

Gas Barrier성 Ionomer-Clay 하이브리드 막의 제조 및 물성

구형서·김인호·김영진*·주대성*·박지순*·김진학*·남상용*[†]

충남대학교 공과대학 화학공학과, *경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원
(2004년 12월 1일 접수, 2004년 12월 20일 채택)

Preparation and Properties of Ionomer-Clay Hybrid Gas Barrier Membranes

Hyung Seo Goo, In Ho Kim, Young Jin Kim*, Dae Seong Joo*, Ji Soon Park*, Jin Hak Kim*, and Sang Yong Nam*[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received December 1, 2004, Accepted December 20, 2004)

요약: 본 연구에서는 ionomer와 여러 가지의 유기화물로 처리된 MMT type의 clay를 이용하여 ionomer-clay 하이브리드 막을 용융삽입법으로 제조하였다. Twin extruder를 사용하여 clay를 ionomer에 분산시켰으며, 제조된 ionomer-clay 하이브리드에서 clay의 특성피크가 완전히 박리되거나 이동하는 XRD 결과로부터 clay의 층간거리가 넓어지는 고분자의 clay 층간삽입을 확인하였다. Clay의 종류에 따라서 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 가스투과도, 기계적 물성 및 열적 성질을 측정하였다. ionomer-clay 하이브리드 막은 clay 자체의 도입과 층간거리의 확대로 기체분자의 tortuosity를 증가시켜서 가스투과도를 저하시키는 것을 확인하였다.

Abstract: Ionomer-Clay hybrid membranes were prepared by melt intercalation method with twin extruder. MMT was intercalated or exfoliated by the ionomer and it was confirmed by X-ray diffraction method. D-spacing of the characteristic peak from MMT plate in WAXD was moved and diminished. Gas permeability, mechanical properties and thermal properties of the ionomer-clay hybrid membranes were investigated. Gas permeability through the ionomer-clay hybrid membranes decreased due to increased tortuosity made by intercalation of clay in Ionomer.

Keywords: ionomer-clay hybrid, gas permeability, intercalation, exfoliation, MMT, mechanical property, thermal property

1. 서론

고분자의 기계적, 열적 특성, 기체 투과 감소의 향상 등을 얻을 수 있는 고분자-clay 하이브리드에 관한 연구는 1990년대 이후, 나노기술에 대한 지대한 관심이 집중되면서 이에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 1987년 일본 Toyota 연구진들에 의해 in-situ 방법으로 나일론 단량체를 실리케이트 층 사이에 삽입시킨 후 층간 중합을 유도함으로써 층간 거리가 증가하는 나노복합체를 제조하여 복합재료의 물리적, 기계적, 열적 성질이 기존의 복합재료에 비하여 현저하게 향상

되는 것을 보여준 이후, 이 분야에 대해 매우 활발하게 연구가 진행되고 있고 세계적으로 다양한 특허들이 출원된 상황이다[1-3,8-10]. Toyota사에서는 나일론 나노복합체를 이용하여 자동차 타이밍 벨트 덮개를 제작하였으며, 미국 Triton system사와 Honeywell plastics사는 폴리에스터 나노복합체를 이용하여 식품용기 및 PET병을 제작하였으며, 미국 Montel사와 GM사는 공동으로 TPO/clay 나노 복합재료를 개발하고 자동차의 도어와 후면 판넬용 사출성형품을 제작하여 자동차 생산에 적용하고 있다. 그 밖의 세계 여러 회사들도 clay를 이용한 나노복합체에 많은 연구가 진행 중이다 [4,28]. Clay를 고분자 사이에 나노미터 단위로 미세하게 분산시키는 기술을 이용한 고분자-clay 하이브리드

[†]주저자(e-mail : walden@gsnu.ac.kr)

의 개발은 제품의 경량화를 위한 노력과 더불어 이루어져 왔으며, 특히 최근에 급격히 발전하고 있는 나노기술에 힘입어서 나노 하이브리드의 개발 위주로 이루어지고 있다[21].

최근에 발전하는 나노기술을 고분자 복합체에 적용하는 경우에는 현재 널리 쓰이고 있는 고분자 컴파운드에 비해 동일 함량에서 입자의 표면적, 즉 계면 면적이 매우 크고 입자 사이의 거리가 크게 감소하여 복합체의 특성들이 크게 변하거나 새로운 기능들을 나타나게 되어서, 원하는 물성을 얻을 수 있어서 제품의 경량화가 매우 용이하며, 강도의 증가에 기인해서 나타나는 신장률의 감소 등의 문제를 극복할 수 있는 장점이 있다. MMT의 경우 각 층의 두께는 약 1 nm, 길이는 30~1,000 nm이고 층 사이의 간격은 약 0.2 nm 되는 구조로서 aspect ratio는 수십 내지 수백 정도가 된다. 층상 실리케이트의 각 층은 van der Waals력에 의해 응집되어 있으며 층의 표면은 양이온이나 히드록시 그룹으로 이루어져 있기 때문에 친수성이 매우 큰 특징을 갖고 있다. 층상 실리케이트는 실리카로부터 합성도 가능하며 합성 층상 실리케이트는 종류 및 순도 등을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다. 이런 나노입자를 함유한 고분자 나노복합체를 제조하는 경우에는 투명성 및 충격강도의 저하없이 strength나 modulus 등의 기계적 물성의 증가[5,21-22], 열변형온도, 치수안정성 및 난연성 등의 열적 특성 향상[7,12-15,18-20], 수증기나 가스의 투과능을 억제하는 barrier 특성[25] 등을 기대할 수 있다는 점에서 이 특성들을 이용해 기존 고분자가 보이는 여러 취약한 물성의 극복할 소재로서 기대되고 있다.

이런 특징을 이용하여 국내 산업에 적용할 경우 성능, 원가면에서 유리할 것이라 보여지며 적용 가능한 분야로 식품포장 용지 및 필름의 코팅과 부식억제, 방염성 코팅 및 자동차의 헤드라이트 렌즈용 투명 코팅과 내구성 마루 코팅등 고분자 코팅분야와 고분자 탄성체에 적용할 경우 타이어, 벨트, 호스, 실등의 응용 제품에 대체 될 것이며, 자동차의 연료저장탱크의 연료가스의 투과억제용 및 폴리프로필렌 포장재와 음료 용기의 산소 투과억제용으로 개발이 기대되며 국내 고분자 컴파운드 기술의 향상을 가져올 것이라 생각된다.

Ionomer는 공중합체이며 이온성이 없는 반복 단위와 소량의 이온을 함유하는 반복단위로 구성되어 있

다. Ionomer에서 비극성 사슬은 비극성 사슬끼리, 극성 이온기는 또한 자기들끼리 서로 인력이 작용하게 된다. 이온기는 자기 때문에 한 구석을 차지하려고 하나 긴 비극성 고분자 사슬이 이를 방해하여 성질로는 가교 고분자나 블록 공중합체와 같이 거동하는 열가소성 ionomer가 된다[16-17]. 이온의 도입은 준결정구조를 무질서하게 하여 고분자를 투명하게 한다. 극성이 증가하면 결합력도 증가한다. Ionomer는 코팅제, 나무와 금속의 결합을 위한 접착층, 블로우몰드와 사출성형기의 용기(container), 골프공 외피 및 기포포장제로 사용된다. Ionomer를 사용하는 중요한 용도의 다른 하나로 반투막(semi-permeable membrane)을 들 수 있다. 특히 ionomer로 만든 반투막은 이온 선택성(ion selective) 막으로, 이온 선택성 막은 순수한 물분자는 투과시키나 물속에 포함된 여러 금속 이온을 투과시키지 않는다. 이온 선택성 반투막은 묽은 용액에 들어 있는 희귀 금속을 농축시킬 수도 있으며 섬유 폐기물에서 아연을 제거하거나 해수를 연수로 만드는 데도 사용된다. 하나의 예로서 이온 선택성 막의 일종인 perfluorosulfonate ionomer는 DuPont사에서 Nafion이라는 상품명으로 생산하고 있는데 내화학적, 내열성이 뛰어나고 엄청난 양의 물을 흡수할 수 있다. Nafion 막은 필름이나 튜브로 만들어 독성이 매우 강하고 위험한 공정에 사용할 수 있다. 염소를 생산하거나 강산 폐기물의 재생, 화학 공정에서의 분리, 연료 전지, 전기 투석 등에 사용할 수 있다. 이러한 ionomer에 clay 나노입자를 도입할 경우 ionomer의 강도, 강성, 내열성, 및 방염성등의 물성 향상이 기대되고, 소량첨가에 의해서도 ionomer의 수분 흡수율을 감소시킬 수가 있어 재료의 설계면에서도 매우 유리하다. ionomer에 clay를 적용시키면 기체 투과성 및 수분 투과성을 억제하게 되어 코팅제, 기포포장제 등의 투과 억제용 제품 등에 응용이 기대된다.

본 연구에서는 우수한 gas barrier성과 열적 물성 및 기계적 물성을 가진 ionomer-clay 하이브리드 막을 제조하기 위하여 ionomer의 열적 물성 및 기계적 물성을 파악하고, ionomer에 clay를 첨가하여 ionomer-clay 하이브리드 막을 제조하였다. 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 층간삽입의 정도를 XRD로 확인하였으며, 열적 물성변화를 열질량분석법(TGA)과 시차주사열량계(DSC)로 알아보았다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 재 료

실험에 사용된 ionomer는 Surlyn 6120(Dupont)을 사용하였으며, clay는 Southern Clay Product사의 Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 30B를 사용하였다.

2.2. Ionomer-clay 하이브리드 제조

용융법을 이용하여 ionomer-clay 하이브리드 막을 제조하기 위해서, 먼저 ionomer와 여러 종류의 clay를 70°C에서 8시간 이상 진공오븐에서 건조한다. Ionomer와 clay를 twin extruder를 사용하여 5분간(260°C) 혼련(rpm 200 m/min)시킨 후 배합되어 나온 혼합물을 다시 70°C에서 8시간 이상 진공오븐에서 건조한다. 1차 혼합물을 twin extruder를 사용하여 5분간(2500°C) 혼련(rpm180m/min)시킨 후, 배합되어 나온 2차 혼합물을 170°C에서 1분간 press하여 yield sheets를 제조한다.

2.3 Characterization

Ionomer-clay 하이브리드 막의 고분자 삽입에 의한 실리케이트 층간의 간격변화를 알아보기 위해 XRD (Rigaku Miniflex)측정을 수행하였다. XRD분석은 실온에서 측정하였으며, scanning rate는 1°C/min로, scattering angle은 $2\theta=1\sim 15^\circ$ 의 영역으로 실험하였다.

제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 clay 첨가에 의한 열적 물성의 변화 비교를 위하여 시차주사 열 분석기(differential scanning calorimetry, DSC TA Instruments Ltd)를 이용하여 측정하였다. N₂ 분위기 하에서 승온 온도 10°C/min으로 -100°C부터 150°C까지 온도를 상승시키면서 흡열피크를 측정하였다. 제조한 Ionomer-clay 하이브리드 막의 내열성을 알아보기 위하여 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)를 사용하여 혼합 공기 분위기 하에서 상온부터 700°C까지 10°C/min의 속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

제조한 ionomer-clay 하이브리드 막의 기계적 물성을 알아보기 위하여 Llodys사의 UTM(Universal Testing Machine)을 사용하여 100 N의 load cell로 500 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다. 인장강도와 모듈러스, 신장율은 dumbbell형 시편을 만들어 측정하였다.

경도는 규정 하중하에서 표면이 규정된 크기의 압침침입(indentor penetration)에 저항하는 정도를 나타내는데 제조된 하이브리드의 경도를 알아보기 위해 경도 시험기를 통해 확인하였다. 제조된 Ionomer-clay 하이브리드 막의 밀도를 알아보기 위해 밀도구배관을 이용하여 측정하였다. 비중이 알려진 물질을 이용하여 부양법을 적용하는 것으로서 이 실험에선 물과 isopropanol을 이용하였다.

2.4 기체투과도 측정

제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 투과특성을 알아보기 위해 가압 기체투과장치를 이용하여 기체투과도를 측정하였다. 투과실험은 실온에서 행하였으며, 질소(N₂)가스를 이용하여 압력을 3 kg/cm²로 유지하며 기체투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

고분자-clay 하이브리드의 제조방법은 용액법, 중합법, 컴파운딩법 등이 있는데, 컴파운딩법의 경우 용매 등의 다른 매개체없이 고분자 matrix에 직접 clay를 분산시키는 방법으로, 본 연구에서는 컴파운딩법으로 용융상태의 고분자쇄를 clay 실리케이트 층 사이에 삽입시키고 이를 기계적 혼합에 의하여 판상 실리케이트를 분산시켰다. 이렇게 분산된 고분자-clay 하이브리드는 크게 삽입형과 박리형으로 나눌 수 있고, 분산된 정도에 따라서 고분자-clay 하이브리드의 종류를 구분할 수 있다.

3.1. XRD pattern

5 phr의 동일한 함량의 서로 다른 종류의 clay를 사용하여 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 각각의 층간 삽입의 정도를 확인하기 위하여 XRD 측정을 통해서 알아보았다. 고분자가 실리케이트 층간에 삽입되어 층상 구조를 유지하면서 층간 거리를 넓히면 XRD 상에서 원래의 실리케이트 피크가 낮은 각에서 나타난다[29-30]. 박리형 구조는 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 층간의 층상구조가 파괴되어 고분자 매트릭스 상에 균일하게 분포하게 되며 XRD 상에는 실리케이트의 피크가 사라지게 되는 것으로 구별할 수 있다. 이 외에 고분자와 실리케이트 간에 혼화성이 좋지 않으면 실리케이트 피크의 이동이 없고 하이브리드 막

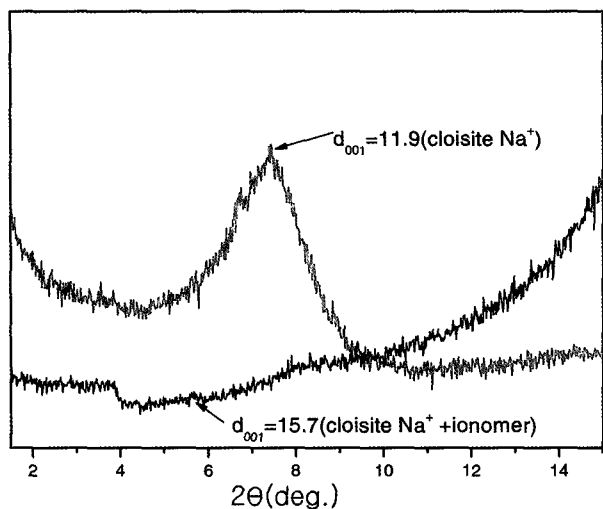


Fig. 1. XRD patterns of ionomer-clay(cloisite Na⁺) hybrid membranes.

도 얻을 수 없다. 판상구조의 clay는 기계적 혼합에 의해 초기에는 판상거리가 넓어지는 박리상태가 있게 되는데, 더 많은 기계적 힘을 가하면 각각의 판이 완전히 분리되는 분산 상태에 도달하게 되는데, 이때 실리케이트 고유의 피크는 완전히 사라지게 된다.

Fig. 1에 유기화 처리가 되지 않은 Cloisite[®] Na⁺ 자체와 제조한 ionomer-clay 하이브리드 막(ionomer-Na⁺)의 x-ray diffraction pattern을 나타내었다 (Fig. 1-Fig. 4는 동일한 방법으로 실험하였다). 실리케이트 층간의 간격변화는 Miller 지수 (001) 피크로부터 Bragg식 ($d = n\lambda / 2\sin\theta$)을 사용하여 계산하였다. Cloisite[®] Na⁺의 경우 혼합 전 층간 거리가 11.9 Å로 측정되었는데, ionomer-Na⁺는 15.7 Å로 층간거리의 변화가 미세하게 나타나는 것으로 보아 이는 물리적 힘에 의한 층간 분산 때문인 것으로 보여진다.

Fig. 2는 Fig. 1과 동일한 방법으로 제조한 ionomer-clay 하이브리드 막 ionomer-Cloisite[®] 15A와 Cloisite[®] 15A에 대한 XRD분석 결과이다. Cloisite[®] 15A의 층간 거리는 28.6 Å로 측정되었으며, ionomer-15A는 MMT의 특성피크가 나타나지 않는 박리형태를 보여주었다. 이는 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 나타났다. 상대적으로 d-spacing이 넓어짐으로써 완전박리가 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이 결과에서 보듯이 층상 실리케이트 내로 ionomer가 삽입되어 완전 박리 상태에 있음을 관찰할

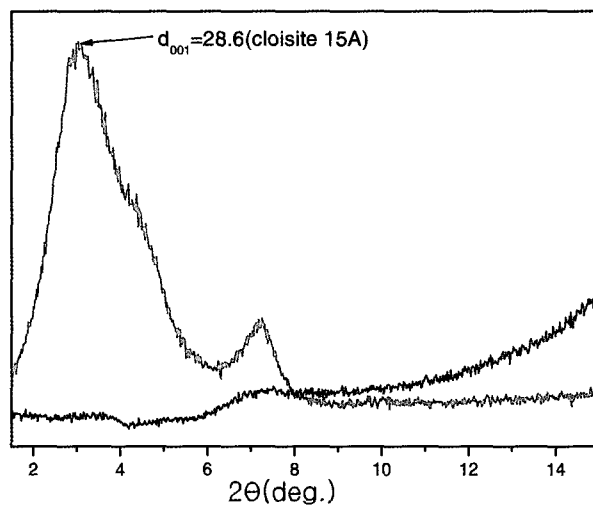


Fig. 2. XRD patterns of ionomer-clay(cloisite 15A) hybrid membranes.

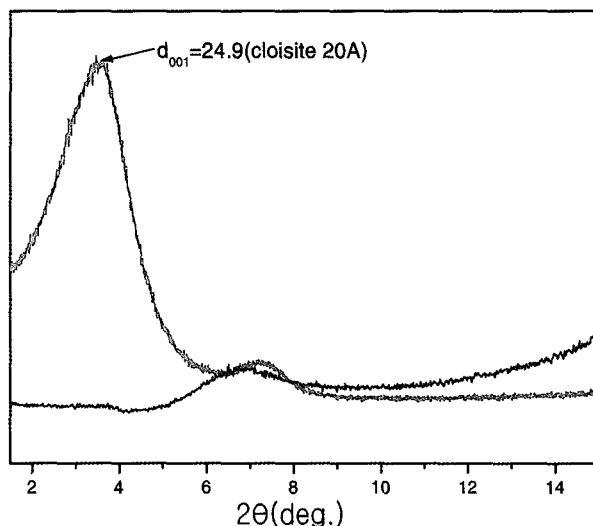


Fig. 3. XRD patterns of ionomer-clay(cloisite 20A) hybrid membranes.

수 있다. Fig. 3에 Cloisite[®] 15A와 비교해서 유기화물의 농도가 95 meq/100g clay인 Cloisite[®] 20A와 Ionomer-Cloisite[®] 20A에 대한 XRD분석을 나타내었다. Cloisite[®] 20A의 층간 거리는 24.9 Å로 측정되었으며, ionomer-Cloisite[®] 20A의 경우도 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 나타났다. 이 경우도 완전 박리 상태에 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 4의 경우에는 유기화제에 hydroxy기가 포함된 Cloisite[®] 30B를 사용한 ionomer-clay 하이브리드 막에 대한 XRD분석을 볼 수 있다. Cloisite[®] 30B의 경

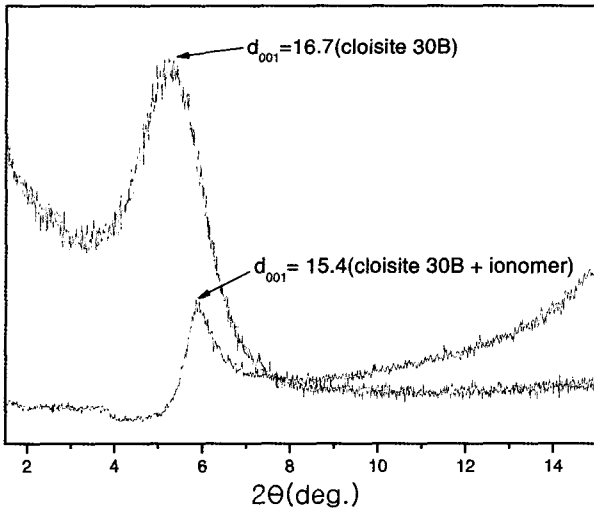


Fig. 4. XRD patterns of ionomer-clay(cloisite 30B) hybrid membranes.

Table 1. D-spacings of Clays and Ionomer-clay Hybrid Membranes

	Clay	Hybrid membrane
Cloisite [®] Na ⁺	11.9(Å)	15.7(Å)
Cloisite [®] 15A	28.6(Å)	N/D
Cloisite [®] 20A	24.9(Å)	N/D
Cloisite [®] 30B	16.7(Å)	15.4(Å)

* N/D = Not detectable

우는 16.7 Å의 층간거리를 나타낸다. ionomer-Cloisite[®] 30B는 15.4 Å를 나타내었다. 이 경우 앞의 실험결과와 달리 층간 거리의 증가를 확인할 수 없었다. 이는 일차압출 과정에서 부가반응에 의해 ionomer의 가교 밀도가 높아졌거나 clay와의 이온결합으로 인해 분자간 interaction이 증가하기 때문인 것으로 보여진다. Fig. 1~4에서 결과를 Table 1에서 정리하여 나타내었다. XRD분석 결과 본 실험에서의 방법으로 ionomer-clay 하이브리드 막에서 MMT (montmorillonite)의 층상구조의 간격을 넓힘으로 d-spacing이 증가함으로써

Table 2. Thermal Properties of Ionomer-clay Hybrid Membranes

	surlyn	surlyn + cloisite Na ⁺	surlyn + cloisite 15A	surlyn + cloisite 20A	surlyn + cloisite 30B
Tm(°C) 1	49.87	67.88	67.44	68.75	68.83
Tm(°C) 2	82.7	84.82	84.97	85.45	84.68
5% weight loss	374.2°C	369.3°C	367.6°C	369.5°C	353.2°C
10% weight loss	390.6°C	392.1°C	400.2°C	400.5°C	378.1°C

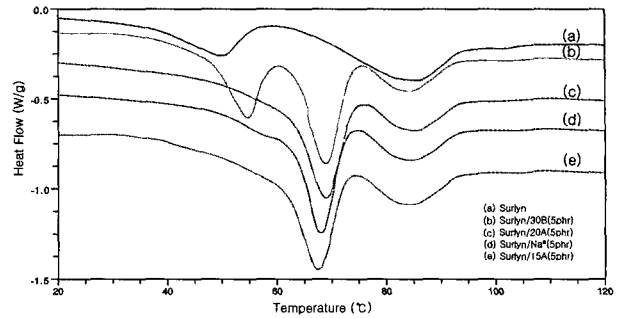


Fig. 5. DSC thermograms of ionomer and ionomer-clay hybrid membranes. (a) ionomer, (b) ionomer-cloisite 30B, (c) ionomer-cloisite 20A, (d) ionomer-cloisite Na⁺, (e) ionomer-cloisite 15A.

완전박리가 가능한 것으로 보여지고, ionomer-Na⁺의 경우 층상구조를 좀 더 박리시키기 위해서는 twin extruder에서의 전단력 등의 힘을 증가시켜 layer silicates의 움직임을 가속화하여 더 효과적으로 분리되는 분산 상태에 도달하게 하는 것이 필요할 것으로 생각된다. 그리고 MMT의 유기화처리를 확인하여 가장 적합한 MMT를 찾는 것도 필요하다고 본다.

3.2. 열적 특성

Fig. 5와 Table 2에 ionomer-clay 하이브리드 막의 DSC thermogram을 나타내었다. DSC thermogram을 보면 ionomer의 경우 50°C 부근에서 ionomer cluster가 명확하게 확인되었고, 83°C 부근에서 에틸렌의 Tm을 확인하였다. ionomer-Cloisite[®] Na⁺ 하이브리드 막은 68°C 부근과 85°C에서 명확하게 Tm를 나타내었고, 다른 종류의 clay를 첨가한 경우도 비슷한 온도부근에서 Tm이 관찰되었다. Ionomer와 비교해 볼 때 ionomer cluster피크의 경우 Tm이 증가한 것을 알 수 있었고 에틸렌피크의 경우 거의 유사한 Tm를 나타냄을 관찰하였다.

제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 TGA thermogram을 Fig. 6에 나타내었다. 5% 중량감소와 10% 중

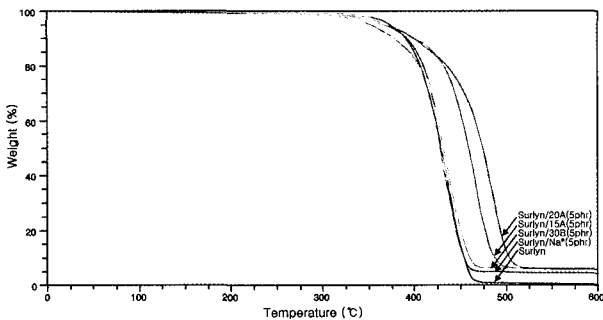


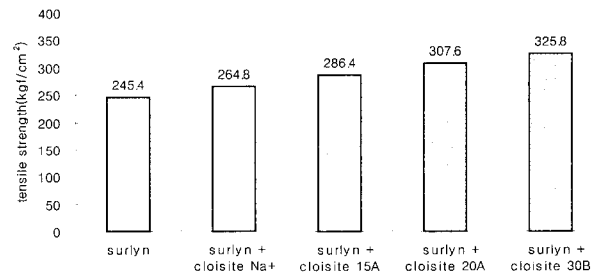
Fig. 6. TGA thermograms of ionomer and ionomer-clay hybrid membranes.

량감소가 일어나는 온도를 Table 2에 나타내어 내열성을 관찰하였다. 일반적으로 고분자-clay 하이브리드의 경우에 중합법등으로 완벽한 분산이 이루어지는 경우에는 내열성의 증가가 보고되고 있으나[22], 분산성이 떨어지는 경우에는 내열성의 증가가 다소 둔화되거나 오히려 감소하고[24,27], 용융법등을 이용한 경우에는 내열성이 증가하거나 다소 감소한다고 보고되고 있다 [25]. 본 연구에서 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 경우 ionomer와 비교해 볼 때 Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A의 5, 10% 중량감소 온도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 완벽한 분산이 이루어져서 불연성인 MMT가 열분해를 억제하여 내열성의 증가를 가져 왔다고 볼 수 있다. 이와 달리 Cloisite[®] 30B의 경우엔 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 clay의 도입으로 인하여 고분자 사슬의 가교가 다소 영향을 받은 것으로 보여진다.

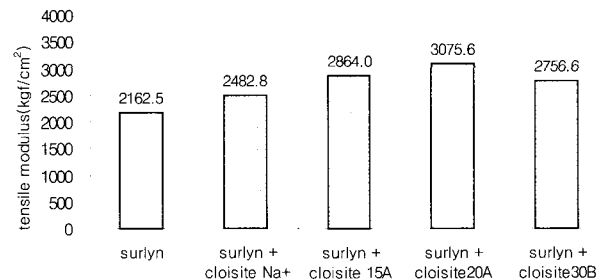
3.3. 기계적 물성

Fig. 7은 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 인장강도와 모듈러스, 신장율을 나타낸 것이다. 모듈러스와 인장강도의 경우 ionomer에 비해 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 ionomer가 박리 상태에 있으므로 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이루어졌음을 알 수 있었다. 이는 완전히 분산되었을 경우 높은 모듈러스와 인장강도의 향상을 가져올 수 있음을 보여주는 것이며, 신장율의 경우는 큰 변화를 나타내지 않는 것으로 관찰되었다.

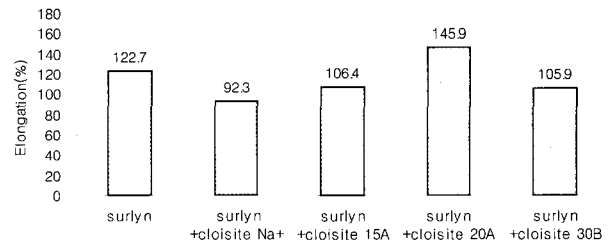
Fig. 8은 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 경도를 측정하는 것으로서 경도 측정은 인장응력과 같은 강



(a) Tensile strength



(b) Modulus



(c) Elongation

Fig. 7. Mechanical properties of ionomer-clay hybrid membranes.

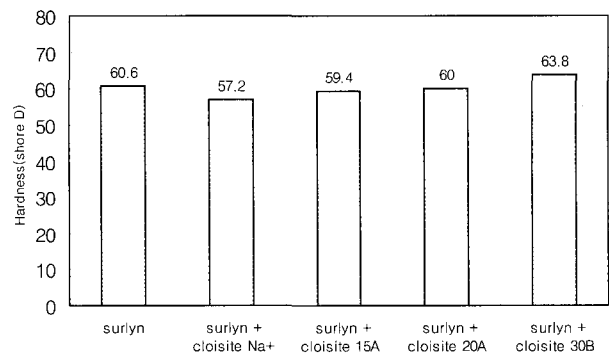


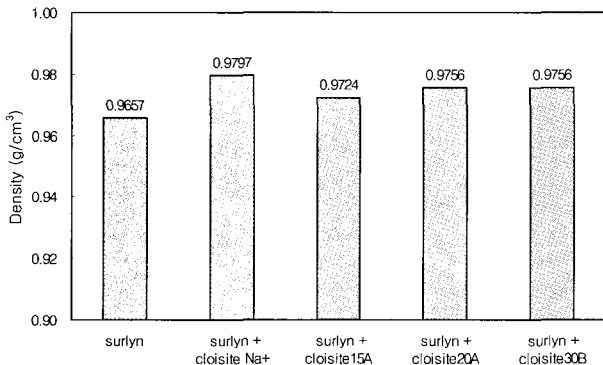
Fig. 8. Hardness for ionomer and ionomer-clay hybrid membranes.

성을 측정하는 시험에서 전체 물질의 큰 변형에서 얻어지는 것과 달리 표면의 작은 변형으로부터 얻어진다. 본 실험의 결과로 ionomer-clay 하이브리드 막의 경도는 ionomer와 비교하였을 때 shore D가 약 57~63

Table 3. Effect of Cloisite Species on Gas Permeability Through Ionomer-clay Hybrid Membranes(N_2 , 3 kg/cm²).

	surlyn	surlyn + cloisite Na+	surlyn + cloisite 15A	surlyn + cloisite 20A	surlyn + cloisite 30B
Permeability ^a	151.6	48.3	8.1	7.0	6.5

^a Barrer= $10^{-10} \times \text{cm}^2(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2\text{cm,Hg})$.

**Fig. 9.** Density for ionomer and ionomer-clay hybrid membranes.

정도로 거의 비슷하게 나왔다.

제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 밀도측정은 밀도구배관을 통해 알아보았다. Fig. 9에 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 밀도를 나타내었고, clay의 밀도는 Cloisite[®] Na⁺를 첨가한 것이 밀도가 가장 높다. 나머지 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 비슷한 수준으로 관찰되었다. 이와 같은 결과 ionomer에 clay를 첨가할 경우 밀도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 ionomer가 삽입되어 free volume의 공간이 줄어들어 ionomer와 clay의 단순한 밀도의 산술평균치보다 감소한 것으로 보인다. 또한 ionomer-clay 하이브리드를 할 경우 계면 접착력이 떨어져 밀도가 더 이상 높아지지 않는다고 보아진다.

Ionomer-clay 하이브리드 막의 기계적 물성을 분석한 결과 본 연구에서 제조한 ionomer-clay 하이브리드 막들 중 Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A는 ionomer에 비해 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 ionomer가 박리 상태에 있으므로 층상 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이루어졌기 때문일 수 있다.

3.4. 기체투과 특성

Polymer-clay 하이브리드 막의 기체투과도의 경우 layered silicates로 인하여 투과경로가 길어지고, 완전박리가 일어난 경우에는 투과경로가 더욱 더 길어짐으로써 투과도가 현저히 낮아지게 된다.

제조된 ionomer-clay 하이브리드 막의 기체투과특성을 Table 3에 나타내었다. Ionomer-clay 하이브리드 막의 질소 투과특성은 ionomer와 비교하였을 때 상대적으로 감소하는 것으로 나타났다. 기존의 연구인 NBR-clay 하이브리드 막과 비교할 경우 NBR-clay 하이브리드 막은 완전분산 상태라기보다는 층상 삽입 상태로 존재한다고 보여지며[31], 이와 비교하여 ionomer-clay 하이브리드 막에서는 층상 실리케이트 내로 ionomer가 박리 상태에 있으므로 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 층상 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이뤄짐으로써 질소의 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 투과도를 감소시키는 것으로 보인다. 완벽하게 층상분산을 이룰 경우에는 기체 투과성 및 수분 투과성을 억제하게 되어 자동차의 연료저장탱크의 연료가스의 투과억제용 및 음료용기의 산소 투과억제용으로 개발이 기대되며, 식품포장 용지 및 필름의 코팅과 방염성 코팅 및 자동차의 헤드라이트 렌즈용 투명 코팅과 내구성 마루 코팅등 고분자 코팅분야와 고분자 탄성체에 적용할 경우 타이어, 벨트, 호스, 실등의 응용제품 등의 응용이 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 공중합체인 ionomer와 여러 종류의 clay를 사용하여 ionomer-clay 하이브리드 막을 제조하고, clay의 종류와 제조방법에 따른 ionomer-clay 하이브리드 막의 형태구조와 열적 물성 및 기계적 특성을 조사하였다. XRD 측정 결과 층상 실리케이트 내로 ionomer가 삽입되어 층간 거리가 증가함으로써, 층상 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에

균일하게 분포되어 XRD상에는 피크가 사라지게 되는 것으로 나타났다. 상대적으로 d-spacing이 넓어짐으로써 완전박리가 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이 결과에서 보듯이 층상 실리케이트 내로 ionomer가 삽입되어 완전 박리 상태에 있음을 확인할 수 있었다. 또한 기체투과 측정 결과에 의하면 ionomer와 비교하였을 때 상대적으로 기체투과도가 감소하는 것을 보이는데 이는 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 ionomer가 삽입되어 질소의 투과경로의 tortuosity를 증가시켜서 투과도를 감소시키는 것으로 보인다. 열적특성이나 기계적 물성은 clay의 첨가에 따른 물성의 경우 Cloisite® 15A, Cloisite® 20A는 ionomer에 비해 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 제조된 ionomer-clay 하이브리드 막에서 층상 실리케이트 내로 ionomer가 박리 상태에 있으므로 층간 삽입된 고분자에 의해 실리케이트 구조가 고분자 상에 균일하게 분포되어 완전박리가 이루어졌음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
2. M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds", *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
3. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Oakda, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
4. A. Oakda, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polymer Preprints*, **28**, 447 (1987).
5. H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, "Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites", *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
6. J. W. Gilman and T. Kashiwagi, "Flammability studies of polymer-layered silicate nanocomposites", *SAMPE Journal*, **33(4)**, 40 (1997).
7. A. Oakda and A. Usuki, "The chemistry of polymer-clay hybrids", *Mater. Sci. Eng.*, **C3**, 109 (1995).
8. X. Kornmann, H. Linderg, and L.A. Berglurd, "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure", *Polymer*, **42**, 1303 (2001).
9. Z. Wang and T. J. Pinnavia, "Hybrid organice-inorganic nanocomposites: Exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer", *Chem. Mater.*, **10**, 1820 (1998).
10. M. W. Cho and Y. W. Chang, "Synthesis and physical properties of polyurethane/clay nanocomposite", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 517 (2000).
11. R. A. Vaia, H. Ishi, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
12. T. Lan, P. D. Kavirata, and T. J. Pinnavia, "Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 2114 (1995).
13. R. Krishanmoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, "Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites", *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996)
14. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawies, L. G. Seanlon, and E. P. Giannelis, "New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates", *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995)
15. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, "Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites", *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995)
16. Holliday L., editor Ionic polymers. *Applied Science Publishers*, London (1975).
17. A. Eisenberg and King M. Ion-containing Polymers, Physical Properties and Structure. *Academic Press* New York (1977).
18. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim,

- and G. S. Sur, "The preparation of poly(ϵ -caprolactone)/montmorillonite nanocomposite by mechanical mixing", *Polymer(Korea)*, **23**, 724 (1999).
19. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, "Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1994).
 20. M. Holmes, "Nanocomposites: the latest developments", *Plastics Additives & Compounding*, July/August, **36** (2000).
 21. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Oakda, T. kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of nylon6-clay hybrid.", *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
 22. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, and P. Dubois, "Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers", *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 643 (2001).
 23. J. G. Doh and I. Cho, "Synthesis and properties of polystyrene- organoammonium montmorillonite hybrid", *Polym. Bull.*, **41**, 511 (1998).
 24. J. Zhu and C. A. Wilkie, "Thermal and fire studies on polystyrene-clay nanocomposites", *Polym, Int.*, **49**, 1158 (2000).
 25. K. Yano, A. Usuki, A. Oakda, T. kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid", *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
 26. J. Wang, J. Du, J. Zhu, and C. A. Wilkie, "An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 249 (2002).
 27. Y. H. Lee, S. K. Hong, K. S. Yoon, I. S. Choi, S. G. Lee, J. H. Lee, and K. Y. Choi, "Intercalation of polycarbonate/montmorillonite nanocomposites", *Polymer(Korea)*, **25**, 818 (2001).
 28. J. A. Grande, *Modern Plastics*, Feb. **35** (1999).
 29. H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures 2nd ed. : *Wiley*, New York 966 (1974).
 30. P. H. Nadeau, J. M. Tait, W. J. McHardy, and M. J. Wilson, "Interstratified X-ray diffraction characteristics of physical mixtures of elementary clay particles", *Clay Minerals* **19**, 67 (1984).
 31. Y. J. Kim and S. Y. Nam, "Preparation and properties of NBR-clay hybrid membranes", *Membrane J(Korea)*, **14**, 132 (2004).