

PMMA/SMA/Clay 나노복합재료의 형태학 및 상용성

이민호 · 민병훈 · 김정호[†]

수원대학교 화학공학과
(2009년 10월 27일 접수, 2010년 3월 10일 채택)

Morphology and Miscibility of PMMA/SMA/Clay Nanocomposites

Min Ho Lee, Byong Hun Min, and Jeong Ho Kim[†]

Department of Chemical Engineering, University of Suwon, Gyeonggi-do 445-743, Korea
(Received October 27, 2009; Accepted March 10, 2010)

본 연구에서는 PMMA와 SMA의 블렌드에 몬모릴로나이트(PM) 또는 유기화제로 개질된 clay (Cloisite 25A 또는 15A)를 첨가하여 PMMA/SMA/clay 나노복합재료를 제조하였다. 이 나노복합재료에서 clay가 블렌드의 상용성에 주는 영향에 대해 SMA 중의 MA의 함량을 변화시키며 연구하였다. 나노복합재료 제조 시 용매로는 MEK와 chloroform을 이용하여 용매가 주는 영향에 대해서도 조사하였다. DSC 측정을 이용하여 유리전이온도와 유리전이온도의 폭을 분석한 결과 clay의 첨가로 인해 PMMA/SMA 블렌드의 상용성이 향상되는 것을 확인하였으며 특히 15A가 가장 상용성 증진에 효과적인 것으로 나타났다. 이 결과는 MA의 함량을 7, 14, 32, 43%로 변화시킨 모든 SMA의 경우에 대해 동일하였다. XRD와 TEM을 이용하여 고분자 내에서의 clay의 분산 상태를 관찰하였는데 역시 15A를 포함하는 나노복합재료에서 clay가 가장 효과적으로 분산되어 있음을 확인하였다.

Nanocomposites of blends of polymethyl methacrylate (PMMA) and poly (styrene-co-maleic anhydride) (SMA) containing natural and organically modified montmorillonite clays (Cloisite[®]25A and Cloisite[®]15A) were prepared by solution mixing. Effect of clay on the miscibility, morphology and thermal properties of nanocomposites was investigated. DSC results showed that the addition of clay improved the miscibility of PMMA/SMA blends. Specifically, clay 15A was observed to be most effective than other clays in all nanocomposites regardless of MA contents of SMAs tested. Dispersion of clays was investigated using XRD and TEM and the nanocomposites containing clay 15A again showed the best clay dispersion than the ones with other clays.

Keywords: nanocomposites, miscibility, TEM, DSC, PMMA/SMA blend

1. 서 론

최근 들어 나노복합재료(nanocomposite)의 여러 가지 우수한 물성이 보고되면서 고분자/clay 나노복합재료에서 clay의 silicate 층과 고분자의 계면 현상에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-5]. 나노복합재료는 1987년 나일론으로부터 시작하여 열가소성 및 열경화성 플라스틱에 광범위하게 적용되고 있다[6-8]. 이 고분자/clay 나노복합재료는 고분자에 clay를 미세하게 분산시켜 고분자의 열적, 기계적 물성, 가스 및 액체 차단성, 난연성 및 내마모성 등을 개선할 수 있는 여러 장점을 가지고 있어 구조재, 코팅재 등의 분야에서 매우 유망한 신소재로 기대되고 있다[9,10].

대표적으로 자연 상태에서 층상 구조의 점토 광물인 montmorillonite (MMT)는 강한 친수성을 띠고 있다. 나노복합재료로 만들어졌을 때 clay가 matrix 고분자에 nano scale로 균일하게 분산되어 우수한 물성을 나타내도록 clay의 표면을 유기적으로 개질한 organically-modified

layered silicate (OLS)에 관한 연구가 최근 많이 보고되고 있다. 분산상의 크기가 수 mm 또는 수백 μm 에 달하는 기존의 복합 재료에서는 얻기 힘들었던 물리적인 특성을 소량의 clay 첨가로 가능하게 한 고분자/clay 나노복합재료는 고성능 신소재로서 커다란 잠재력을 가지고 있다. 고분자/clay 나노복합재료는 clay의 분산 형태에 따라 완전히 분산된 박리형 나노복합재료, 층간에 고분자가 삽입된 삽입형 나노복합재료 및 micro scale의 입자로 존재하는 상분리형 나노복합재료로 나눌 수 있다[11,12].

고분자/clay 나노복합재료는 제조 조건과 고분자와 clay의 친화성에 따라 현저한 구조적인 차이가 생기게 된다. 즉, clay가 분산되지 못하고 뭉쳐 있으면 상분리구조가 되며, 단량체 또는 고분자가 clay의 층간층으로 확산되어 삽입이 이루어져 층간의 벌어진 정도가 2~3 nm 이면서 층들이 규칙적으로 배열되면 삽입형구조(intercalated structure)가 된다. 한편, clay의 규칙적인 층상 구조가 완전히 와해되어 층간 거리가 수십~수백 nm에 이르러 매우 임의적으로 고르게 분산되어 박리형구조(exfoliated structure)를 형성하기도 하는데, 이 세 종류의 구조 중에서 물리적인 특성 측면에서 선호되는 경우는 박리형구조이다[13,14].

[†] 교신저자(e-mail: jhkim@suwon.ac.kr)

나노복합재료의 제조 방법은 용융 상태의 고분자를 기계적으로 혼합하여 clay 층간에 고분자를 삽입시키는 용융삽입법, 유기 용매에 clay를 분산시키면서 고분자 사슬의 층간 침투를 유도하는 용액법, clay의 층간에 중합이 가능한 단량체를 삽입시킨 후 중합하여 clay의 박리를 유도하는 in-situ 중합법 등이 있다. 나노복합재료는 그 제조방법에 따라 물성이 달라질 수 있는 것으로 보고되고 있다[15,16].

일반적으로 고분자/clay 나노복합재료용 무기입자로는 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)가 많이 사용되고 있으며, 유기화제로 개질 할 경우는 실리케이트 층간거리 확대에 인하여 고분자 삽입을 용이하게 하기 위한 것이다. 예를 들어서 폴리이미드/clay 나노복합재료에서 알킬암모늄으로 치환된 MMT를 이용하여 clay 나노복합재료를 제조 할 경우는 삽입형 clay 나노복합재료가 제조되나, 디아민으로 MMT를 치환시켰을 경우에는 박리형 폴리이미드/clay 나노복합재료가 제조되어 기계적 성질과 열적 특성이 크게 향상 되는 연구가 보고된 바 있다[17].

단일 고분자에 clay를 첨가한 나노복합재료에 대한 연구는 많이 이루어졌으나 clay를 포함하는 고분자 블렌드에 대한 나노복합재료에 관한 연구는 많이 보고되지 않았다[18,19]. 나노복합재료의 여러 가지 물성과 연관 지어 볼 때 고분자 내에서의 clay의 분산 상태는 고분자와 clay의 상호작용(interaction) 거동과 관계가 있다. 고분자 블렌드의 나노복합재료는 단일 고분자의 나노복합재료보다 더 많은 계면을 가지고 있어 더 어렵고 흥미로운 연구라고 판단된다.

고분자블렌드 중에서 Polystyrene (PS)와 Polymethylmethacrylate (PMMA)의 블렌드는 상용성이 없는 것으로 알려져 있다. 상용성이 없는 PS/PMMA 블렌드의 상용성을 개선하기 위해 극성 monomer인 maleic anhydride (MA)를 PS에 공중합시킨 Styrene-co-maleic anhydride (SMA)를 이용한 블렌드로 PMMA/SMA 블렌드가 연구 되었다. 연구결과로 대략 7%부터 43%의 MA를 함유한 SMA가 PMMA와 상용성이 있다는 결과가 보고되었다[20].

이러한 상용성은 PMMA의 carbonyl group과 SMA의 phenyl group 사이에 interaction이 존재하여 PMMA/SMA 블렌드의 상용성을 증진시켜주는 것으로 알려져 있다[21]. 그러나 7%의 MA를 함유한 SMA7은 용액법으로 블렌드 제조 시에는 사용된 용매의 종류에 따라 상용성이 달라지는 것으로 나타나고 있다. 즉 용매로 methyl ethyl ketone (MEK)를 사용하여 블렌드 제조 시에는 상용성이 없는 것으로 관찰되고 chloroform으로 제조 시에는 상용성이 있는 것으로 관찰되는 것으로 보고되고 있다. 즉 SMA7을 포함하는 SMA7/PMMA 블렌드는 MA를 14, 25, 43%를 함유한 SMA/PMMA 블렌드에 비해 SMA의 PMMA와의 상용성이 상대적으로 약하다는 것을 보여주는 결과로 해석되고 있다. 이는 블렌드 제조시 용매를 사용하면 블렌드의 성분고분자들과 용매를 포함하는 3성분계가 되어 블렌드 성분 고분자간의 상호작용계수(interaction parameter)뿐만 아니라 고분자와 용매 사이의 상호작용계수도 영향을 주게 되어 용매의 종류에 따라 블렌드의 상용성이 영향을 받게 되기 때문이다. 이러한 현상은 $\Delta\chi$ 효과로 잘 알려져 있다[24-26]. 또한 나노복합재료를 용매를 이용하여 용액법으로 제조할 경우 clay와 용매의 상호작용계수에 따라 clay의 분산이 달라지므로 역시 용매의 종류에 따라 분산이 달라진다.

따라서 본 연구에서는 clay의 종류 및 용매의 종류가 PMMA와 SMA의 블렌드의 상용성에 주는 영향에 대해 연구하였다. 이를 위하여 자연상태 그대로의 몬모릴로나이트(PM) 또는 유기화제로 개질한 25A 및 15A를 chloroform 또는 MEK를 사용하여 용액법으로 PMMA/SMA/clay 나노복합재료를 제조하였다. 제조된 나노복합재료를 DSC, XRD

및 TEM을 사용하여 고분자간의 상용성, 고분자 내의 clay의 분산 상태 등을 확인하였다. 이를 통하여 clay가 PMMA/SMA 블렌드의 물성 및 상용성에 어떠한 영향을 주는가 알아보도록 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 PMMA는 LG 화학(IG-840, MI = 5.8)의 제품을 이용하였고, SMA는 Aldrich Chemical의 제품을 구입하여 사용하였다. SMA7, SMA14, SMA32, SMA43의 MA 함량은 중량 %로 7, 14, 32, 43%이었고 분자량(Mw)은 각각 224000, 200000, 7500, 5000이었다. 용매로 사용한 chloroform과 MEK는 삼진화학으로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다. Clay는 Southern Clay Product의 몬모릴로나이트로 이온교환능(cation exchange capacity, CEC)이 92.6 meq/100 g인 자연 그대로의 pristine montmorillonite (PM)과 개질을 통하여 극성을 조절한 Cloisite 25A (CEC : 95 meq/100 g)와 Cloisite 15A (CEC : 125 meq/100 g)를 사용하였다. Cloisite 25A와 15A는 dimethyl, hydrogenated tallow, 2-ethylhexyl quaternary ammonium ion과 dimethyl, dehydrogenated tallow quaternary ammonium ion으로 각각 개질된 clay이다. PM이 가장 큰 극성을 지니고, 15A가 가장 소수성이 큰 반면 25A는 두 clay의 중간 정도의 극성을 띠고 있었다[19].

2.2. 나노복합재료의 제조 방법

PMMA/SMA/clay 나노복합재료를 제조하기 위한 사전 과정으로 수분을 제거하기 위해서 PMMA, SMA7, SMA14, SMA32, SMA43을 80 °C에서 4 h 동안 열풍 건조하였고, clay는 PM, 25A 및 15A를 80 °C에서 4 h 동안 진공 건조하였다. PMMA/SMA의 조성은 50/50의 중량비를 기준으로 하였고 clay의 함량은 고분자중량의 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%가 되도록 칭량하여 첨가 실험하였다. 용액법으로 나노복합재료를 제조하기 위하여 용매로서 MEK 또는 chloroform를 사용하였고 여기에 진공 건조하여 수분이 제거된 clay를 첨가하고 4 h 동안 sonication 한 후 PMMA와 SMA를 첨가하여 교반기를 이용해 혼합하였다. 이렇게 제조된 고분자/clay 나노복합재료의 혼합 용액을 상온에서 72 h 건조한 후 105 °C의 진공 오븐에 넣고 다시 72 h 동안 건조시켜서 필름 형태로 시편을 제조하였다.

2.3. 분석 방법

제조된 PMMA/SMA/clay 나노복합재료는 시차 열량 분석기(Differential Scanning Calorimeter, TA Instrument DSC2010)를 이용하여 질소 기류 하에서 승온 속도 20 °C/min로 분석하여 유리 전이 온도의 변화를 확인하여 상용성을 측정하였다. 측정은 먼저 시편의 온도를 200 °C까지 올린 후 상온까지 급랭하고 온도를 재차 250 °C까지 올리면서 얻은 결과로 분석하였다. 온도가 상승하기 시작하는 onset을 유리전이온도로 취하였다.

Clay의 층간 거리의 변화를 확인하기 위해 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, D-8 Advance, Cu radiation $\lambda = 0.154$ nm)로 40 kV, 35 mA의 조건 하에서 분석하였다. 또한 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, LEO-912AB OMEGA, LEO)을 이용하여 clay의 분산과 고분자 성분들의 상분리 상태를 관찰하였다. TEM 시편은 embedding시약과 함께 캡슐 내에 넣고, 24 h 동안 60 °C에서 건조한 후 다이아몬드 나이프로 약 100 nm두께로 얇게 자른 후 120 KV의 조건에서 관찰하였다.

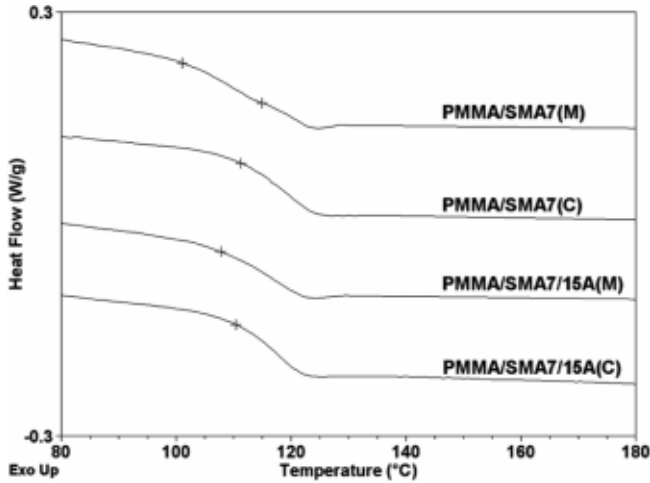


Figure 1. DSC thermograms of PMMA/SMA7/clay nanocomposites prepared by solution blending using MEK (M) and chloroform (C).

3. 결과 및 고찰

3.1. DSC 분석을 이용한 PMMA/SMA7/clay 나노복합재료의 열적 물성 및 상용성

MEK 또는 chloroform을 이용하여 용액법으로 제조된 나노복합재료의 상용성을 확인하기 위해 DSC를 이용하여 유리전이온도 T_g 를 측정하였다. PMMA/SMA7을 각각 MEK 또는 chloroform을 이용하여 제조한 경우와 여기에 clay 15A를 첨가한 나노복합재료의 DSC thermogram을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 MEK를 사용하여 PMMA/SMA7을 제조한 경우는 101 °C와 112 °C에서 두 개의 T_g 가 관찰되나 chloroform을 이용한 경우는 하나의 T_g 가 관찰되었다. 그러나 여기에 15A를 첨가한 경우는 MEK와 chloroform을 이용한 경우 모두 하나의 T_g 만 나타나서 15A가 상용성에 도움을 주는 것으로 생각되었다. 즉 MEK를 용매로 이용한 용액법으로 PMMA와 SMA7의 블렌드를 제조할 경우는 앞서서도 언급한 바와 같이 두 개의 고분자와 MEK 용매로 이루어진 3성분 계에서 용매의 각각의 고분자와의 친화성이 두 고분자간의 친화성보다 커서 고분자간의 상분리가 일어나게 된다. 그러나 15A가 첨가될 경우에는 15A가 포함된 4성분계가 되고 여기서 clay가 성분간의 상호작용 및 친화성의 균형에 변화를 일으켜서 PMMA와 SMA7 사이에 상용성이 유발되는 것으로 생각된다. 즉 결과적으로는 15A가 일종의 상용화제로 작용한 것으로 볼 수 있다.

MEK를 용매로 하고 PMMA 또는 SAN과 이들의 블렌드에 PM, 25A 및 15A를 첨가한 경우를 DSC로 분석한 T_g 결과를 Table 1에 나타내었다. 순수한 PMMA와 SMA7의 T_g 는 각각 101 °C와 117 °C로 관찰되었다. 여기에 clay를 무게 비로 5% 첨가한 경우 PMMA에서는 PM, 25A 또는 15A를 첨가 하였을 때 T_g 가 103 °C 또는 104 °C로 상승하는 것으로 나타나서 PMMA에서는 clay에 의해 T_g 가 상승하는 것을 확인하였다. 반면에 SMA7에 clay를 5% 첨가한 경우에는 PM과 25A를 첨가 시는 T_g 의 변화가 거의 없었고 15A를 첨가하였을 때는 오히려 113 °C로 감소하는 결과를 얻었다. 이는 15A의 경우 clay의 유기화제의 양이 많기 때문인 것으로 생각되는데 15A는 상대적으로 PM이나 25A보다는 SMA7에 영향을 주는 것으로 나타났다.

조성비가 50 : 50인 PMMA/SMA7의 블렌드를 MEK를 넣어서 제조한 경우는 101 °C와 112 °C의 두 온도에서 T_g 를 나타내어서 이 블렌드는 상용성이 없는 것으로 확인되었다. 이 블렌드에 PM 또는 25A를

Table 1. Glass Transition Temperature (T_g) of PMMA/SMA7/Clay Nanocomposites Prepared by Solution Blending Using MEK

| Samples (MEK) | | | | | T_g (°C) |
|---------------|------|----|-----|-----|------------|
| PMMA | SMA7 | PM | 25A | 15A | |
| 100 | - | - | - | - | 101 |
| 95 | - | 5 | - | - | 104 |
| 95 | - | - | 5 | - | 103 |
| 95 | - | - | - | 5 | 104 |
| - | 100 | - | - | - | 117 |
| - | 95 | 5 | - | - | 117 |
| - | 95 | - | 5 | - | 117 |
| - | 95 | - | - | 5 | 113 |
| 50 | 50 | - | - | - | 101,112 |
| 47.5 | 47.5 | 5 | - | - | 101,110 |
| 47.5 | 47.5 | - | 5 | - | 105,112 |
| 47.5 | 47.5 | - | - | 5 | 107 |

Table 2. Glass Transition Temperature (T_g) and ΔT_g of PMMA/SMA7/Clay Nanocomposites Prepared by Solution Blending Using Chloroform

| Samples (Chloroform) | | | | | T_g (°C) | ΔT_g (°C) |
|----------------------|------|----|-----|-----|------------|-------------------|
| PMMA | SMA7 | PM | 25A | 15A | | |
| 100 | - | - | - | - | 101 | 14.5 |
| 95 | - | 5 | - | - | 103 | 12.3 |
| 95 | - | - | 5 | - | 103 | 12.0 |
| 95 | - | - | - | 5 | 105 | 11.4 |
| - | 100 | - | - | - | 117 | 7.2 |
| - | 95 | 5 | - | - | 117 | 7.1 |
| - | 95 | - | 5 | - | 118 | 7.8 |
| - | 95 | - | - | 5 | 118 | 7.3 |
| 50 | 50 | - | - | - | 111 | 13.1 |
| 47.5 | 47.5 | 5 | - | - | 111 | 12.0 |
| 47.5 | 47.5 | - | 5 | - | 111 | 11.8 |
| 47.5 | 47.5 | - | - | 5 | 110 | 11.4 |

첨가하였을 경우에도 각각 101 °C, 110 °C와 105 °C, 112 °C로 두 개의 T_g 가 관찰되었다. 이에 반해 PMMA/SMA7 블렌드에 15A를 넣으면 두 개였던 T_g 가 107 °C로 하나가 되는 것이 확인되어 clay 15A가 첨가될 경우 이 15A가 상용성을 증진시키는 것으로 나타났다.

Chloroform으로 제조된 PMMA/SMA7는 T_g 가 111 °C로 하나로 나타나는 것으로 관찰되어 용매의 종류에 따라 PMMA/SMA7의 상용성이 다르게 나타나는 것을 확인하였다. 순수한 PMMA 또는 SMA7 및 이들의 블렌드에 clay를 5% 첨가하였을 때의 T_g 결과를 Table 2에 나타내었다. Chloroform으로 제조된 경우에도 역시 MEK 경우와 마찬가지로 PMMA에 clay가 첨가되었을 때 T_g 가 증가하는 경향을 보였고 15A 첨가 시 가장 큰 증가를 나타내었다. SMA7에 clay가 첨가된 경우는 역시 큰 변화가 없었다. 블렌드에 clay가 첨가된 경우에는 T_g 의 변화가 거의 관찰되지 않았다.

MEK 때와는 달리 chloroform으로 제조한 경우에는 clay를 넣어도 블렌드의 T_g 의 변화가 크지 않았으므로 clay의 영향을 다른 각도에서

Table 3. Glass Transition Temperature (T_g) of PMMA/SMA14/Clay Nanocomposites Prepared by Solution Blending Using MEK

| PMMA | Samples | | | | T_g ($^{\circ}\text{C}$) |
|------|---------|----|-----|-----|------------------------------|
| | SMA14 | PM | 25A | 15A | |
| 100 | - | - | - | - | 101 |
| - | 100 | - | - | - | 126 |
| 50 | 50 | - | - | - | 101,120 |
| 47.5 | 47.5 | 5 | - | - | 103,120 |
| 45 | 45 | 10 | - | - | 109 |
| 40 | 40 | 20 | - | - | 117 |
| 47.5 | 47.5 | - | 5 | - | 103,125 |
| 45 | 45 | - | 10 | - | 108 |
| 40 | 40 | - | 20 | - | 116 |
| 47.5 | 47.5 | - | - | 5 | 117 |
| 45 | 45 | - | - | 10 | 116 |
| 40 | 40 | - | - | 20 | 115 |

분석하기 위하여 유리전이온도의 시작점과 끝나는 점의 범위인 ΔT_g (onset point와 end point의 온도 차이)를 측정하여 보았다. 기존 연구에서 블렌드 성분 사이의 상용성이 높을수록 ΔT_g 의 크기가 작아지는 것이 알려져 있으므로 이를 분석하여 보았다[27].

그 결과를 역시 Table 2에 나타내었는데 PMMA의 경우 ΔT_g 는 14.5 $^{\circ}\text{C}$ 이었지만 PMMA에 clay를 첨가한 경우 ΔT_g 가 작아지고 특히 15A를 첨가하였을 경우 ΔT_g 가 11.4 $^{\circ}\text{C}$ 로 가장 작아지는 것으로 나타나서 clay가 영향을 주는 것이 확인되었다. 특히 블렌드의 경우를 clay를 넣지 않은 PMMA/SMA7 블렌드에서 ΔT_g 가 13.1 $^{\circ}\text{C}$ 이지만 15A를 첨가하였을 때 ΔT_g 가 11.4 $^{\circ}\text{C}$ 로 작아지는 것으로 관찰되었다. ΔT_g 가 작아진다는 것은 블렌드의 균일성이 향상된다는 것으로 해석될 수 있으므로 Chloroform으로 제조된 PMMA/SMA7/clay 나노복합재료에서 T_g 의 변화는 거의 없었지만 ΔT_g 가 작아지는 것으로 보아 clay가 상용성에 도움을 주는 것을 알 수 있었고 특히 15A 때 가장 축소 폭이 커서 MEK 때와 마찬가지로 15A가 가장 상용성 증진에 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

MEK를 이용한 용액법으로 MA의 함량이 다른 SMA14, SMA32, SMA43와 PMMA의 블렌드에 대한 clay의 효과를 알아보았고, 그에 대한 결과를 Table 3에서 Table 5에 나타내었다. Table 3에 결과를 나타낸 PMMA/SMA14 블렌드에서는 clay의 함량을 5%, 10%, 20%로 변화시키면서 실험을 하였다. Clay를 첨가하지 않은 PMMA/SMA14 블렌드에서는 SMA7을 이용한 경우와 마찬가지로 역시 MEK로 제조하였을 경우 101 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 두 개의 T_g 가 나타났다. 또한 clay로 PM 또는 25A를 5% 첨가하였을 경우에도 각각 103 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$ 와 103 $^{\circ}\text{C}$, 125 $^{\circ}\text{C}$ 로 두 개의 T_g 가 나타났다. 그러나 PM 또는 25A를 10% 이상 첨가하였을 경우에는 Table 3에 나타난 것처럼 하나의 T_g 가 나타난다. 특히 PM 또는 25A와는 다르게 15A의 경우는 5% 첨가만 하였을 경우에도 117 $^{\circ}\text{C}$ 로 하나의 T_g 가 나타나면서 상분리가 없어지는 것을 볼 수 있었다. 이로부터 SMA14를 이용한 블렌드에서도 다른 clay보다 15A가 상용성을 증진시키는 효과가 가장 크다는 것을 알 수 있었다.

Table 4에 결과를 나타낸 PMMA/SMA32 블렌드에서는 앞의 결과와 다르게 clay를 첨가하지 않아도 PMMA와 SMA32의 블렌드에서 하나의 T_g 가 104 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났다. 이는 SMA에서 MA의 함량이 높아

Table 4. Glass Transition Temperature (T_g) of PMMA/SMA32/Clay Nanocomposites Prepared by Solution Blending Using MEK

| PMMA | Samples | | | | T_g ($^{\circ}\text{C}$) |
|------|---------|----|-----|-----|------------------------------|
| | SMA32 | PM | 25A | 15A | |
| 100 | - | - | - | - | 101 |
| - | 100 | - | - | - | 127 |
| 50 | 50 | - | - | - | 104 |
| 47.5 | 47.5 | 5 | - | - | 109 |
| 47.5 | 47.5 | - | 5 | - | 106 |
| 47.5 | 47.5 | - | - | 5 | 112 |

Table 5. Glass Transition Temperature (T_g) of PMMA/SMA43/Clay Nanocomposites Prepared by Solution Blending Using MEK

| PMMA | Samples | | | | T_g ($^{\circ}\text{C}$) |
|------|---------|----|-----|-----|------------------------------|
| | SMA43 | PM | 25A | 15A | |
| 100 | - | - | - | - | 101 |
| - | 100 | - | - | - | 153 |
| 50 | 50 | - | - | - | 111 |
| 47.5 | 47.5 | 5 | - | - | 122 |
| 47.5 | 47.5 | - | 5 | - | 128 |
| 47.5 | 47.5 | - | - | 5 | 130 |

질수록 PMMA와의 상용성이 높아진다는 기존 문헌의 보고와 일치하는 결과이다. 따라서 상용성이 충분히 높으므로 용매인 MEK의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. Clay를 첨가 하였을 경우에도 하나의 T_g 가 나타나는데 clay를 첨가함에 따라 T_g 가 증가하는 것으로 관찰되었다. 특히 PM이나 25A보다 15A를 첨가하였을 시 T_g 가 104 $^{\circ}\text{C}$ 에서 112 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가하여 T_g 의 증가가 8 $^{\circ}\text{C}$ 로 가장 크게 나타났다. 역시 15A가 상용성에 가장 효과적인 것을 알 수 있었다.

Table 5에 보인 PMMA/SMA43 블렌드에서도 PMMA/SMA32 블렌드의 경우와 매우 유사한 경향을 나타내는 것으로 관찰되었다. 즉 clay의 첨가가 없는 블렌드에서도 111 $^{\circ}\text{C}$ 로 하나의 T_g 가 나타났고 clay의 첨가에 따라 T_g 가 증가하였다. PM 또는 25A T_g 가 11 $^{\circ}\text{C}$ 및 17 $^{\circ}\text{C}$ 증가하였고 15A를 첨가 하였을 때 T_g 가 가장 크게 19 $^{\circ}\text{C}$ 증가하는 것을 확인하였다.

전반적으로 PMMA/SMA 블렌드에서 SMA의 MA 함량과 관계없이 clay의 첨가에 의해 상용성이 증진되어 T_g 가 증가하였으며 특히 15A가 가장 효과적인 것을 알 수 있었다.

3.2. XRD 분석

몬모릴로나이트 층간에 폴리머를 삽입하는 용액법을 이용하여 폴리머 나노복합재료의 몬모릴로나이트의 층간거리를 확인하기 위해 chloroform을 이용하여 PMMA와 SMA7에 25A 또는 15A를 5 wt% 첨가한 경우의 X-ray 회절 패턴 분석 결과를 Figure 2의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. PM의 고유 피크는 1.17 nm이나 PMMA에 PM을 첨가하였을 때는 1.37 nm로 층간거리가 약간 증가한 것으로 나타나며 SMA7을 첨가하였을 때는 피크가 보이지 않는 것을 알 수 있다. 25A의 경우는 고유 피크가 0.90 nm에서 관찰되는데 PMMA/SMA7의 블렌드에 25A를 첨가하였을 때는 3.07 nm로 층간거리가 증가된 것을 볼 수 있었다. 15A의 고유 피크는 3.45 nm이나 PMMA/SMA7 블렌드

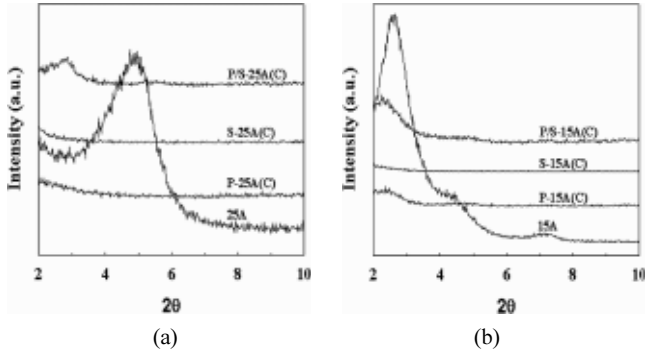


Figure 2. X-ray diffraction patterns of PMMA/SMA7/clay nanocomposites prepared by solution blending using chloroform.

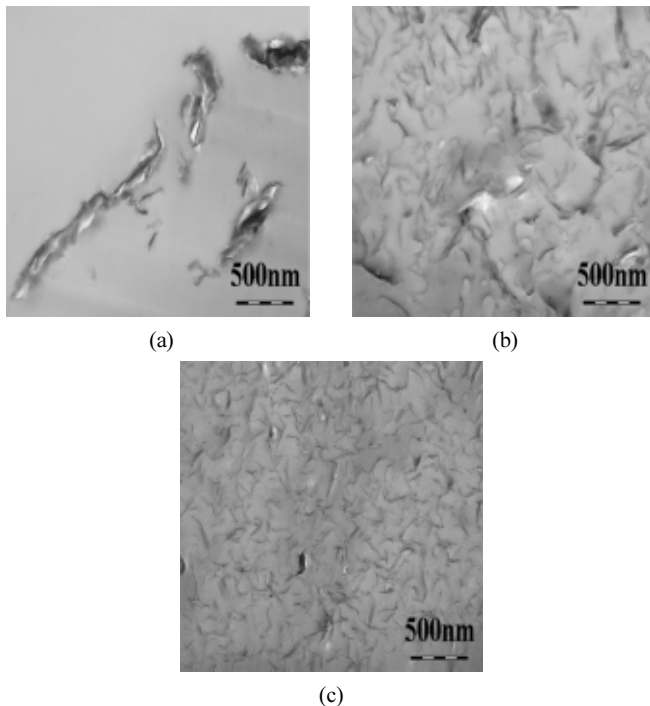


Figure 3. TEM images of PMMA/SMA7 with (a) PM, (b) 25A, and (c) 15A prepared by solution blending using chloroform.

에서는 3.90 nm로 증가되고 강도도 매우 작아진 것을 볼 수 있었다. 두 경우 모두 clay가 어느 정도 잘 분산되고 있음을 확인할 수 있었다.

3.3. TEM 분석을 이용한 PMMA/SMA7/clay 나노복합재료의 모폴로지

PMMA/SMA7 블렌드에서의 clay의 분산 상태를 보여주는 TEM결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a), (b)와 (c)에 PM, 25A, 15A를 각각 5% 첨가하였을 때의 TEM결과를 각각 보였는데 PM의 경우 Figure 3(a)에서 볼 수 있듯이 고르게 분산되지 못하고 뭉쳐있는 모폴로지를 관찰할 수 있었다. 그러나 25A와 15A의 경우에는 Figure 3(b) 및 (c)와 같이 효과적으로 분산된 모폴로지를 관찰할 수 있었다. 특히 25A와 15A를 비교하였을 때는 15A가 더 잘 분산되어 있는 것을 알 수 있었다. 이는 앞의 유리전이온도 결과에서 15A가 가장 상용성에 효과적으로 기여하는 것으로 관찰된 결과와 일치하는 것이라고 할 수 있겠다. 이러한 결과는 고분자, clay 및 용매간의 3성분 계에서 각 성

분의 친화성의 균형이 고분자 내의 clay의 분산에 영향을 준 결과로 생각된다.

일반적으로 고분자복합재료에서는 clay가 완전히 박리되어야 여러 가지 기계적 물성 등이 좋아지는 것으로 알려져 있는데 본 연구에서의 15A의 분산은 박리에 가깝기는 하지만 완전한 박리가 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 이는 15A와 두 성분 고분자간의 친화성이 완전 박리에 이를 정도로 크지는 않기 때문이었던 것으로 생각되며 다만 용매와의 4성분 계에서 두 고분자간의 상용성을 유발할 정도는 되었던 것으로 보여진다.

4. 결 론

본 연구에서는 PMMA와 SMA의 블렌드에 몬모릴로나이트(PM) 또는 이것이 유기화제로 개질된 clay가 첨가된 PMMA/SMA/clay 나노복합재료에서 clay가 블렌드의 상용성에 주는 영향에 대해 SMA 중의 MA의 함량을 변화시키며 연구하였다. 나노복합재료 제조 시 용매로는 MEK와 chloroform을 이용하여 용매가 주는 영향에 대해서도 조사하였다. DSC 측정을 이용하여 유리전이온도와 유리전이온도의 폭을 분석한 결과 clay의 첨가로 인해 PMMA/SMA 블렌드의 상용성이 향상되는 것을 확인하였으며 특히 15A가 가장 상용성 증진에 효과적인 것으로 나타났다. 이 결과는 MA의 함량을 7, 14, 32, 43%로 변화시킨 모든 SMA의 경우에 대해 동일하였다.

나노복합재료를 MEK로 제조하였을 경우에는 SMA 중의 MA 함량이 7% 또는 14%일 때는 두 개의 유리전이온도(T_g)가 관찰되었으나 clay 15A를 첨가함에 따라 T_g 가 하나로 되는 것을 알 수 있었고, MA 함량이 그 이상인 경우에는 하나의 T_g 가 관찰되었으나 상용성의 척도라고 볼 수 있는 유리전이온도의 폭이 감소하여 clay의 첨가에 의해 상용성이 증진되는 것을 확인하였다. 용매로 chloroform을 이용한 경우에도 역시 상용성이 증진되는 것을 확인하였다.

XRD와 TEM을 이용하여 고분자 내에서의 clay의 분산 상태를 관찰하였는데 역시 15A를 포함하는 나노복합재료에서 clay가 가장 효과적으로 분산되어 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
2. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, A. Fujishima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
3. Jr. F. M. Mirabella, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, Inc., 3015 (2004).
4. B. Noval, *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
5. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).
6. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).
7. J. Park and S. C. Jana, *Macromolecules*, **36**, 2758 (2003).
8. J. Park and S. C. Jana, *Macromolecules*, **36**, 8391 (2003).
9. J. Park and S. C. Jana, *Polymer*, **45**, 7673 (2004).
10. S. Mehat, F. M. Mirabella, K. Rufener, and A. Bafna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 928 (2004).
11. X. Huang, S. Lewis, W. J. Brittain, and R. A. Vaia, *Macromolecules*, **33**, 2000 (2000).
12. K. M. Lee and C. D. Han, *Macromolecules*, **36**, 7165 (2003).
13. S. Choi, K. M. Lee, and C. D. Han, *Macromolecules*, **37**, 7649 (2004).

14. D. C. Lee and L. W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
15. G. Chen, X. Chen, Z. Lin, and K. J. Yao, *J Mater Sci Lett*, **18**, 1761 (1999).
16. M. Okamoto, S. Moritta, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, and H. Tateyama, *Polymer*, **41**, 3887 (2000).
17. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
18. J. H. Park and S. C. Jana, *Polymer*, **44**, 2091 (2003).
19. S. Wang, Y. Hu, Z. Wang, T. Yong, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 157 (2003).
20. H. Feng, L. Shen, and Z. Feng, *Eur. Polym. J.*, **31**, 243 (1995).
21. M. E. Fowler, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1177 (1987).
22. G. R. Brannock and D. R. Paul, *Macromolecules*, **23**, 5240 (1990).
23. Product data, Southern Clay Products, Inc, Gonzales, TX.
24. A. Robard, D. Patterson, and G. Delmas, *Macromolecules*, **10**, 706 (1977).
25. C. C. Hsu and J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, **7**, 321 (1974).
26. S. Djadoun, R. N. Goldberg, and H. Morawetz, *Macromolecules*, **10**, 1013 (1977).
27. P. R. Alexandrovich, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polymer*, **18**, 1022 (1977).