

점토 내에 존재하는 hydroxyl group이 극성폴리머의 용융삽입에 미치는 영향

김명훈, 곽승엽, 이상수*, 고문배*, 김준경*, 최철림*

서울대학교 재료공학부, * 한국과학기술연구원

The effect of hydroxyl group on the clay during Polar Polymer Melt-Intercalation

Myong-Hun Kim, Seung-Yeop Kwak, Sang-Soo Lee*, Moon-Bae Ko*, Jinkyung Kim*, and Chul-Rim Choe*

School of Materials Science and Technology, Seoul National University, Seoul, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

1. 서 론

현재 활발히 연구되고 있는 폴리머-점토 나노복합재료는 점토의 독특한 성질로 인한 여러 성질들을 가진다. 특히 점토가 폴리머에 나노크기의 판상으로 분산되기 때문에 기체투과성, 투명성 및 여러 물리적 성질들이 증가한다. 과거에는 나노복합재료 형성 시 분산법과 중합법을 이용하였으나 현재는 실제 폴리머 생산에 접목시키기 용이한 용융삽입법이 연구되고 있다. 현재 폴리머가 점토의 판과 판 사이로 삽입되는 이유에 관한 정확한 이론은 나와 있지 않지만, 극성을 가지는 폴리머의 경우, 삽입이 더 잘 되는 것으로 알려져 있으므로 점토표면에서 극성을 가지고 있는 hydroxyl기가 극성폴리머의 용융삽입에 영향을 끼친다는 사실을 짐작할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 나노복합재료를 형성하는데 영향을 미치는 여러 인자 중에 점토 표면에 존재하는 hydroxyl기의 영향에 대해 알아본다.

2. 실험내용

2.1 실험재료

실험에 쓰인 폴리머는 Poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN)로 폴리머를 이루는 monomer인 acrylonitrile과 styrene의 비가 24:76인 것을 사용하였다. 그리고 점토물질은 southern clay사에서 생산하는 Cloisite 6A와 Cloisite 20A가 사용되었다. 각각은

김명훈, 곽승엽, 이상수, 고문배, 김준경, 최철립

점토를 alkylammonium으로 표면 처리하여 점토의 표면성질을 친수성에서 소수성으로 바꾼 것으로, 각각에 사용된 alkylammonium은 dimethyldioctadecylamine으로 같다. 하지만 점토의 양이온교환능(Cation Exchange Capacity : CEC)은 각각 140meq/100g, 95meq/100g로 Cloisite 6A가 보다 많은 양이온교환능을 가지고 있다.

2.2 폴리머와 점토의 혼합

무기질의 무게함량이 5%가 되도록 SAN과 Cloisite 6A, 20A를 dry-blending한다. Thermal diffusion에 의한 mixing을 보기 위해 혼합한 물질을 mold에 넣은 후 180°C에서 시간별로 mixing하였다. Molding시간은 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 5시간으로 하였다. 그리고 shear의 효과를 주기 위해 twin screw extruder에서 180°C, 100rpm의 조건하에서 SAN/Cloisite 6A, 20A 혼합물을 mixing하였다.

2.3 점토의 hydroxyl group blocking 및 SAN과의 혼합

Cloisite 6A, 20A를 각각 toluene에 분산시킨 후 hexamethylenedisilazane을 과량으로 첨가하여 110°C에서 반응시켰다. 얻어진 hydroxyl기가 blocking된 점토와 hydroxyl기가 blocking되지 않은 점토를 각각 SAN과 혼합한다. 혼합시 무기질 부분의 무게함량이 5%가 되도록 한다. Hydroxyl기가 blocking된 Cloisite 6A, 20A와 hydroxyl기가 blocking되지 않은 Cloisite 6A, 20A를 각각 SAN과 dry-blending한 후 mold에 넣어 180°C에서 혼합한다. 각각을 시간별로 혼합하여 시간에 따른 폴리머의 삽입정도와 또 hydroxyl기의 처리여부에 따른 폴리머의 삽입정도를 알아본다. Molding시간은 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 5시간으로 하였다.

2.4 폴리머가 삽입된 점토의 판상간의 거리 측정

폴리머가 점토의 판과 판 사이로 용융삽입되어 들어가면, 점토의 판과 판 사이 거리는 증가하게 된다. 따라서 폴리머의 삽입정도를 알기 위해 폴리머와 점토를 혼합하여 얻은 시료를 각각 wide angle X-ray scattering (WAXS)을 이용하여 점토의 판 사이의 거리가 증가한 정도를 측정한다. 측정범위는 1.7°~10°, 측정속도는 2°/min로 한다.

3. 결과 및 고찰

Cloisite 6A, 20A와 SAN과의 mixing은 WAXS 측정결과 어느 정도 박리가 일어나지만 한계가 있음을 알 수 있다. 열확산(thermal diffusion)에 의한 방법과 shear를 가한 twin screw extruder에 의한 방법 모두 점토의 판 사이의 거리가 최대 40Å에 근접할 뿐 더 이상의 박리는 일어나지 않았다. 이는 여러 가지 요인 중에 점토의 표면에 존재하는 hydroxyl group과 SAN과의 상호작용에 의해 나타난 glueing effect에

점토 내에 존재하는 hydroxyl group이 극성폴리머의 용융삽입에 미치는 영향

의한 것이라고 생각된다. 점토와 폴리머의 상호작용을 제거하고 이에 따라 glueing effect에 의한 한계를 극복하는 실험의 일환으로 점토의 표면에 존재하는 hydroxyl group을 blocking시키는 실험을 수행하였으며 여기서 얻어진 결과를 일반적인 시스템과 비교해 보았다.

4. 참고문헌

- 1) P.C. LeBaron et al., *Applied Clay Science*, 15 11-29 1999.
- 2) 고문배, 김준경, “고분자 과학과 기술” No.4 Vol.10, 451-164 (1999)
- 3) Yulia Lyatskaya and Anna C. Balazs, *Macromolecules*, 31, 6676-6680 (1998)

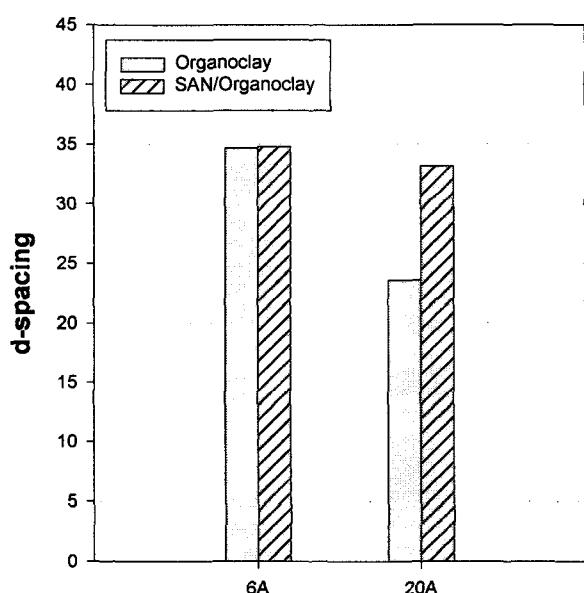


그림 1 d-spacing of SAN/Cloisite : Twin screw extruder

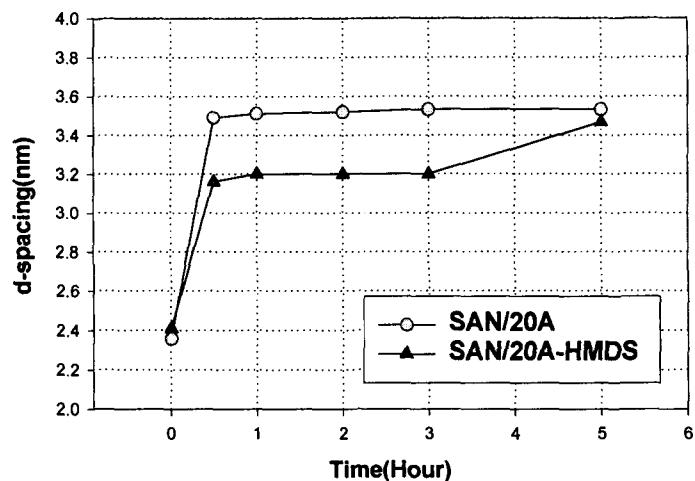


그림 2 . d-spacing of 20A & 20AHMDS/SAN Mixture