synthetic smectite, modified by polyoxypropylene methyl diethyl ammonium

ASTM D1003에 의해 haze 값을 측정하여 광학적 특성을 조사하였다. SEM (JEOL JSM-2700F)과 EDXS (Thermonoran) 그리고 AFM (Digital instrument Nanoscope IV)을 이용하여 표면 모폴로지 및 구조를 확인하였으며, 접촉각(SEO phoenix 300)을 측정하여 표면 특성을 확인하였다.

2.3. 폴리설피론/천유기화 층상실리케이트(PSU/OLS-T) 나노복합화 용액의 제조

폴리설피론(PSU) 수지와 층상실리케이트를 용액 내에서 나노복합화하기 위해서는 용매와 매트릭스(matrix)간의 용해도 및 분산성이 중요하므로 Table 1과 같이 여러 용매 하에서 개질된 층상실리케이트인 SAN, STN, SPN 들의 분산성을 조사하였다. 분산성을 조사한 결과 STN의 분산성이 제일 좋은 것으로 나타났으며 용매 중 디메틸포름아마이드(DMF)와 디메틸아세트아마이드(DMAc)에서 분산성이 좋은 것으로 나타났으므로 본 연구에서는 이들 중 DMAc를 용매로 사용하여 유기화 층상실리케이트인 STN을 폴리설피론에 용액 블렌드하여 여러 PSU/OLS-T 나노복합체를 제조하였다.

Table 2. Formulation of PSU/OLS-T Nanocomposite Films

Sample	PSU (%)	STN (%)
PSU/OLS-T-0	100	0
PSU/OLS-T-0.25	99.75	0.25
PSU/OLS-T-1	99	1
PSU/OLS-T-1.5	98.5	1.5
PSU/OLS-T-3	97	3
PSU/OLS-T-5	95	5
PSU/OLS-T-7	93	7
PSU/OLS-T-9	91	9

PSU 수지를 DMAc에 녹여 제조한 20 wt% PSU 용액에 STN을 0.25~9 wt% 함량으로 기계적 교반기를 이용하여, 상온에서 24시간 동안 교반하여 균일 혼합된 PSU/OLS-T 용액을 제조하였다.

2.4. 폴리설피론/천유기화 층상실리케이트(PSU/OLS-T) 나노복합 필름의 제조

PSU/OLS-T 나노복합 필름을 Table 2와 같은 조성비로 제조하였다. PSU/OLS-T/DMAc 용액은 크린벤치(clean bench)에서 자동도공장치(auto film applicator)와 닥터브레이드(Doctor's blade)를 이용하여 최종 두께가 130~140 μm의 두께가 되도록 조절하여 필름을 제조하였으며, pre-baking으로 대류오븐에서 60 °C에서 30분간 건조하고, 120 °C에서 30분간 건조하여 필름을 제조하였다. 시료에 잔류하고 있을 용매를 완전히 제거하기 위해 24시간 동안 100 °C의 진공오븐에서 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 PSU/OLS-T 나노복합 필름내에서 천유기화 층상실리케이트인 STN의 삽입(inter-calation) 및 박리(exfoliation) 여부를 확인하기 위해 2θ 값이 1.5~10°인 범위에서 XRD 측정을 하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. XRD 측정 결과, STN의 함량이 3 wt% 이하에서는 X-ray 상에서 층간 거리를 나타내는 피크가 관찰되지 않았으며, 3 wt% 이상의 함량을 갖

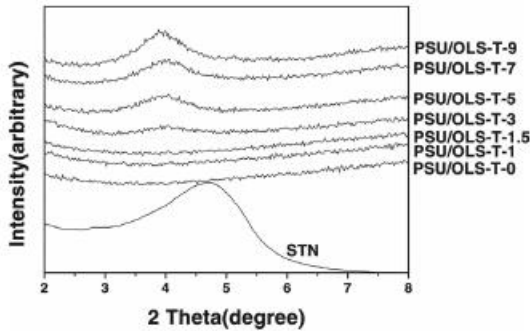


Figure 1. XRD patterns of PSU/OLS-T nanocomposite films according to the content of STN.

는 PSU/OLS-T 나노복합 필름에서 X-ray 피크를 관찰할 수 있었다. 하지만, STN 자체만의 특성 피크가 4.70° ($d=18.8 \text{ \AA}$)에서 관찰되는 것과 비교해 볼 때, 3 wt% 이상의 STN이 첨가된 시료의 경우 3.97° ($d=22.2 \text{ \AA}$)에서 x-ray 피크가 나타나 고분자와 혼합 시 실리케이트의 층간거리의 증가가 있었음을 알 수 있었다.

이를 통해, PSU와 STN의 혼합 시, PSU와 층상실리케이트의 개질제 부분에서 상호 작용이 일어나 PSU가 층상실리케이트의 층간에 삽입된 상태로 존재함을 알 수 있었다. 이는 3 wt% 이상 함유 시 박리는 일어나지 않았음을 확인할 수 있는 결과이다.

보다 정밀한 분석을 위해 TEM 분석을 행한 결과,⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ XRD 측정결과와 마찬가지로 소량의 STN을 함유하는 시료의 경우, 층상실리케이트의 층간에 박리가 이루어져 분산된 모습을 보이고 있으며, 3 wt%의 STN을 함유하는 경우, 부분적으로 박리가 일어난 부분과 PSU가 삽입되어 층간의 거리가 벌어진 부분이 함께 존재하는 모습이 관찰되었다. 5 wt% 이상의 STN을 함유하는 경우, 층상실리케이트가 박리되지 못하고, 삽입된 상태로 존재하였다(Figure 2).

STN의 함량에 따른 광학적 특성을 알아보기 위해 haze meter를 이용하여 필름의 haze%를 측정하였다(Figure 3). Haze는 소스광원으로부터 나온 빛이 시료를 통과하여 분산되지 않은 직광으로부터 2.5° 이상 벗어나 분산되어 통과한 빛의 값을 나타내는 것으로, haze의 값이 증가할수록 투명성이 떨어져 필름이 불투명하게 보이게 된다.

이 경우에서 또한 3 wt% 이상의 STN을 함유

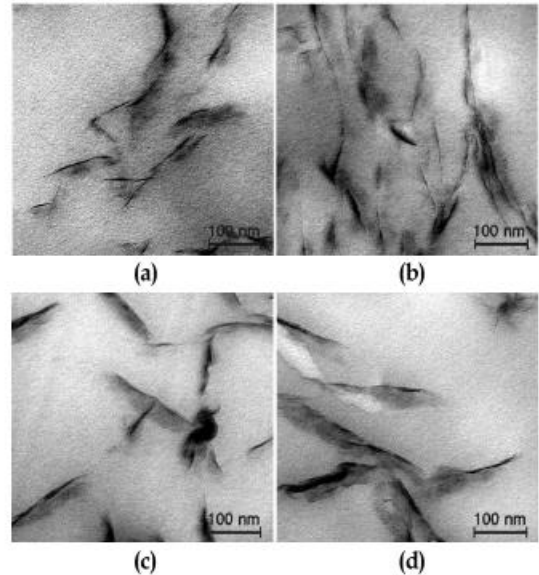


Figure 2. TEM images of PSU/OLS-T nanocomposite films according to the content of STN. (a) PSU/OLS-T-0.25, (b) PSU/OLS-T-1.5, (c) PSU/OLS-T-3, (d) PSU/OLS-T-5.

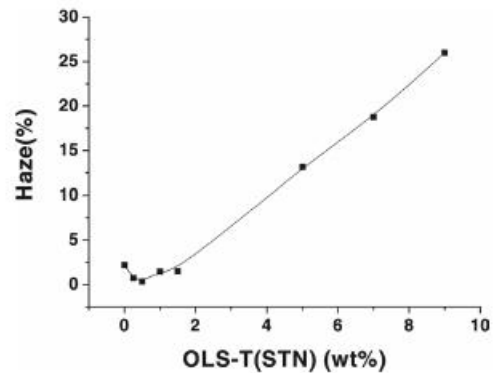


Figure 3. Variation of haze of PSU/OLS-T nanocomposite films according to the content of STN.

하는 시료의 경우 순수한 폴리설폰 필름보다 높은 haze값을 보였다. 하지만 특이한 것은 소량의 STN이 첨가된 경우에는 순수한 폴리설폰 필름보다 낮은 haze 값을 나타내었다. 이러한 현상은 Figure 4의 AFM 이미지로부터 얻은 STN함량에 따른 표면 조도의 변화(Figure 5)와 SEM분석(Figure 6) 결과를 종합하여 표면 morphology를 해석함으로써 확실히 이해할 수 있다.

즉, Figure 4에 나타난 RMS roughness의

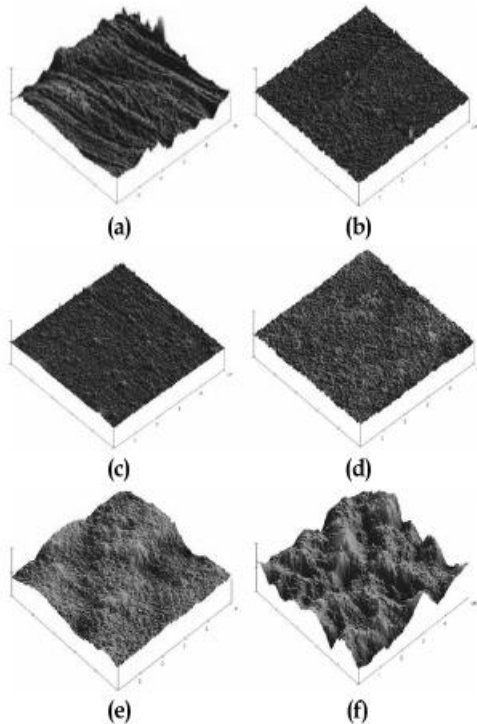


Figure 4. AFM images of PSU/OLS-T nanocomposite films according to the content of STN. (a) PSU/OLS-T-0, (b) PSU/OLS-T-0.25 (c) PSU/OLS-T-1.5, (d) PSU/ OLS-T-3, (e) PSU/OLS-T-5, (f) PSU/OLS-T-7.

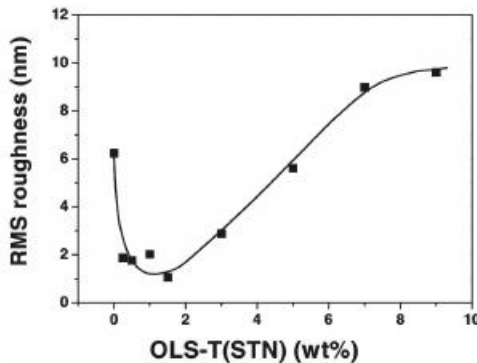


Figure 5. RMS roughness of PSU/OLS-T nanocomposite films.

값은 STN을 첨가하지 않은 폴리설펀 필름에서 6.24 nm이며, 소량의 STN이 첨가됨에 따라 1.5 wt%에서 1.06 nm까지 감소하게 된다. 그러나, 3 wt% 이상의 STN이 첨가됨에 따라 RMS roughness의 값은 증가하며 9 wt%에서

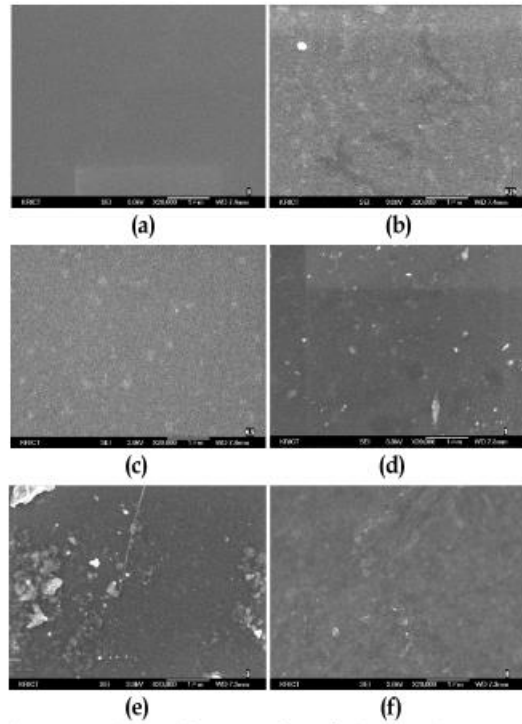


Figure 6. SEM photographs of PSU/OLS-T nanocomposite films. (a) PSU/OLS-T-0, (b) PSU/OLS-T-0.25, (c) PSU/OLS-T-0.5, (d) PSU/OLS-T-1-T, (e) PSU/OLS-T-3, (f) PSU/ OLS-T-9.

는 9.61 nm까지 증가한다. 이러한 표면 조도값의 변화와 haze 값의 변화는 동일한 경향성을 갖는 것을 알 수 있는데, 이는 소량의 친유기화 층상실리케이트(STN)가 폴리설펀에 첨가될 경우 표면 조도(roughness)가 낮아지게 되어 시료를 투과하여 나오는 빛의 산란이 작아져 haze값이 낮아지는 것으로 해석할 수 있다.

또한 SEM 분석 결과(Figure 6), STN 이 0.25 wt% 함유된 경우 60 nm, 0.5 wt%에서 100 nm의 입자가 고루 분산되어 있는 모습을 볼 수 있으며, 1 wt%를 함유한 경우에는 180 nm에서 500 nm까지의 입자가 표면으로 돌출하여 분산되어 있는 모습으로 나타났다.

반면 3 wt%의 STN을 함유하는 시료의 경우, 300 nm에서 500 nm의 입자가 cluster를 이루며, 응집되어 있는 모습이 나타나고, 9 wt%의 경우 표면 전체를 덮고 있는 모습을 보이고 있다. 표면에 나타난 입자의 STN 여부를 확인하기 위해 EDXS를 측정된 결과(Figure 7), 층상실리

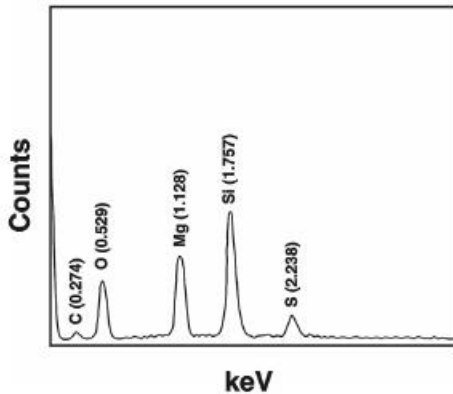


Figure 7. EDXS analysis of PSU/OLS-T nanocomposite films.

케이트의 합성스멕타이트의 주성분인 Si와 Mg의 피크가 강하게 나타나므로, 이를 통해 표면에 돌출된 입자가 STN임을 확인할 수 있었다.

층상실리케이트의 aspect ratio가 100~1000임을 감안할 때, 소량의 층상실리케이트가 첨가되어질 때에는 TEM 사진에서 볼 수 있듯이 층상실리케이트의 박리가 일어나 100 nm 이하의 박편이 나노 분산되어 존재하므로 알킬암모늄기와 함께 PSU 필름표면을 이루고 있으나, 일정 이상의 양이 첨가되면 삽입만 일어난 층상실리케이트가 표면에 존재하며 서로 응집된 구조로 표면을 형성하는 것으로 생각된다.

이러한 표면 morphology의 변화로 인한 표면의 에너지 특성의 변화를 알아보기 위해 접촉각 측정을 통한 표면장력을 구하였으며, 층상실리케이트의 함량에 따른 표면장력의 변화를 Figure 8에 도시하였다.

소량의 STN을 첨가하였을 경우 표면장력이 감소하는 현상이 나타났으며, 이는 사용된 STN의 구조에서 개질제 부분이 알킬사슬로 이루어져 있어 층상실리케이트가 박리되면서 dispersive component에 영향을 받는 소수성 부분이 필름의 표면으로 돌출되어 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 반면, 3 wt% 이상의 STN이 첨가되면 상대적으로 층상실리케이트의 삽입만 일어난 부분이 많아지고, 입자의 크기가 큰 층상실리케이트가 표면을 뒤덮어 표면장력이 점차 증가하는 현상이 나타나는 것으로 생각할 수 있다.

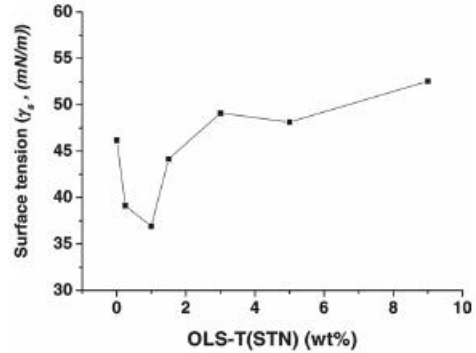


Figure 8. Surface tension of PSU/OLS-T nanocomposite films according to the content of STN.

4. 결론

층상실리케이트의 함량에 따른 나노복합체의 표면 특성을 관찰하기 위해 폴리실론/친유기화 층상실리케이트(PSU/OLS-T)의 나노복합화 필름을 제조하였으며, 제조된 필름은 XRD 및 TEM을 사용하여 박리여부를 확인한 결과 폴리실론과 사용한 친유기화 실리케이트(OLS)의 하나인 STN의 상용성이 매우 크지는 않아 1.5 wt% 이하의 소량을 사용하면 폴리실론/친유기화 층상실리케이트(PSU/OLS-T)의 나노복합화 필름에서 박리가 일어나나 3 wt% 이상을 사용하면 일부 박리되는 것이 존재하지만 대다수는 삽입이 일어나는 것으로 확인되었다. 그러므로 PSU와 STN을 사용하여 나노복합필름을 제조하기 위해서는 상용화제가 필요한 것으로 생각된다. AFM 측정을 통해 소량의 층상실리케이트를 첨가함에 따라 표면 조도가 감소하므로 haze가 감소하는 현상을 보였는데, 이는 SEM 측정에서도 확인할 수 있었다. STN의 함량에 따른 시료의 접촉각 측정을 통한 표면 장력의 변화는 XRD, haze, SEM에서 보인 것과 같이 1.5 wt%의 시료를 경계로 하여 변화하는 현상이 나타났는데, 이는 STN의 함량에 따른 표면에서의 분포와 배열에 기인하는 것으로 사료된다. 이와 같은 분석 결과를 토대로 소량의 층상실리케이트의 함유를 통하여 완전 박리가 이루어진 PSU/OLS-T 필름의 친유기화 층상실리케이트(OLS)는 실리케이트의 층상을 이루고 있는 유기체 부분의 비표면적이 넓어짐으로써, 표면에너지를 감소시키고, 낮아진

표면에너지로 인해 표면의 조도가 낮아져 광학 특성을 향상시킨다. 따라서 광학 특성을 향상시키는 재료로 층상실리케이트가 사용될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대정보디스플레이기술개발사업단의 연구비(M1-02-KR-01-0001-02-K18-01-004-3-0) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. G. S. Sur, H. L. Sun, S. G. Lyu, and J. E. Mark, *Polymer*, **42**, 9783 (2001).
2. P. B. Messermith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1049 (1995).
3. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
4. H. D. Wu, C. R. Tseng, and F. C. Chang, *Macromolecules*, **34**, 2992 (2001).
5. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigato, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
6. H. L. Tyan, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **13**, 222 (2001).
7. D. S. Thompson, D. W. Thompson, and R. E. Southward, *Chem. Mater.*, **14**, 30 (2002).
8. C. M. Leu, Z. W. Wu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **14**, 3016 (2002).
9. S. H. Lee and J. O. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 589 (2000).
10. J. A. Finch and G. W. Smith, *Contact Angle and Wetting*, p317, Dekker, New York (1981).
11. S. J. Park, H. C. Kim, and H. Y. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, 145 (2002).
12. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
13. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd Ed., Academic Press, London (1992).
14. W. S. Chow, Z. A. Mohd-Ishak, J. Karger-Kocsis, A. A. Apostolov, and U. S. Ishiaku, *Polymer*, **44**, 7427 (2003).
15. D. Ratna, O. Becker, R. Krishnamurthy, G. P. Simon, and R. J. Varley, *Polymer*, **44**, 7449 (2003).
16. Y-H. Yu, C-Y. Lin, J-M. Yeh, and W-H. Lin, *Polymer*, **44**, 3553 (2003).
17. H. T. Oyama and K. Tamaru, *Macromolecules*, **34**, 7017 (2001).