

다양한 구조의 방향족 아민으로 개질된 친유기성 MMT의 제조와 이를 이용한 폴리이미드 나노복합필름의 특성

한승산*·최길영·임승순*·김용석†

한국화학연구원 고분자나노소재연구팀, *한양대학교 섬유고분자공학과
(2005년 12월 26일 접수, 2006년 2월 2일 채택)

Preparation of Organophilic MMT Modified with Various Aromatic Amines and Characterization of Polyimide Nanocomposite Films

Seung San Han*, Kil-Yeong Choi, Seung Soon Im*, and Yong Seok Kim†

*Polymeric Nanomaterials Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejeon 305-600, Korea*

**Department of Fiber and Polymer Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

(Received December 26, 2005; accepted February 2, 2006)

본 연구는 층상 실리케이트의 한 종류인 MMT (Montmorillonite) 표면의 금속이온을 이온 교환반응에 의해 다양한 구조를 가지고 있는 방향족 암모늄염으로 치환함으로써 내열성이 우수한 친유기성 MMT의 제조 및 이를 이용한 폴리이미드(polyimide) 나노복합체의 특성에 관한 것이다. 도입된 개질제의 구조는 내열성 및 반응성을 고려하여 아민기 및 서로 다른 종류의 알킬기가 도입된 방향족 아민을 설계하였으며, 이를 효과적으로 합성하였다. 합성된 개질제와 MMT와의 이온교환반응을 통하여 표면이 유기화된 친유기성 MMT를 제조하였다. 합성된 친유기성 MMT의 XRD 분석으로부터 층간 거리가 최대 3.3 Å 증가된 것을 확인할 수 있었으며, 초기 열분해 온도는 275 °C로서 우수한 내열성을 나타내었다. 폴리아미드와 제조된 친유기성 MMT와의 복합화를 통하여 폴리아미드 나노복합용액을 제조하였으며, 이를 탈수 고리화하여 폴리이미드/친유기성 MMT 나노복합필름을 제조하였다. WAXD를 통하여 친유기성 MMT의 분산도를 파악하였으며 또한 친유기성 MMT의 함량에 따른 폴리이미드 나노복합필름의 기계적 특성 변화를 연구하였다.

In this work, we have prepared organophilic MMT having thermal stability by ion exchange reaction of various aromatic ammonium salts with MMT containing sodium ion. The organic modifiers having alkyl side chains and amine functional group were successfully synthesized by effectively introducing the surfaces of MMT via ion exchange reaction to form organophilic MMTs with a view to improve the reactivity and thermal stability. The WAXD patterns of organophilic MMT showed the more increased gallery spacing by 3.3 Å than that of the pristine MMT and also the onset of initial decomposition of organophilic MMT was 275 °C as determined by a thermogravimetric analysis. The polyimide (PI) nanocomposite films based on poly(amic acid) and organophilic MMT were prepared by a solution blending followed by cyclodehydration reaction. We have investigated the dispersity of organophilic MMTs in PI matrix by using WAXD and the effect of the organophilic MMT content on the mechanical properties of PI nanocomposite films was studied.

Keywords: layered silicate, organophilic MMT, polyimide (PI), nanocomposite

1. 서 론

고분자 나노복합체는 나노크기의 무기입자를 유기 고분자 매트릭스 내에 분산시켜 고분자나 기존의 복합체보다 여러 물성을 크게 향상시키는 재료이며, 최근에는 기능성 재료로서의 응용이 가능하여 많은 연구[1-6]가 이루어지고 있다.

현재까지 다양한 종류의 고분자를 기반으로 한 고분자 나노복합체

의 제조가 시도되었고, 여기에 사용되는 나노충전제로서는 층상 실리케이트 소재가 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 일반적으로 층상 무기물 소재는 친수성이므로 유기 고분자와의 우수한 상용성을 확보하기 위하여 층상 무기물 소재의 층간 혹은 표면의 금속이온을 화학반응에 의해 유기물로 대체하여야 한다[7,8].

이미 상용화된 나노 층상 물질로는 Cloisite series (Nanocor사)가 널리 이용되고 있지만, MMT의 유기화 개질제로서 알킬 탈로우계 암모늄염이 도입되어 있어 나노복합체를 제조할 때 내열성 관점에서 가장 큰 문제점을 가지고 있다[9].

† 주 저자 (e-mail: yongskim@kriect.re.kr)

그 이유는 범용고분자를 포함한 일반적인 고분자의 가공온도는 200 °C 이상인데 반해 친유기성 MMT의 초기 열분해 온도는 200 °C 미만이다. 그렇기 때문에 일반적인 고분자의 가공온도 이상의 내열성을 지닌 고내열 층상 실리케이트의 제조가 필요한 실정이다.

또한 최근에는 고분자 나노복합재를 설계함에 있어서, 고분자의 화학구조에 상응하는 무기 나노 입자의 표면 특성 제어가 정밀하게 요구될 뿐만 아니라, 각종 내열성 고분자와의 나노복합화를 위한 무기 나노 입자의 열적 특성이 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 내열성을 고려하여 방향족 고리로 이루어진 디아민을 설계하였고, 개질된 MMT의 특성을 조절하기 위하여 에스터기 또는 숙신이미드기 등과 같은 linkage를 이용하여 다양한 길이의 알킬 사슬을 가지는 서로 다른 여섯 종류의 방향족 아민을 합성하여 이들을 유기화 개질제로 사용하였다. 개질제의 합성 여부는 ¹H-NMR로 확인하였고, EDS, FT-IR, WAXD 및 TGA를 통하여 유기화 개질제와 친유기성 MMT의 구조 및 내열성의 상관관계를 연구하였다. 폴리이미드/친유기성 MMT 나노복합필름은 친유기성 MMT와 고분자 매트릭스인 폴리아미산과의 용액혼합 및 탈수고리화반응을 통하여 제조되었고, 친유기성 MMT의 박리 정도와 제조된 폴리이미드 나노복합 필름의 기계적 특성을 조사하였다.

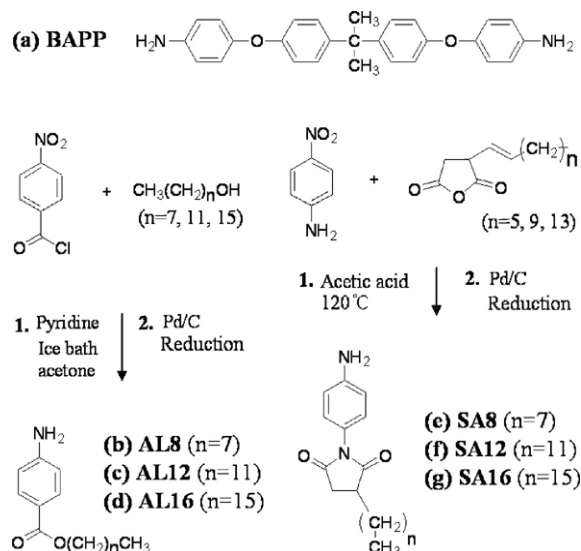
2. 실험

2.1. 시약 및 재료

MMT의 유기화 개질제를 합성하기 위해 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenyl-1,1'-diyl)di(4-aminodiphenyl) ether (BAPP), 4-nitrobenzoyl chloride, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, 4-nitroaniline, 2-octen-1-ylsuccinic anhydride, 2-dodecen-1-ylsuccinic anhydride와 2-hexadecen-1-ylsuccinic anhydride는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 또한 반응촉매와 용매로서 pyridine, acetone과 acetic acid는 각각 Tokyo Chemical Industry (TCI)와 삼진화학에서 구입하였고, 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. Junsei Chemical사의 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)은 CaH₂로 수분제거 후 감압 증류하여 사용하였다. 환원반응을 위한 촉매로는 Pd/C (palladium on carbon, 5% with palladium metal, Aldrich)를 사용하였다. 스펙타이트계 층상 실리케이트는 Southern Clay Product사(USA)의 Cloisite Na (MMT)를 사용하였으며 ICP-MS를 이용하여 측정된 양이온 교환능[Cation Exchange Capacity (CEC)]은 157 meq/100 g이었다. 폴리아미산의 제조를 위한 용매로는 Mitsubishi Gas Chemical사의 순도 99% 이상이며 수분함량이 50 ppm 미만인 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)를 사용하였다. 그리고 폴리이미드 제조를 위한 단량체로는 Daicel사에서 제조한 99% 이상 순도의 pyromellitic dianhydride (PMDA)를 220 °C 에서 승화하여 정제한 후 사용하였으며 Wakayama Seika사의 99% 이상 순도의 4,4'-oxydianiline (ODA)은 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

2.2. 기기

개질제의 합성 여부는 Jasco 610 FT-IR spectrometer와 Bruker AMX-300 MHz ¹H-NMR spectrometer를 이용하여 확인하였다. MMT 개질 반응 후 sodium의 함량은 EDAX (model; phoenix)사의 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)를 통해 조사하였다. 제조된 폴리이미드 나노복합필름에서 친유기성 MMT의 삽입(intercalation) 및 박리(exfoliation) 여부를 확인하기 위해 X선 회절 패턴은 CuKα radiation (λ = 1.5405 nm)을 이용한 D8-Discover XRD with GADDS (Bruker)



Scheme 1. Structure of BAPP (a) and synthetic route to monomer (b-g) containing long alkyl chain.

를 이용하였다. 그리고 열적 특성은 TGA (TA Instrument 2950)로 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였고, 기계적 특성은 UTM (ASTM D-822)을 통해 확인하였다.

2.3. 유기화 개질제의 합성

본 연구에서는 4-nitrobenzoyl chloride를 출발물질로 하여 다양한 길이의 알킬 사슬기가 도입된 AL 시리즈 3종류 및 4-nitroaniline을 출발물질로 하여 서로 다른 알킬 사슬 길이를 가지는 3가지 종류의 SA 시리즈를 Scheme 1과 같은 반응경로에 의해 합성하였다.

2.3.1. *n*-Alkyl-4-amino benzoate (AL8~16)의 합성

대표적으로 AL12의 예를 들어 자세한 합성공정을 다음에 기술하였다. 얼음 수조에서 교반기가 장착된 250 mL의 4구 플라스크에 4-nitrobenzoyl chloride 20.04 g (0.108 mol)을 반응용매인 acetone 80 mL에 용해한 후, pyridine 8.543 g (0.108 mol)을 첨가하였다. 그 후 1-dodecanol 20.13 g (0.108 mol)을 적하 깔대기를 이용하여 서서히 첨가한 후 실온에서 48 h 동안 반응하였다. 반응 후 생성된 염과 여과 용매는 각각 필터와 회전 증발기를 이용하여 제거하였다. 이렇게 생성된 반응물을 증류수에 침전하여 석출된 고체를 얻었다. 수득된 고체는 에탄올로 재결정하고 상온에서 24 h 동안 건조하여 *n*-dodecyl-4-nitrobenzoate (yield: 80.05 %)를 얻었다. 합성된 *n*-dodecyl-4-nitrobenzoate 10 g을 에탄올 : NMP (3 : 1 (v/v)) 250 mL가 들어있는 가압 수소화 반응기에 넣고 녹인 후, Pd/C (5%) 촉매(탄소입자의 표면에 금속 팔라듐을 5%의 양으로 도포한 촉매) 1.5 g과 함께 40~50 psi의 수소 압력을 가하였다. 이어 반응기의 온도를 50 °C로 승온한 후 24 h 동안 환원반응을 수행하였다. 반응이 종결된 후 용액을 5 μm membrane filter와 회전 증발기를 이용하여 반응용매인 Pd/C와 에탄올을 각각 제거하였다. 남아있는 NMP를 제거하기 위하여 과량의 증류수에 침전시킨 후 감압 여과하여 수득된 침전물을 에탄올에 재결정하였고, 얻어진 *n*-dodecyl-4-aminobenzoate는 60 °C의 온도로 24 h 동안 건조하였다. AL8 및 AL12의 경우도 동일한 방법으로 합성하였다.

n-Octyl-4-aminobenzoate (AL8): ¹H-NMR (δ=ppm; CDCl₃): 7.81 (d, 2H), 6.59 (d, 2H), 4.31 (t, 2H), 4.09 (s, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.41 (t,

3H), 1.24~1.33 (m, 10H); FT-IR (ν =cm⁻¹; KBr pellet): 3369 (amine N-H), 1465 (methylene CH₂), 1375 (methyl CH₃); Anal. Calcd. for C₁₅H₂₃NO₂: C, 72.25; H, 9.3; N, 5.62. Found: C, 71.85; H, 8.91; N, 5.43.

n-Dodecyl-4-aminobenzoate (AL12): ¹H-NMR (δ =ppm; CDCl₃): 7.82 (d, 2H), 6.61 (d, 2H), 4.28 (t, 2H), 4.04 (s, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.38 (t, 3H), 1.28~1.35 (m, 18H); FT-IR (ν =cm⁻¹; KBr pellet): 3369 (amine N-H), 1465 (methylene CH₂), 1375 (methyl CH₃); Anal. Calcd. for C₁₉H₃₁NO₂: C, 74.71; H, 10.23; N, 4.59. Found: C, 74.23; H, 9.97; N, 4.62.

n-Hexadecyl-4-aminobenzoate (AL16): ¹H-NMR (δ =ppm; CDCl₃): 7.76 (d, 2H), 6.56 (d, 2H), 4.33 (t, 2H), 4.08 (s, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.41 (t, 3H), 1.27~1.34 (m, 26H); FT-IR (ν =cm⁻¹; KBr pellet): 3369 (amine N-H), 1465 (methylene CH₂), 1375 (methyl CH₃); Anal. Calcd. for C₂₃H₃₉NO₂: C, 76.4; H, 10.87; N, 3.88. Found: C, 76.29; H, 10.55; N, 4.12.

2.3.2. *N*-(4-aminophenyl)-2-alkyl succinimide (SA8~16)의 합성

대표적으로 SA12의 예를 들어 자세한 합성과정을 다음에 기술하였다. 교반기와 냉각기가 장착된 250 mL의 4구 플라스크에 4-nitroaniline 10 g (0.072 mol)을 반응용매인 acetic acid 130 g에 용해하였다. 그 후 2-dodecen-1-ylsuccinic anhydride 19.431 g (0.072 mol)을 서서히 첨가한 후, 질소 기류 하에 120 °C에서 20 h 동안 반응하였고, 생성된 반응물은 상온으로 냉각하여 필터하였다. 수득된 고체는 메탄올로 재결정 한 후 상온에서 24 h 동안 건조하여 *N*-(4-nitrophenyl)-2-(dodeceny-1-yl)succinimide (yield: 85.32%)을 얻었다. 합성된 *N*-(4-nitrophenyl)-2-(dodeceny-1-yl)succinimide의 환원반응은 위에서 기술한 AL12와 같은 방법으로 수행하여 *N*-(4-aminophenyl)-2-dodecyl succinimide를 얻었으며, SA8과 SA16의 경우도 동일한 방법으로 합성하였다.

N-(4-aminophenyl)-2-octyl succinimide (SA8): ¹H-NMR (δ =ppm; CDCl₃): 6.96 (d, 2H), 6.67 (d, 2H), 3.81 (s, 1H), 2.93 (dd, 2H), 2.45 (m, 1H), 1.26~1.44 (m, 14H), 0.86 (t, 3H); FT-IR (ν =cm⁻¹; KBr pellet): 3400 (amine N-H), 1772 (imide I C=O, asym.), 1700 (imide II C=O, sym.); Anal. Calcd. for C₁₈H₂₆N₂O₂: C, 71.49; H, 8.67; N, 9.27. Found: C, 71.38; H, 9.11; N, 9.34.

N-(4-aminophenyl)-2-dodecyl succinimide (SA12): ¹H-NMR (δ =ppm; CDCl₃): 6.98 (d, 2H), 6.71 (d, 2H), 3.75 (s, 1H), 2.96 (dd, 2H), 2.48 (m, 1H), 1.21~1.42 (m, 22H), 0.81 (t, 3H); FT-IR (ν =cm⁻¹; KBr pellet): 3400 (amine N-H), 1772 (imide I C=O, asym.), 1700 (imide II C=O, sym.); Anal. Calcd. for C₂₂H₃₄N₂O₂: C, 73.72; H, 9.56; N, 7.82. Found: C, 74.12; H, 9.16; N, 7.92.

N-(4-aminophenyl)-2-hexadecyl succinimide (SA16): ¹H-NMR (δ =ppm; CDCl₃): 6.99 (d, 2H), 6.63 (d, 2H), 3.81 (s, 1H), 2.92 (dd, 2H), 2.52 (m, 1H), 1.26~1.44 (m, 30H), 0.85 (t, 3H). FT-IR (ν =cm⁻¹; KBr pellet): 3400 (amine N-H), 1772 (imide I C=O, asym.), 1700 (imide II C=O, sym.). Anal. Calcd. for C₂₆H₄₂N₂O₂: C, 75.31; H, 10.21; N, 6.76. Found: C, 74.86; H, 10.29; N, 6.83.

2.4. 친유기성 MMT의 제조

다음에 대표적인 친유기성 MMT의 제조방법을 예시하였다. 적하 깔대기, 냉각기와 교반기가 장착되어 있으며 DMAc 173.35 g과 증류수 129.54 g이 혼합용매로 투입되어 있는 1 L의 4구 플라스크에 본

연구에서 선정된 방향족 아민인 BAPP (5 g, 0.012 mol)을 넣고 염산 수용액(35%, 2.538 g, 0.024 mol)을 첨가한 후 70 °C에서 3 h 동안 반응하였다. 증류수에 1 wt%의 농도로 균일하게 분산된 MMT (3.103 g, 0.005 mol)을 천천히 적하하고 12 h 동안 격렬히 교반하였다. 반응 후 생성물을 원심 분리하고 DMAc/증류수 혼합용매로 수 차례 세척 후, 마지막으로 증류수로 세척하였다. 48 h 동안 동결 건조하여 친유기성 MMT (BAPP-MMT)를 얻었다. MMT 개질제를 위하여 합성한 다른 종류의 친유기성 MMT인 AL, SA 시리즈-MMT도 이와 동일한 방법으로 얻을 수 있었다.

2.5. 폴리이미드의 중합

질소 분위기의 4구 플라스크에 ODA (6.01 g, 0.03 mol)를 반응 용매인 113 g의 DMAc에 용해한 후 PMDA (6.54 g, 0.03 mol)를 30 min 동안 서서히 첨가하였다. 이를 얼음 수조에서 12 h 동안 축합 중합하여 고형분 함량이 10 wt%인 폴리이미드를 제조하였다. 이때 DMAc를 용매로 하여 0.5 g/dL의 농도로 30 °C에서 측정된 고유 점도는 1.89 dL/g이었다.

2.6. 폴리이미드/친유기성 MMT 나노복합필름의 제조

친유기성 MMT를 폴리이미드의 고형분 함량에 대하여 무게비로 1~9 wt% 첨가하여 격렬히 교반하여, 폴리이미드 나노복합용액을 제조하였다. 필름 형성을 위해서 제조한 폴리이미드 나노복합용액은 유리판을 기판으로 크린벤치(clean bench)에서 자동도공장치(auto film applicator)와 칼날 코터(Doctor's blade)를 이용하여 1200 μm 두께로 용액 casting한 후, 진공오븐에서 50 °C, 90 min 동안 건조하였다. 건조 후의 자체 지지 필름을 유리판에서 박리한 후 필름 지지체에 고정시키고 진공오븐에서 120 °C에서 3 h, 200 °C, 10 h씩 각각 열처리하여 두께가 30±2 μm에 이르는 폴리이미드 나노복합 필름을 제조하였다. 열적 이미드화 방법을 통한 탈수고리화반응에 의하여 제조된 나노복합필름의 코드는 PI/BAPP-MMT(1)과 같이 첨가된 친유기성 MMT의 중량 %를 괄호 안에 명시하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 극성이 큰 MMT와 비극성 고분자와의 상용성을 증가시키기 위한 연구로서 시중에서 구할 수 있는 방향족 디아민인 BAPP 및 다양한 길이의 알킬 사슬을 가지는 서로 다른 6가지 종류의 방향족 아민을 합성하여 이를 충상 무기물의 개질제로서 사용하였다. 이들 방향족 아민을 MMT의 sodium 이온과 양이온 교환반응을 실시함으로써 다양한 구조의 친유기성 MMT를 제조하였다.

Scheme 1에 도시한 바와 같이 에스터 또는 숙신이미드에 결합지로서 알킬사슬을 가지는 두 종류의 아민을 합성하였고, 합성과 관련된 분광학적 분석 및 원소분석 결과는 실험부분에 자세히 나타내었다. 합성된 방향족 아민의 대표적인 NMR 스펙트럼은 Figure 1에 도시하였으며, AL12의 NMR 스펙트럼에서 알킬 프로톤, 아민 프로톤 및 방향족 프로톤의 피크를 확인할 수 있었다. 또한 SA16의 NMR 스펙트럼에서도 마찬가지로 AL12의 프로톤 뿐 아니라 숙신이미드의 5각령의 알킬 프로톤의 피크도 각각의 면적비에 비례하여 2.92 및 2.52 ppm에 위치함을 알 수 있었다.

제조한 신규 친유기성 MMT의 화학적 구조 분석은 EDS와 FT-IR을 사용하였고 층간거리 등의 물리적 구조분석은 X선 회절 패턴을 이용하였으며 열적 특성은 TGA를 통하여 확인하였다. Figure 2의 (a)와

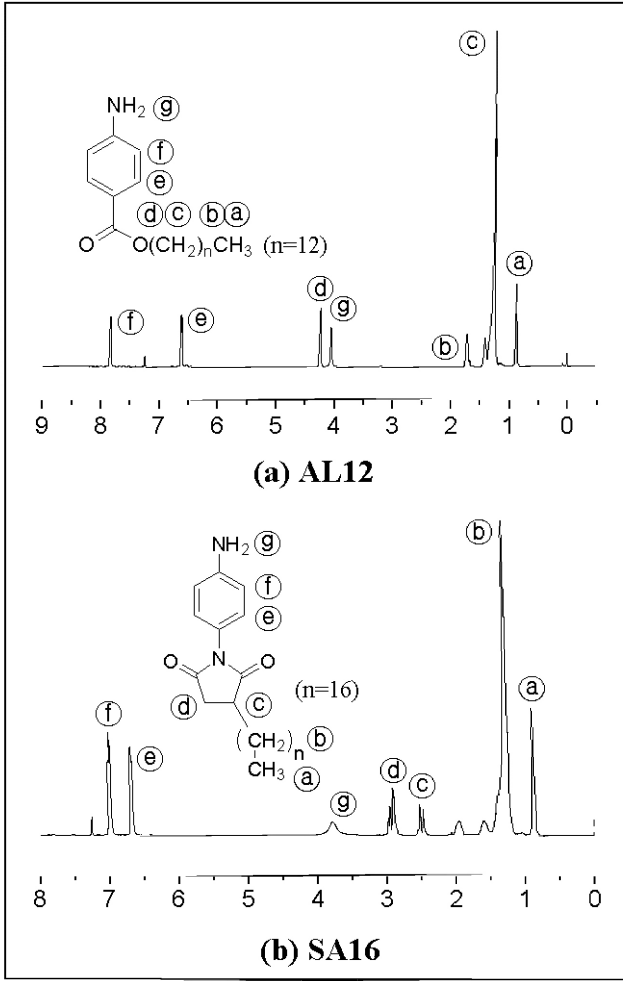


Figure 1. ¹H-NMR spectra of monomers containing long alkyl chain.

(b)와의 비교에서 알 수 있듯이 MMT의 개질 반응 후에 EDS 스펙트럼을 살펴보면 양이온 교환반응으로 인해 유기물 BAPP의 탄소 피크가 새로 나타났고 이에 반해 Figure 2(a)에서 나타난 MMT의 sodium 이온의 피크는 사라짐을 알 수 있다. 또한 Figure 3에서 나타낸 SA16-MMT의 FT-IR 스펙트럼을 살펴보면 3500~3650 및 1020 cm⁻¹에서 MMT 고유의 특성 피크와 더불어 유기화 개질제에서 기인한 3400 cm⁻¹ (amine, N-H), 1772 cm⁻¹ (symmetric stretching in imide, C=O), 1700 cm⁻¹ (asymmetric stretching in imide, C=O)의 특성 피크가 동시에 관찰됨으로써 유기화 개질제가 효과적으로 MMT 내에 도입되었음을 확인하였다. 다른 종류의 아민 역시 개질반응 후 분광학적 스펙트럼이 유사한 결과를 나타낸 것으로 보아 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

유기화 개질제의 광각 X선 산란실험의 결과는 Figure 4에 나타내었다. 개질 되지 않은 MMT의 층간거리는 12.5 Å (2θ = 7.29)인 반면 유기화된 MMT의 경우에는 이보다 약 1.3~3.3 Å 정도 증가된 결과를 나타내었다. BAPP-MMT의 층간거리는 15.8 Å (2θ = 5.69)로서 AL12-MMT (13.8 Å, 2θ = 6.49)와 SA16-MMT (14.7 Å, 2θ = 5.99)보다 더 확장된 층간거리 결과를 나타내었다. 하지만 다양한 길이의 알킬 사슬을 가지는 아민이 도입된 친유기성 MMT의 경우에는 알킬 사슬 길이의 증가에 의한 층간거리의 변화는 관찰되지 않았는데,

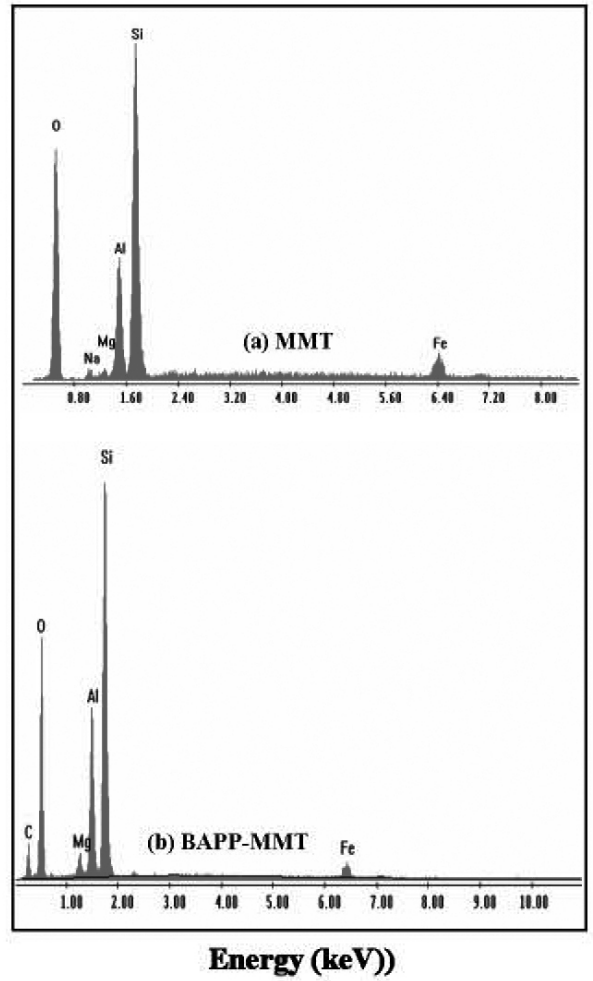


Figure 2. EDS spectra of MMT and BAPP-MMT.

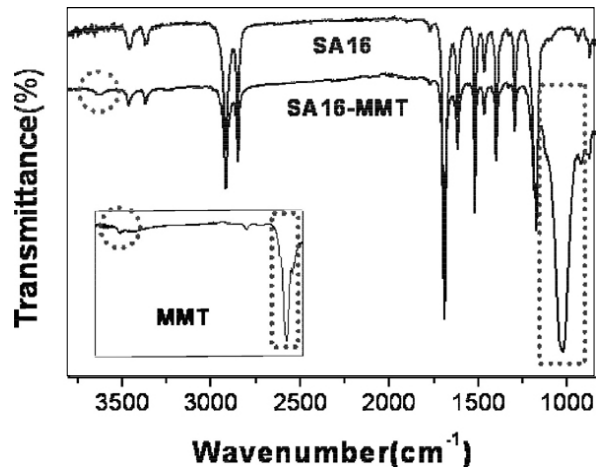


Figure 3. IR spectra of SA16, SA16-MMT and MMT.

이는 알킬 사슬의 배향이 평행한 두 개의 실리케이트 판상에 대하여 평행하게 형성되어 있는 것으로 해석할 수 있다.

일반적으로 알킬기 구조가 도입된 친유기성 MMT의 경우, 극성의 감소로 인해 대부분의 저극성 고분자와는 상용성이 증가하지만, 개질제인 알킬기의 열분해로 인해 200 °C 이상의 나노복합화 공정에는 적

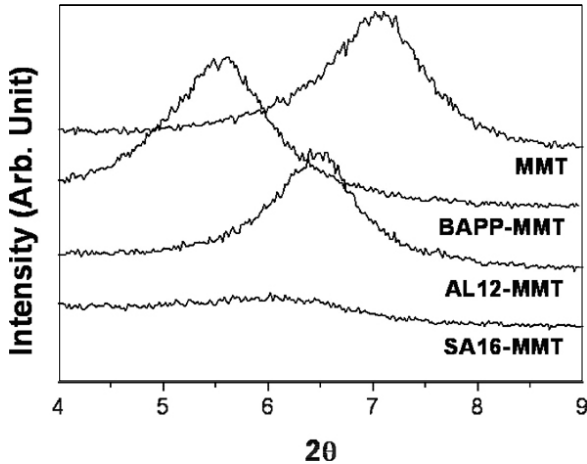


Figure 4. WAXD patterns of MMT and organophilic MMT.

합하지 않다. 특히 폴리이미드와 같은 고내열 고분자의 경우 이미드화 반응은 400 °C 이상에서 이루어지므로 폴리이미드의 나노복합화를 위해서는 고내열 유기화제의 합성이 필수적이다. 따라서 본 연구에서 선정된 고내열 방향족 디아민인 BAPP를 이용하여 BAPP-MMT를 합성하였으며 TGA를 이용하여 Table 1과 같이 내열성을 분석한 결과, 열분해 개시온도가 275 °C 이상으로 우수한 내열성을 나타내었다. 한편 BAPP와 개질반응 후의 BAPP-MMT에 있어서 800 °C에서의 잔류무게를 살펴보면, BAPP의 경우 0.5 wt%인데 비해 BAPP-MMT의 경우에는 62.4 wt%인 것으로 보아 38% 이상의 유기물이 층상 실리케이트내에 도입되어 친유기성 층상 실리케이트가 제조되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 또한 숙신이미드에 알킬 사슬이 도입된 SA16-MMT의 열분해 개시온도는 251 °C를 나타내었으며, 에스터에 알킬 사슬이 도입된 AL12-MMT의 열분해 개시온도는 212 °C를 나타내어 방향족 아민과 알킬 사슬의 linkage로서 에스터기보다는 숙신이미드기를 도입하는 것이 더 높은 내열성을 가짐을 알 수 있었다. 이와 같이 열분해 개시온도를 통하여 내열성을 확인해 본 결과, BAPP-MMT > SA16-MMT > AL12-MMT 순으로 내열성을 나타내었다.

Figure 5에서는 알킬 사슬이 도입된 SA16-MMT의 열분해 거동을 SA16과 층상 실리케이트인 MMT와 비교하여 나타내었다.

폴리이미드/친유기성 MMT 나노복합화는 용액 혼합법[10-13]을 이용하여 실온에서 실시하였다. 나노복합용액을 유리 기판 위에 casting 하고 열처리를 통해 폴리이미드 나노복합필름을 제조하였고 이를 분석하였다. 우선 폴리이미드 매트릭스에 친유기성 MMT가 효과적으로 분산 및 박리되었는지의 여부를 확인하기 위하여 광각 X선 회절 패턴을 측정하였다. Figure 6에서 나타낸 것과 같이 X선 회절의 분석 결과, 친유기성 MMT의 피크가 나타나지 않은 것으로 보아 친유기성 MMT들이 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분포되어 있으며, 고분자가 유기화 MMT 층간에 삽입되어 박리(exfoliation)가 일어났음을 추측할 수 있다. 기존에 보고[14]된 바에 의하면 알킬 암모늄염으로만 개질된 MMT의 경우 내열성이 취약하여 200 °C 이상의 고온에서는 사용된 개질제의 열분해가 발생하게 된다고 알려져 있다. 이는 광각 X선 회절의 4도 부근에서 개질제의 열분해에 의해 MMT의 고유의 피크가 다시 생성되는 것으로부터 확인할 수 있다. 그러나 본 연구에서 제조된 폴리이미드 나노복합필름의 경우는 열적 이미드화(thermal imidization)를 위하여 진공오븐 내에서 200 °C, 10 h 동안 열처리를 하였음에도 불구하고 Figure 6에서 나타낸 것과 같이 친유기성 MMT의

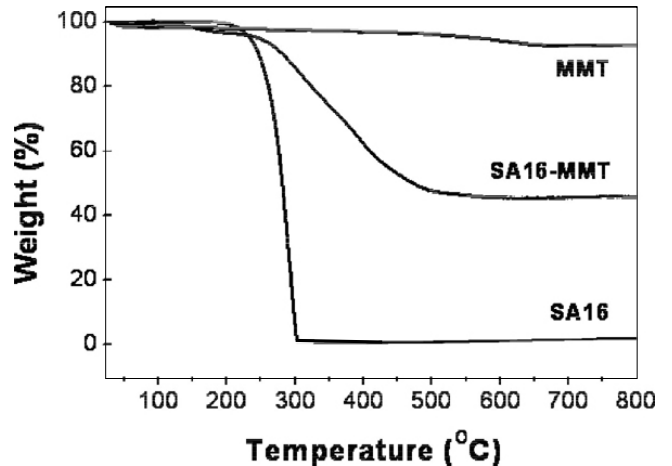


Figure 5. TGA curves of MMT, SA16-MMT and SA16.

Table 1. Thermal Properties of Organophilic MMT

| Code | Thermal stability | | | |
|----------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| | T _d (°C) ^a | T _{IDR} (°C) ^b | T ₁₀ (°C) ^c | Residue at 800 °C (wt%) |
| BAPP | 378.2 | 313.3 | 329.2 | 0.5 |
| BAPP-MMT | 435.8 | 275.5 | 335.1 | 62.4 |
| AL12 | 283.1 | 213.8 | 227.3 | 0.7 |
| AL12-MMT | 313.8 | 211.6 | 246.9 | 48.3 |
| SA16 | 298.5 | 233.6 | 246.6 | 0.8 |
| SA16-MMT | 408.2 | 250.9 | 281.5 | 45.7 |

^a maximum decomposition temperatures measured by TGA at a heating rate of 20 °C/min under N₂

^b Initial decomposition temperatures

^c 10% weight loss temperatures measured by TGA at a heating rate of 20 °C/min under N₂.

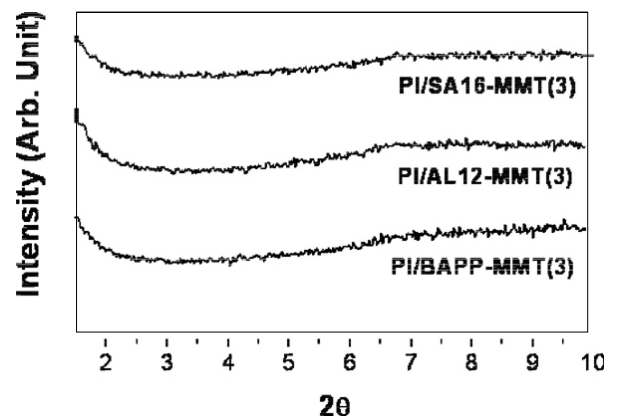


Figure 6. WAXD patterns of PI/organophilic MMT nanocomposite films.

층간거리에 해당하는 피크는 확인할 수 없었다. 이는 유기화 개질제가 이미드화 반응조건에서 분해되지 않았음을 의미한다.

Figure 7은 폴리이미드 나노복합체의 기계적 특성을 알아보기 위해서 초기탄성률을 측정하는 것이다. 폴리이미드 나노복합체에서 친유기

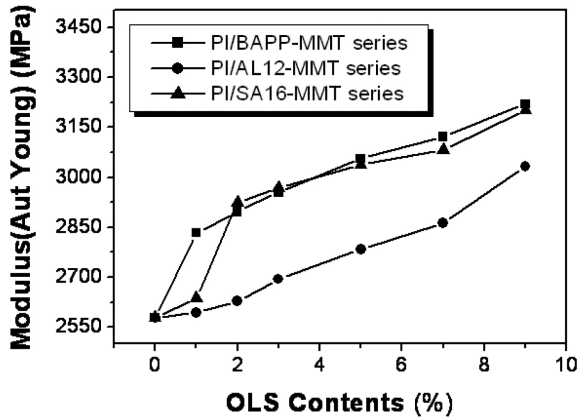


Figure 7. Mechanical properties of PI / organophilic MMT nano-composite films as increased organophilic MMT contents.

성 MMT의 함량이 증가됨에 따라 초기탄성률이 증가되는 결과를 볼 수 있다. PI/BAPP-MMT 시리즈의 경우 2550~3250 MPa로 순수 폴리이미드에 비해 최대 22%의 초기탄성률 증가 폭을 나타내었으며, PI/AL12-MMT 시리즈와 PI/SA16-MMT 시리즈의 경우에도 친유기성 MMT 함량의 증가에 따라 초기탄성률이 증가함을 나타내었다. 이는 친유기성 MMT가 고분자 매트릭스에 나노 크기로 분산되어 있고, 또한 종횡비가 크고 표면이 친유기성으로서 고분자와의 친화력이 우수하므로 일반적인 유기-무기 복합재료에서와 같이 계면에서의 탈착이 일어나지 않아 초기탄성률이 증가되었다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기화 개질제로서 내열성을 고려한 BAPP와 알킬 사슬의 길이 및 linkage 종류에 따른 여섯 가지 종류의 방향족 아민을 이용하여 친유기성 MMT를 합성하였다. 고내열 방향족 디아민인 BAPP를 선정하여 양이온 교환반응을 통해 친유성인 BAPP-MMT를 합성하였으며 TGA를 이용하여 내열성을 분석한 결과, 열분해 개시온도가 275 °C 이상으로 높은 내열성을 가지고 있음을 확인하였다. 또한 개질되지 않은 MMT에 비해 최소 3 Å 이상의 층간거리 증가를 XRD를 통하여 관찰할 수 있었다. 알킬 사슬을 함유하고 있는 아민으로 개질된 친유기성 MMT의 경우에는 층간거리의 증가와 더불어 200 °C 이상의 열분해 개시온도를 확인할 수 있었지만, 도입된 알킬 사슬 길이에 따른 층간거리의 변화는 관찰되지 않았다. 상기 친유기성

MMT로부터 폴리이미드/친유기성 MMT 나노복합필름을 제조하였고 XRD를 통하여 나노입자가 고르게 분산되어 있음을 확인하였다. 또한 친유기성 MMT의 함량이 증가함에 따라 순수한 폴리이미드의 경우보다 초기탄성률이 최대 22% 증가하는 결과를 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 한국화학연구원 기본연구사업 및 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대정보디스플레이 기술개발사업단의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **11**, 1942 (1999).
2. D. S. Thompson, D. W. Thompson, and R. E. Southward, *Chem. Mater.*, **14**, 30 (2002).
3. J. H. Chang, D. K. Park, and K. J. Ihn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2294 (2002).
4. D. M. Delozier, R. A. Orwoll, J. F. Cahoon, N. J. Johnston, J. G. Smith Jr, and J. W. Connell, *Polymer*, **43**, 813 (2002).
5. Y. S. Choi, M. H. Choi, K. H. Wang, S. O. Kim, Y. K. Kim, and I. J. Chung, *Macromolecules*, **34**, 8978 (2001).
6. A. Zhang, X. Li, C. Nah, K. Hwang, and M. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 24 (2003).
7. H. L. Tyan, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **13**, 222 (2001).
8. C. M. Leu, Z. W. Wu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **14**, 3016 (2002).
9. S. G. Lyu, D. Y. Park, Y. S. Kim, Y. C. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **26**, 375 (2002).
10. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
11. R. A. Vaia, K. D. Jaudt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
12. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
13. D. C. Lee and W. J. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
14. S. U. Lee, I. H. Oh, J. H. Lee, K. Y. Choi, and S. G. Lee, *Polymer (Korea)*, **29**, 271 (2005).