

## 내열성 유기화 점토를 이용한 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 나노복합체 섬유

정민해 · 장진해<sup>†</sup>

금오공과대학교 고분자공학과

(2007년 7월 28일 접수, 2007년 10월 17일 채택)

### Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposite Fibers with Thermally Stable Organoclays

Min-Hye Jung and Jin-Hae Chang<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering,

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

(Received July 28, 2007; Accepted October 17, 2007)

**초록 :** 내열성 유기화 점토를 사용하여 얻은 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 나노복합체 섬유들의 열적, 기계적 성질 및 모폴로지를 서로 비교하였다. PET 나노복합체 섬유에는 도데실트리페닐포스포늄-마이카( $C_{12}PPh-Mica$ )와 1-헥사데칸벤즈이미다졸-마이카( $C_{16}BIMD-Mica$ ) 등의 유기화 점토가 사용되었다. *In-situ* 중합법을 이용하여 PET에 다양한 농도의 유기화 점토가 나노 크기로 분산된 복합재료를 합성하였다. PET 나노복합체 섬유의 열적-기계적 성질을 측정하기 위해 시차 주사 열 분석기(DSC)와 열 중량 분석기(TGA), 넓은 각 X-선 회절 분석기(WAXD), 전자현미경(SEM과 TEM) 그리고 만능 인장 시험기(UTM)를 이용하였다. 전자현미경으로 관찰된 나노복합체 섬유 중 점토의 일부는 나노 크기로 잘 분산되었으나 한편으로는 뭉쳐진 형태도 보였다. 본 연구로부터 소량의 유기화 점토의 첨가가 나노복합체 섬유의 열 안정성과 기계적 성질을 증가시키는데 크게 기여하였음을 알았고, 5 wt% 이하의 소량의 유기화 점토를 이용한 복합재료의 열적 기계적 성질은 순수한 PET 섬유보다도 더 높은 값을 보여주었다.

**Abstract :** The thermomechanical properties and morphologies of nanocomposite fibers of poly(ethylene terephthalate) (PET) incorporating thermally stable organoclays are compared. Dodecyltriphenylphosphonium-mica ( $C_{12}PPh-Mica$ ) and 1-hexadecane benzimidazole-mica ( $C_{16}BIMD-Mica$ ) were used as reinforcing fillers in the fabrication of PET hybrid fibers. Dispersions of organoclays with PET were studied by using the *in-situ* polymerization method at various organoclay contents to produce nano-scale composites. The thermo-mechanical properties and morphologies of the PET hybrid fibers were determined using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), wide angle X-ray diffraction (XRD), electron microscopy (SEM and TEM), and a universal tensile machine (UTM). 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 PET nanocomposite fibers. Even polymers with low organoclay content (<5 wt %) were found to exhibit much higher thermo-mechanical values than pure PET fibers.

**Keywords :** poly(ethylene terephthalate), fibers, nanocomposites, organoclay.

## 서 론

나노복합재료는 단일 소재나 종류가 다른 소재를 단순하게 조합(blending)하여 얻은 재료가 갖는 물성의 한계를 극복하고, 다기능 고성능 시너지 효과를 도출하기 위해 서로 다른 소재를 물리적 혹은 화학적 방법으로 나노 수준에서 혼성화(hybrid)한 소재이다. 현재 까지 많은 종류의 고분자를 기반으로 한 고분자 나노복합재료의 제

조가 시도되었고, 여기에 사용되는 나노충전제로서는 층상 무기물 소재가 가장 큰 비중을 차지하고 있다.<sup>1-4</sup>

나노충전제로 사용되는 층상 무기물 소재 중 점토는 두께가 1 nm, 폭이 100~1000 nm에 이르는 판(platelet)들이 이온결합 혹은 Van der Waals 결합을 가진 층상구조를 형성하고 있다. 일반적으로 층상 무기물 소재는 표면의 음이온이 알칼리 금속 양이온으로 안정화된 형태로 존재하기 때문에 근본적으로 친수성이다. 따라서 물과 같은 극성인 용매에는 매우 우수한 분산성을 나타내지만 일반적으로 친유성인 고분자 매트릭스와는 아주 열악한 상용성을 나타낸다. 그

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: changjinhae@hanmail.net

렇기 때문에 층상 무기소재의 효과적인 표면처리에 대한 연구가 절실히 요구되었다.<sup>5-8</sup>

실질적인 측면에서 이미 상용화된 나노 층상 물질인 Cloisite시리즈가 널리 시판되어 사용되고 있다. 하지만, 시판되고 있는 표면 처리된 층상 무기소재들은 나노복합재료의 제조 시에 상당한 문제점을 가진다. 범용 고분자를 포함한 일반적인 고분자의 가공온도는 200 °C 이상이며, 엔지니어링 플라스틱의 경우에는 300 °C 이상에 이른다. 그런데 시판되는 일반적인 친유기 층상 실리케이트의 초기 열분해 온도가 200 °C 미만이기 때문에, 일반적인 고분자의 가공온도 이상에서 내열성을 지니는 고내열성 층상 실리케이트의 제조가 필요하게 되었다.

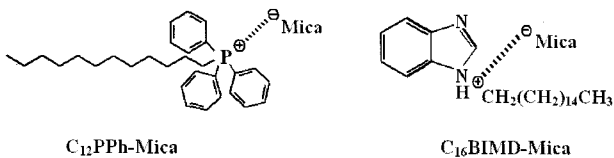
한편, Giannelis 및 Balazs 등은 고분자/점토 나노복합재료의 기본적인 성질을 이해하기 위하여 Mean field theory를 바탕으로 한 계산을 통해 고분자/점토 나노복합재료의 거동을 예측하였다.<sup>9-12</sup> 여기에서 그들은 층상 무기물 소재의 표면처리를 위한 화학 개질체의 성질이 매우 중요함을 밝혔다.

따라서 본 연구에서는 엔지니어링 플라스틱으로서 뿐 아니라 범용성 고분자로도 흔히 사용되는 열가소성 고분자 중의 하나인 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)를 고분자 매트릭스로 하여, 약 260 °C 이상의 중합 온도에서도 분해가 되지 않는 고내열성을 지닌 두 종류의 유기화 점토를 합성하였다. 매트릭스 고분자에 대해 다양한 농도의 유기화 점토를 첨가하여 얻은 복합체를 섬유 상태로 얻어서 서로 다른 유기화 부분에 따른 효과와 유기화 점토의 wt%에 따른 복합체들의 열적, 기계적 성질, 모폴로지 등을 각각 측정하였으며 이 결과를 순수한 PET와 비교하였다. 또한 연신비에 따른 두 가지 종류의 나노복합체 섬유의 기계적 성질도 비교하였다.

### 실 험

**시약 및 점토.** 모든 시약은 TCI와 Aldrich사에서 구입하였고, 점토는 마이카의 hydroxyl group(OH)이 fluorine으로 치환된 양이온 나트륨 형태의 합성 마이카(Na<sup>+</sup>-Mica)를 CO-OP Ltd. (Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다. 점토의 양이온 교환능력(CEC)은 70~80 meq/100 g이었다.

**유기화 점토의 합성.** 서로 다른 유기화 부분을 가지는 두 종류의 유기화 점토를 사용하였으며, 모두 본 연구실에서 직접 합성하였다. 합성된 유기화 점토(C<sub>12</sub>PPh-Mica와 C<sub>16</sub>BIMD-Mica)는 나트륨염 마이카(Na<sup>+</sup>-Mica)에 dodecyltriphenyl phosphonium chloride(C<sub>12</sub>PPh-Cl<sup>-</sup>)와 1-hexadecane benzimidazole chloride(C<sub>16</sub>BIMD-Cl<sup>-</sup>)를 각각 이온 교환 반응시켜 합성하였다. 합성 방법은 본 연구실에서 이미 발표된 논문에서 자세히 설명하였으며,<sup>13,14</sup> 두 가지 유기화 점토의 화학적 구조를 아래에 보였다. 합성된 두 가지 유기화 점토의 5%의 초기 분해온도는 모두 약 320 °C 이상의 내열성을 보여 주었다.



**나노복합재료의 합성.** 유기화 점토 함량에 따른 PET 나노복합재료의 제조방법은 거의 유사하므로 유기화 점토가 1 wt% 사용되었을 때를 예로 든다면 합성 방법은 다음과 같다. 62 g의 1,2-ethylene glycol(EG) (1.0 mole)에 유기화 점토 0.98 g을 넣고 상온에서 30분간 저어주어 분산시킨다. 그리고 중합관에 97 g의 dimethyl terephthalate(DMT) (0.5 mole)와 촉매로 isopropyl titanate( $1.2 \times 10^{-4}$  mole)를 소량 넣고, 이 혼합물에 유기화 점토-EG 혼합물을 첨가하여 격렬히 저어줌으로써 균일하게 분산된 복합재료를 얻는다. 이 혼합물을 균일한 질소 기류 하에서 1시간 동안 190 °C 온도로 가열하고, 다음으로 230 °C로 일정하게 유지된 온도에서 2시간 동안 가열한다. 이 과정에서 계속적으로 메탄올이 발생하였으며, 최종적으로 혼합물은 1 Torr 감압 하에서 280 °C로 2시간 동안 가열하여 중합하였다. 생성물은 상온에서 냉각시키고 물로 여러 번 씻어준 다음, 70 °C 오븐에서 감압하여 하루 동안 건조시켜 PET 복합재료를 얻는다.

유기화 점토인 C<sub>16</sub>BIMD-Mica가 사용된 경우, *in-situ* 중합법을 이용하여 PET에 유기화 점토가 3 wt% 함유된 나노복합체를 여러 번 반복하여 시도하였으나, 중합 반응중 DMT와 BD의 에스테르 교환반응 동안 반응기 속에서 다량의 거품이 생긴 이유로 연구에 적합한 중합체를 얻지 못하였다. 중합 반응 중에 일어나는 거품 및 이로 인한 분자량 저하에 대한 현상은 차후에 연구할 과제로 남겨두었다. 또한 C<sub>12</sub>PPh-Mica가 0.5 wt% 사용된 복합체의 경우에는 기본적인 물성이 유기화 점토가 전혀 들어있지 않은 순수한 PET의 경우와 크게 다르지 않아 본 연구 논문에서는 생략하였다.

**방사.** 복합체는 270 °C, 2500 kg/cm<sup>2</sup>으로 약 2~3분간 고온의 프레스에서 눌러 필름 형태로 얻는다. 얻어진 약 0.5 mm 두께의 필름은 80 °C 진공 오븐에서 24시간 건조시킨 후, 모세관 레오메타(capillary rheometer) (INSTRON 5460, High Wycombe, England)의 die를 통해 방사하였다. 순수한 PET와 PET 복합체들은 1, 3, 10 및 16의 다양한 연신비로 모세관 die를 통해 방사되었으며, 그것들의 열적 및 기계적 특성을 조사하였다. 표준 die 직경은 0.75 mm 였다. 연신비(draw ratio, DR)는 모세관 레오메타로부터 방사되어 나오는 섬유의 속도(velocity of extrusion)와 섬유를 감는 속도(take up speed)의 비로 계산하였다. 모세관 레오메타에서의 평균 잔류시간(mean residence time)은 평균 3~4분이 였다.

**특성 조사.** 순수한 PET와 PET 복합체의 열적 성질을 조사하기 위해 DuPont 910 DSC와 TGA를 사용하였고, 질소 기류 하에서 승온 속도는 20 °C/min으로 하였다. 넓은 각 X-선 회절도(wide-angle X-ray diffractogram: XRD)는 C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 경우 Cu-K $\alpha$  타겟을 이용하였고, C<sub>12</sub>PPh-Mica는 Co-K $\alpha$  타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 PANalytical (Netherlands), XPert PRO-MRD로 측정하였다. 측정 범위와 측정 속도는  $2\theta = 2 \sim 12^\circ$  범위로  $2^\circ/\text{min}$ 의 속도로 상온에서 측정하였다. PET 복합체 중 점토의 분산을 측정하기 위해 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에서 급냉시켜 분절된 단면을 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하였다. 또 투과전자현미경(TEM) 사진을 얻기 위해 시료를 예폭시로 경화시킨 후, 유리칼이 장착된 마이크로톰(microtom)을 이용해 시

료를 준비하였다. 시료의 두께는 90 nm 이었으며, 탄소 층의 두께는 3 nm였다. 사용된 TEM 모델은 EM 912 OMEGA(CARL ZEISS) 이었고, 120 kV로 측정하였다. 방사하여 얻은 섬유의 인장 성질을 측정하기 위해 Instron mechanical tester(Model 5564)를 사용하였고, 실온에서 20 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 인장 강도와 인장 탄성률에서의 실험적 오차는 각각  $\pm 1$  MPa과  $\pm 0.05$  GPa이었다. 시료는 DR을 다양하게 변화시켜 얻은 섬유로 하였고, 정확한 값을 얻기 위해 각 시료당 적어도 10회 이상씩 실험하여 최저값과 최대값을 버리고 나머지를 평균하였다.

## 결과 및 토론

**넓은 각 X-선 회절도.** 순수한 점토(pristine clay)인  $\text{Na}^+$ -Mica와 순수한 점토를 이온 교환 반응을 통해 유기화시킨 유기화 점토  $\text{C}_{12}\text{PPh}$ -Mica와  $\text{C}_{16}\text{BIMD}$ -Mica, 그리고 순수한 PET와 다양한 유기화 점토 농도에 따라 얻어진 복합재료들의 X-선 회절도를 Figure 1에 나타내었다. 순수한 점토인  $\text{Na}^+$ -Mica의 특성 피크는  $d=9.57$  Å ( $2\theta=10.76^\circ$ )에서 보이지만 점토를 유기화 처리한  $\text{C}_{12}\text{PPh}$ -Mica는  $d=27.63$  Å ( $2\theta=3.68^\circ$ )과  $d=17.71$  Å ( $2\theta=5.74^\circ$ )에서 특성 피크를 보였고, 또 다른 유기화 점토인  $\text{C}_{16}\text{BIMD}$ -Mica는  $d=32.44$  Å ( $2\theta=2.72^\circ$ )과  $d=16.17$  Å ( $2\theta=5.46^\circ$ )에서 특성 피크를 보였다. 이 결과로 볼 때 점토를 유기화 처리함으로써 점

토의 층간 간격이 증가하고  $2\theta$  값이 낮은 쪽으로 이동한다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 점토가 이온 교환 반응을 통해 유기 화합물로 개질되었을 때, 그 유기 화합물은 고분자와의 상용성을 증가시킬 뿐만 아니라 순수한 점토의 층간(interlayer) 거리를 상당히 벌려주어 고분자의 삽입이 더 쉽게 이루어지도록 한다. 따라서 합성된 두 종류의 유기화 점토는 단량체를 이용한 *in-situ* 중합에 매우 좋은 유기화 점토임을 알았고,<sup>15-17</sup> 알킬 사슬의 길이가 더 긴  $\text{C}_{16}\text{BIMD}$ -Mica가  $\text{C}_{12}\text{PPh}$ -Mica 보다 층간 거리가 더욱 벌어진 것으로 보아 고분자에 대한 분산이 더 좋을 것이라 예상하였다.

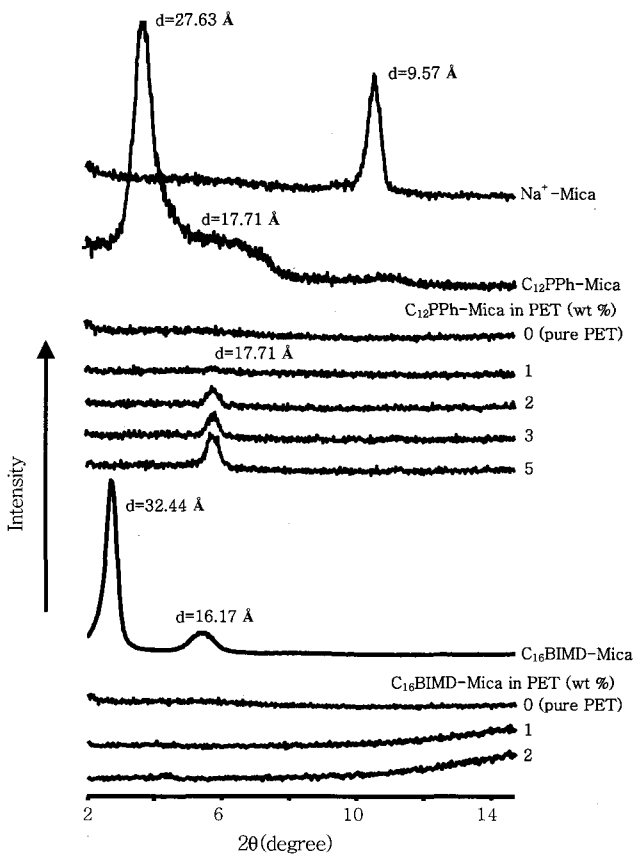
0~5 wt%의 다양한 유기화 점토 함량으로 만들어진  $\text{C}_{12}\text{PPh}$ -Mica/PET hybrids의 XRD 결과를 살펴보면,  $\text{C}_{12}\text{PPh}$ -Mica가 1 wt% 첨가되었을 때,  $d=17.71$  Å ( $2\theta=5.74^\circ$ )의 약한 피크를 보였고, 1에서 5 wt%로 유기화 점토 함량이 증가함에 따라 이 회절 피크의 세기가 점점 증가하였다. 하지만 피크의 위치는 변하지 않았다. 이것으로 점토의 함량이 적을수록 분산은 더 잘되며 반대로 점토의 함량이 많아질수록 뭉침 현상이 생김을 알 수 있었다. 또한 유기화 점토가 분산됨에 따라 새로운 결정 구조가 생성되었음을 알 수 있을 뿐 아니라 이 복합재료에서는 PET 매트릭스에 층상 구조를 가진 유기화 점토의 완벽한 박리가 일어나지 않았음도 확인할 수 있었다. 복합체에서  $d=27.63$  Å ( $2\theta=3.68^\circ$ )의 피크가 보이지 않는 것은 고분자 사슬이 유기화 점토 층간에 삽입됨으로써 팽윤되어  $2\theta$ 가  $2^\circ$ 보다 낮은 곳에서 회절 피크를 가지기 때문이다.

반면  $\text{C}_{16}\text{BIMD}$ -Mica/PET 복합체에서는 유기화 점토  $\text{C}_{16}\text{BIMD}$ -Mica를 첨가하였을 때,  $d=32.44$  Å ( $2\theta=2.72^\circ$ )과  $d=16.17$  Å ( $2\theta=5.46^\circ$ )에서 보였던 특성 피크가 사라졌으며 유기화 점토의 함량이 0에서 2 wt%로 증가함에도 아무런 결정 피크가 나타나지 않았다. 이 결과로  $\text{C}_{16}\text{BIMD}$ -Mica 경우에는 PET 매트릭스에 분산이 잘 이루어져서 박리(exfoliation) 되었다는 것을 알 수 있었고,<sup>18</sup> 앞서 예상했던 것처럼  $\text{C}_{16}\text{BIMD}$ -Mica가 더 긴 알킬 사슬을 가짐으로써  $\text{C}_{12}\text{PPh}$ -Mica 보다 더욱 많이 벌어진 층간 간격이 고분자에 대한 분산을 더욱 용이하게 했음을 확인할 수 있었다.

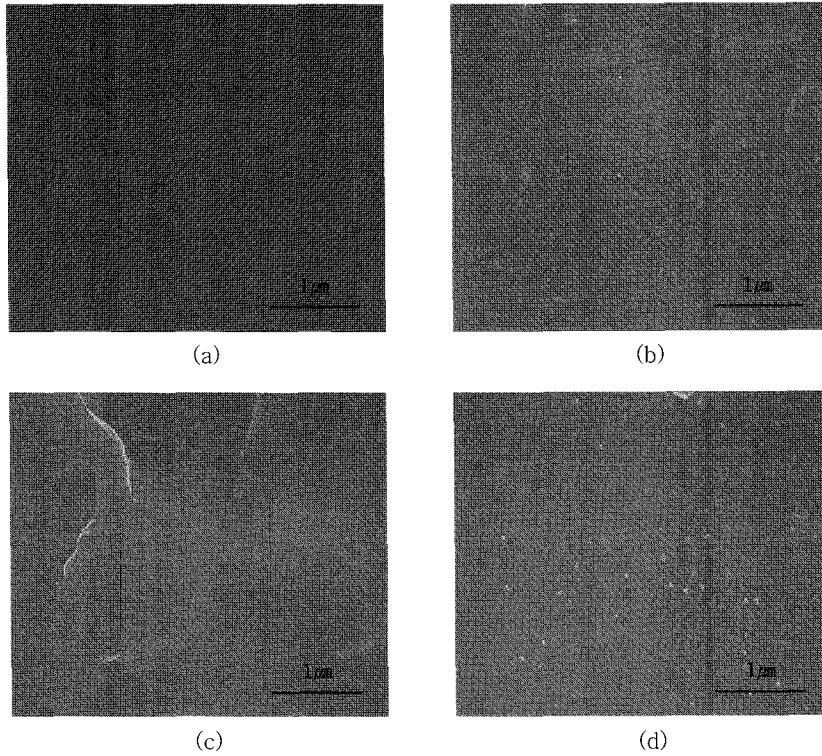
결론적으로,  $\text{C}_{12}\text{PPh}$ -Mica/PET hybrids의 경우는 유기화 점토가 고분자 매트릭스에 삽입되었고  $\text{C}_{16}\text{BIMD}$ -Mica/PET hybrids의 경우는 유기화 점토가 고분자 매트릭스에 균일하게 분산되고 박리되었음을 알 수 있었다. 하지만, 이것은 일차적인 결과일 뿐이며 다음 장에 거론될 전자현미경(SEM과 TEM) 분석에서 다시 확인해야 할 필요가 있다.

**모폴로지.** X-선 회절도(XRD)는 유기화 점토의 분산 형태를 대강 관찰할 수 있고, 분산된 나노복합재료들의 층간 거리인  $d$  값을 측정하는 유용한 장치이지만, 점토가 분산된 정도를 직접 알아내는 것에는 한계가 있다. 그러나 전자현미경(SEM과 TEM)을 사용하면 삽입, 박리 혹은 점토 층들의 뭉침 정도를 직접 알 수 있고, X-선 회절도 결과를 상호 보완할 수 있는 장점이 있다. 특히, TEM 분석법은 X-선 회절도의 결과를 확인시킬 수 있을 뿐 아니라 점토의 실제 층간 거리나 점토가 나노 크기로 얼마나 잘 분산되었는지도 보여준다.<sup>18,19</sup>

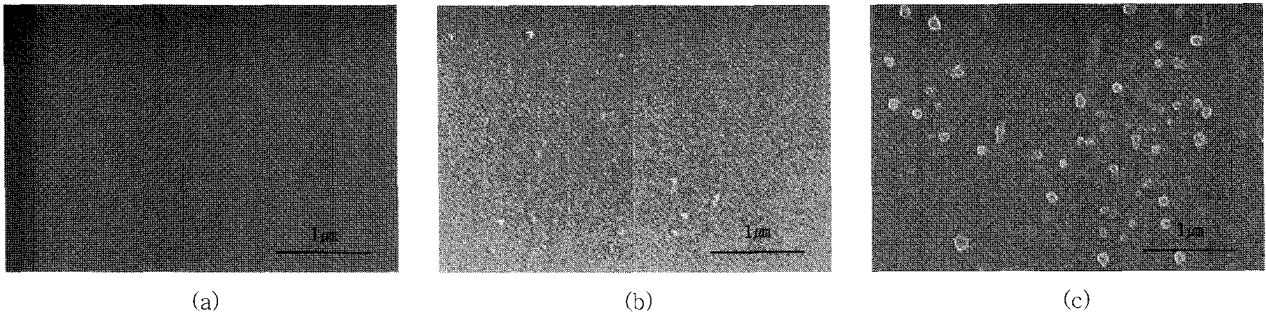
우선 유기화 점토인  $\text{C}_{12}\text{PPh}$ -Mica의 경우에는 5 wt%까지,  $\text{C}_{16}\text{BIMD}$ -Mica는 2 wt%까지 첨가하여 얻은 복합재료들을 방사하여 섬유상으로 얻은 다음, 시료를 분절하여 얻은 단면을 전자현



**Figure 1.** XRD patterns for clay, organoclays, and PET hybrid fibers with various organoclay contents.



**Figure 2.** SEM micrographs of (a) 0 wt% (pure PET), (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, and (d) 5 wt%  $C_{12}PPh$ -Mica in PET hybrid fibers.



**Figure 3.** SEM micrographs of (a) 0 wt% (pure PET), (b) 1 wt%, and (c) 2 wt%  $C_{16}BIMD$ -Mica in PET hybrid fibers.

미경(SEM)으로 각각 관찰하였다(Figures 2와 3). 우선 Figure 2에 보여진  $C_{12}PPh$ -Mica/PET 복합체의 SEM 사진에서는 유기화 점토 함량이 0~5 wt%로 변화함에 따라 매트릭스 고분자에 70~100 nm 크기로 잘 분산되었으며, 분산된 점토 입자들은 1~5 wt% 범위에서 점토 함량 증가에 따라 입자 갯수가 점차 증가함을 쉽게 관찰할 수 있었다. 또한  $C_{16}BIMD$ -Mica/PET 복합체의 경우에는  $C_{16}BIMD$ -Mica가 1 wt% 첨가된 복합재료(Figure 3(b))는  $C_{12}PPh$ -Mica의 결과와 비슷한 크기로 점토 분산이 이루어졌으나 2 wt% 첨가하였을 때(Figure 3(c))에는 점토의 뭉침 현상으로 인해 직경이 100~130 nm로 훨씬 큰 점토 입자들이 관찰되었다. 그러나 SEM을 이용한 이러한 결과는 분산된 점토가 매트릭스 고분자에 둘러싸여 있기 때문에 확실한 분산도나 점토의 정확한 크기를 알기가 힘들었다.

점토 층의 분산을 보다 확실히 알아보기 위해 투과전자현미경(TEM)

을 이용하였고, 이를 통한 층간 구조의 직접적 관찰로 점토의 분산을 보다 정량적으로 이해할 수 있었다. Figure 4에  $C_{12}PPh$ -Mica가 5 wt% 첨가되었을 때의 결과를 보였다. (a)에서 (c)로 갈수록 고배율로 확대하여 관찰하였는데, 검게 보이는 1 nm 두께의 선이 판상 구조의 점토 층을 나타내며, 검은 선 사이의 공간은 점토 층 사이의 빈 공간을 나타내는 것으로 유기화 처리에 의해 벌어진 층간 거리를 확인할 수 있다. 사진에서 보여지는 것처럼 PET 고분자 사슬은  $C_{12}PPh$ -Mica에 박리되지 못하고 삽입된 정도였으며, 일부 뭉친 유기화 점토 층들은 50 nm 이상의 두께임을 알 수 있었다. 이것은 앞서 XRD결과에서 확인한 유기화 점토의 뭉침과 일치하는 결과이다(Figure 1). 한편으로,  $C_{16}BIMD$ -Mica가 2 wt%가 첨가된 복합재료의 TEM 사진을 Figure 5에 보였다. 이것 역시 (a)에서 (c)로 갈수록 고배율로 확대하여 관찰한 것이며, 이 TEM 사진에서 일부 뭉쳐진 점토들이 발견되긴 하지만, PET가 점토 층에 비교적 균일하

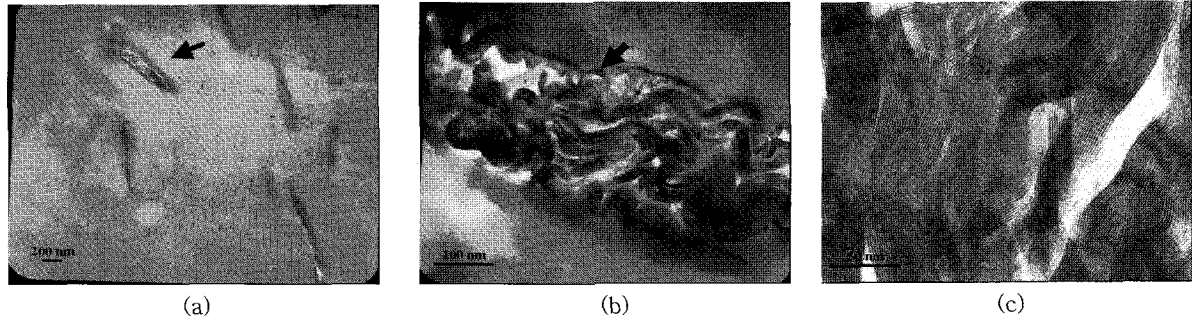


Figure 4. TEM micrographs of 5 wt% C<sub>12</sub>PPh-Mica in PET hybrid fibers increasing the magnification levels from (a) to (c).

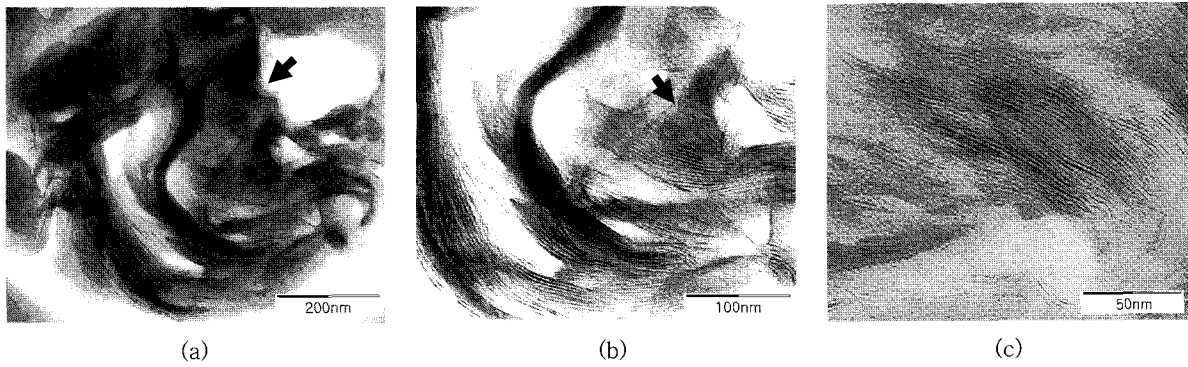


Figure 5. TEM micrographs of 2 wt% C<sub>16</sub>BIMD-Mica in PET hybrid fibers increasing the magnification levels from (a) to (c).

Table 1. Thermal Properties of PET Hybrid Fibers

Organoclay wt%	C <sub>12</sub> PPh-Mica					C <sub>16</sub> BIMD-Mica				
	I.V. <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>D</sub> <sup>i</sup> (°C)	w <sub>R</sub> <sup>600c</sup> (%)	I.V.	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>D</sub> <sup>i</sup> (°C)	w <sub>R</sub> <sup>600</sup> (%)
0(pure PET)	1.02	71	245	370	1	1.02	71	245	370	1
0.5						0.94	79	248	394	18
1.0	0.86	71	246	383	17	0.91	81	251	394	18
2.0	0.98	75	245	385	18	0.90	76	241	397	20
3.0	0.97	75	246	387	19					
5.0	0.94	67	227	389	22					

<sup>a</sup>Inherent viscosities were measured at 30 °C by using 0.1 g/dL solutions in a phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (w/w=50/50) mixture. <sup>b</sup>Initial weight-loss onset temperature. <sup>c</sup>Weight percent of residue at 600 °C.

계 분산되고 박리되었으며, C<sub>12</sub>PPh-Mica를 첨가했을 때에는 다르게 박리(exfoliation)와 삽입(intercalation)이 동시에 존재함을 보여주었다. C<sub>16</sub>BIMD-Mica/PET 복합체의 경우, 앞서 확인한 XRD의 결과로 유기화 점토의 특성 피크가 사라짐에 따른 완벽한 박리 상태를 기대하였지만, TEM 사진의 결과로부터 점토의 일부가 뭉쳐 있는 것으로 보아 완전히 박리되지 않았음을 확인하였다. 이처럼 XRD와 TEM이 서로 모순된 결과를 보여주는 여러 편의 연구 결과가 발표되었는데,<sup>20-22</sup> 이는 이미 설명한 바와 같이 TEM은 직접적인 시각화를 통해 복합재료 내의 점토 배향이나 분산을 확인함으로써 나노 구조의 정량적인 이해를 제공하는 반면에 XRD는 단지 회절되는 형태만을 보여줌으로써 주기적인 유기 구조를 잃게 되는 박리 상태인 복합재료의 구조에 관한 명확한 정보는 제공하지 못하기 때문이다.

**열적 성질.** Table 1에 서로 다른 두 종류의 유기화 점토를 사용한 PET 복합재료의 열적 성질에 관한 DSC와 TGA 결과를 나타내었다. 먼저 점토를 첨가한 전·후의 유리전이온도(T<sub>g</sub>) 결과를 비교해 보면, C<sub>12</sub>PPh-Mica의 경우 점토 함량을 0에서 3 wt%로 증가시키기에 따라 71에서 75 °C로 4 °C 증가하였고, 5 wt% 첨가하였을 때는 75에서 67 °C로 오히려 감소함을 보였다. 반면 C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 경우에는 단지 1 wt% 소량 첨가에도 T<sub>g</sub>가 71에서 81 °C로 10 °C나 증가하였고, 2 wt% 첨가하였을 때 C<sub>12</sub>PPh-Mica와 마찬가지로 T<sub>g</sub>가 감소하였다. 이들 복합재료에서 유기화 점토 농도의 증가에 따라 T<sub>g</sub>가 증가하는 것은 가교화 밀도(cross-linking density)의 증가와 함께 인접한 점토 층들에 의해 고분자 사슬의 세그멘탈 운동(segmental motion)이 제한됨으로써 초래된 결과이다. 그러나 이와는 반대로 T<sub>g</sub>가 감소하는 것은 고분자 매트릭스

에 임계 농도 이상의 유기화 점토가 첨가됨에 따라 발생하는 점토의 뭉침 현상에 따른 결과로 보여진다. 이와 유사한 연구 결과는 이미 논문에 발표된 바 있다.<sup>23,24</sup>

순수한 PET의 용융전이온도( $T_m$ )를 나타내는 흡열 피크는 245 °C에서 나타났으며,  $C_{12}$ PPh-Mica/PET 복합체에서  $T_m$ 은  $C_{12}$ PPh-Mica가 3 wt% 까지 첨가되었음에도 245~246 °C 범위에서 거의 일정함을 보였다. 그러나 5 wt%를 첨가하였을 때 오히려 227 °C로 감소하였다. 또한  $C_{16}$ BIMD-Mica/PET 복합체에서는 유기화 점토 함량을 0에서 1 wt%로 증가시키기에 따라  $T_m$ 은 245에서 251 °C로 6 °C 증가하였지만 2 wt%일 때는 241 °C로 감소하였다. 이 결과로부터,  $C_{12}$ PPh-Mica의 경우는 점토가 고분자의 결정 거동에 영향을 미치지 않았을 뿐 아니라 열 절연 효과(heat insulation effect)도 없었지만,  $C_{16}$ BIMD-Mica의 경우에는 점토와 고분자 사슬 간의 상호작용만큼의 충분한 열 절연 효과로  $T_m$ 의 증가를 가져왔다고 할 수 있다. 또한 임계 농도 이상의 유기화 점토 첨가는 점토 입자들의 뭉침 현상을 유도하며 이로 인한 점토 층들의 불충분한 분산으로 고분자 매트릭스에 대한 점토 층의 열 절연 효과를 감소시킨다고 할 수 있다. PET 매트릭스에서 유기화 점토의 뭉침은 XRD와 전자현미경(SEM과 TEM)을 통해 이미 확인한 바 있다.

서로 다른 두 종류의 유기화 점토를 사용한 PET 복합재료의 초기 열분해 온도( $T_D^i$ )는 둘 다 유기화 점토 함량 증가에 따라 꾸준히 증가하였으며,  $C_{16}$ BIMD-Mica의 경우 겨우 2 wt% 를 넣었음에도  $C_{12}$ PPh-Mica를 5 wt% 넣었을 때 보다 훨씬 높은 온도에서 분해가 일어났다. 이처럼 점토 첨가에 따른 복합재료의 열 안정성 증가

는 고분자 매트릭스에 나노 크기로 분산되어 있는 점토 층이 열의 이동 경로를 차단할 뿐 아니라 높은 온도에서 가열 시 발생하는 고분자 성분의 휘발을 억제하기 때문으로 설명할 수 있다.<sup>23,25</sup> 또한  $C_{16}$ BIMD-Mica가  $C_{12}$ PPh-Mica의 경우보다 소량의 점토 만으로도 열 안정성이 더 크게 증가한 것은 점토 입자와 매트릭스 고분자 간의 강한 인력뿐 아니라 유기화 점토층의 유기물질이 가진 높은 열 안정성에 기인한다. 일반적으로 유기 재료에 무기 물질을 도입하였을 때, 무기 물질의 높은 열 안정성으로 인해 복합재료의 전체적인 열 안정성이 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>26-29</sup> 600 °C에서의 잔여물 중량 또한 점토 함량 증가에 따라  $C_{12}$ PPh-Mica와  $C_{16}$ BIMD-Mica의 경우 모두 각각 1~22%, 1~20%로 증가하였다. 이런 타르(char) 형성의 결과는 원래 점토가 가지고 있는 높은 열 저항성(heat resistance)에 기인한다.<sup>13,30</sup> Figures 6과 7에 순수한 점토, 유기화 점토 및 PET 복합체들의 TGA 그림을 보였다.

결론적으로, 유기화 점토의 분산 정도에 따른 결과에 의하면  $C_{12}$ PPh-Mica 보다는  $C_{16}$ BIMD-Mica가 열적 성질에 보다 더 효과적임을 알았고,  $T_g$ 와  $T_m$ 에 대한 경향과는 다르게  $T_D^i$ 는 점토가 가진 열 안정성에 기인하여 점토 함량 증가에 따라 꾸준히 증가하였다.

**기계적 성질.** 순수한 PET와 PET 복합재료의 인장 강도와 인장 탄성률을 알아보기 위해 모세관 레오메타를 이용해 섬유를 얻었다. 방사를 통해 얻어진 순수한 PET와 PET 복합재료의 인장 기계적

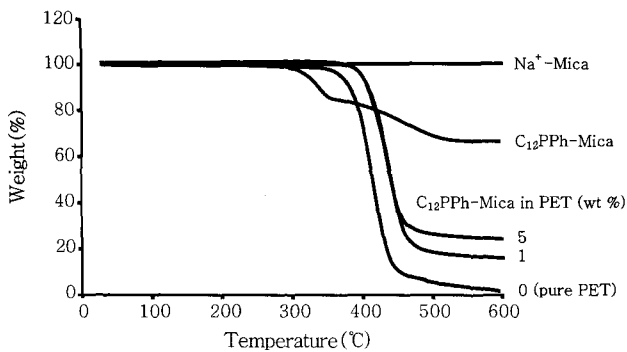


Figure 6. TGA thermograms of  $Na^+$ -Mica,  $C_{12}$ PPh-Mica, and PET hybrid fibers with various  $C_{12}$ PPh-Mica contents.

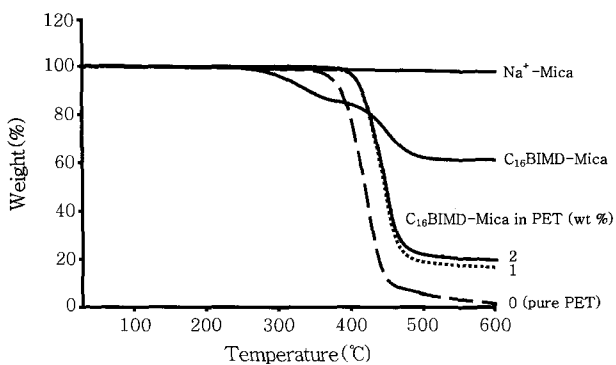


Figure 7. TGA thermograms of  $Na^+$ -Mica,  $C_{16}$ BIMD-Mica, and PET hybrid fibers with various  $C_{16}$ BIMD-Mica contents.

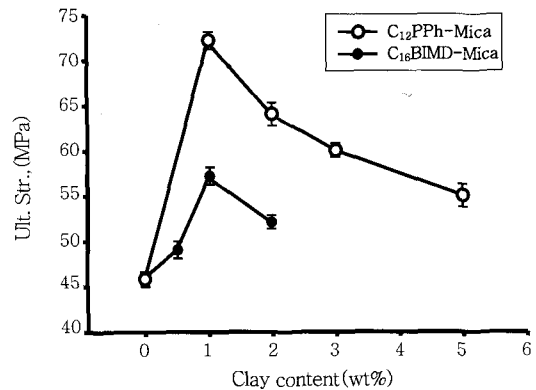


Figure 8. Effect of organoclay content on the ultimate tensile strength of the PET hybrid fibers.

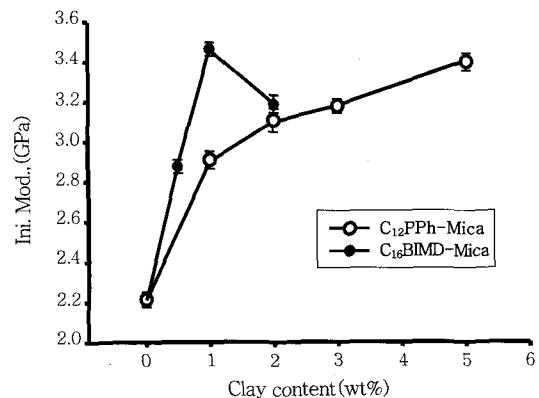


Figure 9. Effect of organoclay content on the initial tensile modulus of the PET hybrid fibers.

Table 2. Tensile Properties of PET Hybrid Fibers

Organoclay wt%	DR <sup>a</sup>	C <sub>12</sub> PPh-Mica			C <sub>16</sub> BIMD-Mica		
		Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod. (GPa)	E.B. <sup>b</sup> (%)	Ult. Str. (MPa)	Ini. Mod. (GPa)	E.B. (%)
0(pure PET)	1	46	2.21	3	46	2.21	3
	3	47	2.24	3	47	2.24	3
	10	51	2.28	3	51	2.28	3
	16	51	2.39	2	51	2.39	2
0.5	1				49	2.88	2
	3				51	2.87	2
	10				49	2.85	2
	16				51	2.90	3
1.0	1	72	2.90	2	57	3.46	2
	3	72	2.88	3	56	3.45	2
	10	71	2.83	3	57	3.41	2
	16	71	2.85	3	57	3.43	2
2.0	1	64	3.10	2	52	3.19	2
	3	62	3.11	3	50	3.21	3
	10	63	3.13	3	51	3.20	2
	16	64	3.09	3	52	3.21	2
3.0	1	60	3.18	2			
	3	57	3.22	3			
	10	58	3.20	3			
	16	62	3.23	3			
5.0	1	55	3.40	3			
	3	56	3.39	2			
	10	56	3.37	2			
	16	57	3.38	2			

<sup>a</sup> Draw ratio. <sup>b</sup> Elongation percent at break.

성질(tensile mechanical property)은 Table 2에 나타내었고, 아울러 Figures 8과 9에 유기화 점토 농도에 따른 최대 인장 강도와 초기 인장 탄성률에 대해 각각 비교하여 보였다. 연신비가 1일 때, C<sub>12</sub>PPh-Mica/PET 복합체들의 최대 인장 강도는 C<sub>12</sub>PPh-Mica를 1 wt% 첨가했을 때 인장 강도가 72 MPa로 순수한 PET(46 MPa)보다 약 60% 높은 값을 보였지만, 5 wt%에 도달했을 때 인장 강도는 55 MPa로 감소하였다. 즉, 점토를 첨가함에 따라 임계 농도까지는 증가하였으나, 그 이상에서는 감소하였다. 최대 인장 강도에서의 이러한 감소는 주로 임계 농도 이상의 유기화 점토 첨가에 따라 발생하는 점토 입자의 뭉침 현상으로 설명할 수 있다. 그러나 이와는 반대로, 초기 인장 탄성률은 유기화 점토 함량 증가에 따라 2.21에서 3.40 GPa로 꾸준히 증가했다. 이와 같은 탄성률의 증가는 점토 자체가 가지는 강인함과 큰 값의 종횡 비(aspect ratio)를 가지는 점토의 일정한 배향 성으로 설명할 수 있으며, 또한 고분자의 배향된 주 사슬이 점토 사이에 삽입된 경우에 사슬의 운동성이 제한됨으로 인해 더욱 늘어나기 어려워져서 탄성률 증가에 도움을 줄 수 있게 된다. 이러한 경향은 다른 연구자에게서도 보고된 결과이다.<sup>31,32</sup> C<sub>16</sub>BIMD-Mica/PET 복합체의 경우에는 최대 인장 강도와 초기 인장 탄성률 모두 1 wt%에서 각각 57 MPa, 3.46 GPa로 최대값을 가졌다. 이 또한 앞서 설명한 바와 같이 큰 종횡 비를 가진 점토층의 배향성과 강직성으로 인해 점토를 첨가함으로써 인장 성질이

향상되지만 임계 농도 이상에서는 점토의 뭉침 현상으로 인해 발생하는 점토와 고분자 매트릭스 간의 부족한 계면 접착력이 복합재료의 인장 성질을 감소시키는 것으로 보여진다. 또한 두 종류의 유기화 점토를 같은 양(1 wt%)으로 사용하였을 때, 최대 인장 강도는 C<sub>12</sub>PPh-Mica가 72 MPa로 C<sub>16</sub>BIMD-Mica(57 MPa)보다 더 높은 값을 가졌으며, 반대로 초기 인장 탄성률의 경우에는 C<sub>16</sub>BIMD-Mica가 3.46 GPa로 C<sub>12</sub>PPh-Mica(2.90 GPa)보다 더 높은 값을 가졌다. 이 결과로 점토 표면을 어떤 유기화합물로 치환하느냐에 따라 인장 성질에서 상당한 차이를 가져온다는 것을 알 수 있었다. PET 복합재료의 파단 신도는 두 가지 경우 모두에서 유기화 점토 함량 증가와는 상관없이 2~3% 범위 안에서 거의 일정한 값을 가졌다.

지금까지 살펴본 결과들로부터 점토 표면에 치환된 유기화합물의 길이가 길수록 점토 층간 거리를 벌여주는데 더 효과적이며, 이 유기화합물의 구조에 따른 고분자 사슬과의 상용성, 즉 상호작용 정도에 따라 복합재료를 제조하였을 때 최대 효과를 가져오는 유기화 점토의 임계 농도가 상이하며, 구조적 차이가 열적, 기계적 성질에서 상당히 다른 효과를 가져온다는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 유기화 점토의 농도 변화뿐 아니라 각각의 농도에서 연신 비에 따른 인장 성질도 측정하였다(Table 2). 유연하고 coil-like한 성질로 대표되는 열가소성 고분자에서는 일반적으로 연

신 비의 증가에 따라 기계적 인장 성질이 증가하는 것으로 알려져 있지만, 본 연구에서는 이러한 경향을 따르지 않았다. 즉, 연신 비 변화에 따른 기계적 성질의 결과는 거의 변하지 않고 일정한 값을 보여주었다. 이 결과는 방사하는 동안에 생기는 잡아당김(stretching)의 효과가 고분자 매트릭스의 신장(extension) 향상에 효과적이지 못함을 의미한다.

## 결 론

두 종류의 내열성이 우수한 유기화 점토 C<sub>12</sub>PPh-Mica와 C<sub>16</sub>BIMD-Mica를 합성하였고, 유기화 점토의 함량과 연신 비에 따라 얻어진 PET 복합체들의 열적, 기계적 성질 및 모폴로지 등을 측정 후 그 값들을 각각 비교하였다. 유기화 점토의 양을 서서히 증가 시킴에 따라 PET 복합체들의 열 안정성은 증가하였다. 첨가된 유기화 점토의 상당 부분은 나노 크기로 분산되었지만 일부 뭉쳐져 있음을 XRD와 TEM으로 확인하였다. 기계적 성질에서 최종 인장 강도와 초기 인장 탄성률의 경우 점토 표면에 개질된 유기화합물에 따라 다른 결과를 가져왔으며, 임계 농도 이상의 점토 첨가는 점토 뭉침 현상으로 인해 오히려 인장 강도의 감소를 가져온다는 것을 알았다. 하지만, 다양한 연신비를 1~16으로 변화했을 때의 기계적 성질의 변화는 거의 보이지 않았다. 본 연구를 통해 소량의 유기화 점토의 분산 만으로도 PET 복합체의 열적, 기계적 성질을 증가시키는데 매우 효과적임을 알 수 있었고, PET에 대한 분산에 있어 C<sub>12</sub>PPh-Mica 보다 C<sub>16</sub>BIMD-Mica가 더 효과적임을 알았다. 또한 유기화 부분의 차이가 상당히 다른 열적, 기계적 성질을 가져온다는 것을 알 수 있었다.

**감사의 글:** 본 연구는 지역혁신 인력양성사업(한국산업 기술재단)의 지원을 받았다.

## 참 고 문 헌

1. R. H. Vora, P. K. Pallathadka, S. H. Goh, T.-S. Chung, Y. X. Lim, and T. K. Bang, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 337 (2003).
2. C. S. Triantafillidis, P. C. LeBaron, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **14**, 4088 (2002).
3. M. Pramanik, S. K. Srivastava, B. K. Samantarray, and A. K. Bhowmick, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2065 (2002).
4. Y. Kim, W. H. Goh, T. Chang, C.-S. Ha, and M. Ree, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 39 (2004).
5. C.-M. Leu, Z.-W. Wu, and K.-H. Wei, *Chem. Mater.*, **14**, 3016 (2002).
6. J. H. Chang, D. K. Park, and K. J. Ihn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2294 (2002).
7. H.-L. Tyan, C.-M. Leu, and K.-H. Wei, *Chem. Mater.*, **13**, 222 (2001).
8. H.-L. Tyan, C.-Y. Wu, and K.-H. Wei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1742 (2001).
9. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
10. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).
11. A. C. Balazs, C. Singh, and E. Zhulina, *Macromolecules*, **31**, 8370 (1998).
12. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2000.
13. J.-H. Chang, S. J. Kim, and S. Im, *Polymer*, **45**, 5171 (2004).
14. M.-H. Jung, J.-H. Chang, and J.-C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, in press (2007).
15. J.-H. Chang and Y. U. An, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **40**, 670 (2002).
16. S. H. Hsiao, G. S. Liou, and L. M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
17. Y. Ke, J. Lu, X. Yi, J. Zhao, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 808 (2000).
18. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 808 (2003).
19. 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).
20. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
21. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
22. X. Li, T. Kang, W.-J. Jo, J.-K. Lee, and C.-S. Ha, *Macromol. Rapid. Commun.*, **22**, 1306 (2001).
23. J.-H. Chang, B. S. Seo, and D. H. Hwang, *Polymer*, **43**, 2969 (2002).
24. H. Xu, S.-W. Kuo, J.-S. Lee, and F.-C. Chang, *Macromolecules*, **35**, 8788 (2002).
25. T. D. Fomes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
26. Z. Wang, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2200 (1996).
27. A. Akelah and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589 (1996).
28. A. Okada and A. Usuki, *Mater. Sci. Eng.*, **C3**, 109 (1995).
29. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1755 (1993).
30. J.-H. Chang, Y. U. An, S. J. Kim, and S. Im, *Polymer*, **44**, 5655 (2003).
31. L. Chen and S.-C. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3298 (2003).
32. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).