

## 초고분자량 폴리에틸렌 나노복합체 필름 : 열적-기계적 성질, 모폴로지 및 기체 투과도

정민혜 · 김정철\* · 장진해†

금오공과대학교 고분자공학과, \*생산기술연구원  
(2007년 5월 11일 접수, 2007년 6월 29일 채택)

### Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nanocomposite Films : Thermomechanical Property, Morphology, and Gas Permeability

Min Hye Jung, Jeong Cheol Kim\*, and Jin-Hae Chang†

Department of Polymer Science and Engineering,  
Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea  
\*Gwangju R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology,  
Gwangju 500-460, Korea

(Received May 11, 2007; Accepted June 29, 2007)

**초록 :** 종류가 다른 두 가지 유기화 점토를 사용하여 얻은 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 나노복합재료의 열적, 기계적 성질 및 기체 투과도를 서로 비교하였다. UHMWPE 복합체 필름을 얻기 위해 유기화 점토로는 헥사메틸렌 벤즈이미다졸-마이카(C<sub>16</sub>BIMD-Mica)와 Cloisite 25A가 사용되었다. 용액 삽입법을 이용하여 UHMWPE에 여러 다른 농도의 유기화 점토를 분산시켜 나노 크기의 복합재료를 합성하였다. 투과 전자 현미경(TEM)을 이용하여 비록 일부는 뭉쳐진 점토의 형태를 나타내었지만 한편으로는 점토가 나노 크기로 고루 분산되었음을 확인하였다. 약간의 유기화 점토 첨가(1-3 wt%) 만으로도 순수한 UHMWPE에 비해서 나노복합재료의 열적, 기계적 성질 및 기체 투과도 성질이 높아짐을 알았다. 또한 전체적으로는 첨가된 두가지 유기화 점토 모두 적당한 농도에서 UHMWPE의 물성 증가에 큰 효과가 있었으며, 매트릭스 고분자에 사용된 두 가지 충전제중 Cloisite 25A가 C<sub>16</sub>BIMD-Mica 보다 더 우수한 물성을 보였다.

**Abstract :** The thermomechanical property, morphology, and gas permeability of nanocomposites of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) with two different organoclays are compared. Hexamethylene benzimidazole-mica (C<sub>16</sub> BIMD-Mica) and Cloisite 25A were used as reinforcing fillers in the formation of UHMWPE hybrid films. Dispersions of organoclays with UHMWPE were carried out by using the solution intercalation method at different organoclay contents to produce nano-scale composites. 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 thermomechanical property and gas barrier of the UHMWPE hybrid films. In general, Cloisite 25A is more effective than C<sub>16</sub> BIMD-Mica in increasing both the thermomechanical property and the gas barrier in a UHMWPE matrix.

**Keywords :** ultra high molecular weight polyethylene, nanocomposite, organoclay, film.

## 서 론

폴리에틸렌(polyethylene, PE)은 폴리올레핀 계열 고분자로 가장 널리 쓰이는 고분자이며 이미 우리생활 주변에서 가장 쉽게 접할 수 있는 제품의 하나로 공업용 포장재를 비롯해서 식품 용기류, 다층 구조를 가진 튜브류, 또는 플라스틱 다층 구조를 가지는 포장재 및 최근에는 환경 호르몬에 대응하기 위해 종이 용기에 사용하는 코팅필

름, 그리고 자동차 연료 탱크와 같은 고부가 제품에 이르기까지 그 쓰임새가 다양하다.<sup>1</sup>

점토를 유기화제와 화학 반응시켜 얻은 유기화 점토(organoclay)를 나노미터(nm) 크기의 작은 입자 상태로 고분자 매트릭스에 고루 분산시킬 수 있다는 것은 이미 널리 알려져 있다. 점토를 매트릭스 고분자에 나노 크기로 고루 분산시켜서 얻은 고분자 나노복합재료는 여태까지 복합재료를 단순히 블렌딩하여 얻은 복합재료에 비해 열안정성과 기계적 성질은 물론 열 변형 온도, 내치수성에 이르기까지 매우 향상된 성질을 보여주며, 산소나 수증기와 같은 기체 투과성에

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

서도 상당히 우수한 성질을 보여준다.<sup>2-10</sup>

발표된 여러 연구자들의 결과로부터 점토의 한 가지 종류인 몬모릴로나이트(MMT)를 이용하여 폴리머이드는<sup>11,12</sup> 물론이고, 폴리에스테르의 연구 등에서도 유기화 점토가 나노 크기로 매트릭스 고분자에 잘 분산됨을 확인하였고,<sup>13-15</sup> 특히 폴리(비닐 알코올)이나<sup>16-18</sup> 에폭시 등을<sup>19</sup> 이용한 나노복합재료의 경우에는 유기화 점토가 안정하게 삽입(intercalation) 또는 박리(exfoliation)된 결과를 보고하였다. 그러나 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리에틸렌 계열에서는 고분자 자체가 지니고 있는 비극성 성질 때문에 단순히 단일중합체보다는 극성기인 말레산이 도입된 공중합체 등을 주로 사용하여 나노복합재료를 합성하기도 한다.<sup>20-23</sup>

본 연구에서 사용된 매트릭스 고분자로는 중량 평균분자량(Mw)이 5000000인 초고분자량의 PE(ultra high molecular weight PE(UHMWPE))를 사용하였고, 나노복합재료를 위해 사용한 유기화 점토로는 본 연구실에서 마이카(Mica)에 직접 합성한 C<sub>16</sub>BIMD-Mica 및 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)를 이용해서 시판되는 Cloisite 25A의 두가지 유기화 점토를 사용하였다. 마이카 및 몬모릴로나이트를 이용한 유기화 점토를 사용함으로써 두 가지 서로 다른 유기화 구조와 점토의 효과 및 이를 이용해서 얻어진 나노복합재료들의 열적-기계적 성질과 모폴로지 그리고 기체 투과도 등을 유기화 점토의 다양한 농도 변화에 따라 서로 그 성질들을 비교하고자 한다.

## 실 험

**시약.** 본 실험에 사용된 UHMWPE는 Mw : 5000000인 독일 Ticona(GUR 4120) 제품을 사용하였고, UHMWPE를 용해시키기 위해서는 (주)SK로부터 제공받은 파라핀 오일을 사용하였다. 나노복합체를 얻기 위해 사용된 유기화 점토중 C<sub>16</sub>BIMD-Mica는 본 연구실에서 직접 합성하였고, 몬모릴로나이트를 유기화 처리한 Cloisite 25A는 Southern Clay Product Ltd. Co.로부터 구매하여 사용하였다. 유기화 점토의 구조를 Scheme 1에 나타내었다. Scheme 1의 유기화 구조에 의하면, C<sub>16</sub>BIMD-Mica와 Cloisite 25A는 모두 알킬기를 가지고 있어 PE 고분자에 분산이 잘 되도록 하였고, 특히 C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 경우에는 방향족 고리를 포함하여 필름이나 가공

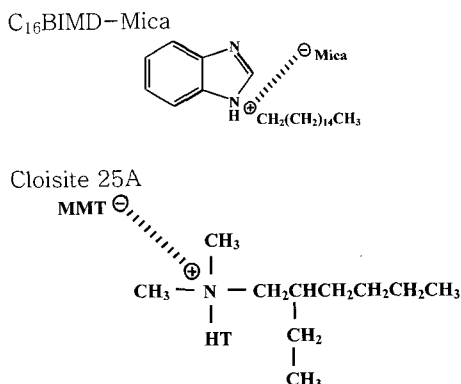
시에 내열성을 가지도록 하였다. 구입한 일반 용매는 정제하지 않고 사용하였으며, 점토는 Kunimine사에서 구입한 Mica를 사용하였다.

**유기화 점토(C<sub>16</sub>BIMD-Mica)의 합성.** 본 연구에 사용된 유기화 점토(C<sub>16</sub>BIMD-Mica)는 Na<sup>+</sup>-Mica와 1-hexadecane benzimidazole chloride(C<sub>16</sub>BIMD-Cl<sup>-</sup>)의 이온 교환 반응을 이용하여 본 연구실에서 직접 합성하였다. 합성 방법은 500 mL 플라스크에 29.55 g(0.25 mole)의 benzimidazole과 250 mL의 acetonitrile을 넣고 녹인 후 80 mL(0.25 mole)의 1-bromohexadecane을 첨가한다. 이 용액은 80 °C에서 10일 동안 반응시켰다. 이렇게 얻은 11.0 g의 1-bromohexadecane benzimidazole을 증류수 500 mL와 에탄올 300 mL 그리고 염산(HCl) 15 mL의 혼합 용매에 80 °C에서 분산시켰다. 15.0 g의 Na<sup>+</sup>-Mica를 200 mL의 증류수에 분산시킨 용액을 C<sub>16</sub>BIMD-Cl<sup>-</sup> 용액에 첨가한 혼합 용액을 3시간 동안 격렬히 반응시켰다. 침전물은 여과하여 얻었으며, 물과 에탄올 혼합 용매로 여러번 씻어주었다.

**유기화 점토를 이용한 UHMWPE 나노복합체 필름의 제조.** UHMWPE 나노복합체 필름은 UHMWPE를 파라핀 오일에 용해시키고 동시에 무기물 충전체인 유기화 점토를 나노 크기로 분산시켜 제조하였다.

다양한 유기화 점토의 농도에 따라 나노복합체 필름을 얻었는데, 그 방법은 모두 비슷하였다. 따라서 본고에서는 유기화 점토가 C<sub>16</sub>BIMD-Mica이며 C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 함량이 1 wt%인 UHMWPE 나노복합체 필름 만드는 방법만을 예로 들겠다 : 250 mL 삼구 플라스크에 분말 상태의 UHMWPE 0.792 g과 파라핀 오일 35.64 g을 넣고 질소 분위기하에서 온도를 서서히 단계적으로 올려 녹인다. 한편으로는 작은 시료 병에 유기화 점토 0.008 g을 파라핀 오일 8 g에 분산시킨다. C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 더 나은 분산을 위해서 하루 전에 미리 오일에 분산시켜 놓았으며, 분말 UHMWPE를 녹이는 것과 동일하게 온도를 올려서 동일한 조건을 유지시킨다. UHMWPE의 오일에 대한 고형분은 1.8 wt%로 항상 일정하게 하였다. 고형분이 1.8 wt% 이상이 되면 더 이상 점토가 고르게 분산이 되지 않았고 일정한 두께의 필름도 얻기가 어려웠다.

UHMWPE 분말을 오일에 용해시키는 과정은 여러 단계를 거쳤다. 예를 들어, 실온에서 70 °C까지 1 °C/min로 가열하였고, 70 °C에서 15 min 유지하였다가 100 °C까지는 1 °C/min로 가열하였으며, 130 °C까지 3 °C/min로 다시 가열한다. 이때 120 °C부터는 UHMWPE 분말 입자들이 조금씩 뭉치기 때문에 짧은 시간에 온도를 올려주면서 강하게 교반시켜야 130 °C에서 균일한 젤(gel)을 얻을 수 있다. 이후에 130 °C에서 30분 유지하였다가 1 °C/min로 가열하여 160 °C까지 올리고 30분 유지하였다가 다시 1 °C/min로 가열하여 180 °C까지 온도를 올린다. 온도를 180 °C에서 30분 유지시키면 균일한 용액이 얻어진다. 여기에 따로 분산시켜둔 유기화 점토를 천천히 적하하여 1시간 동안 충분히 저어주면 유기화 점토가 UHMWPE와 섞인 혼합 용액이 만들어진다. 이렇게 만들어진 혼합 용액은 180 °C의 오븐에 미리 넣어둔 유리판 위에 부어 casting한 후 기포가 없어질 때까지 15분 정도 두었다가 오븐을 끄고 서서히 식히면 젤 상태의 필름이 만들어진다. 젤 상태의 필름은 다량의 오일을 포함하고 있기 때문에 용매로 사용한 오일을 제거하기 위한 용매 제거제로는 노르말 헵탄(n-heptane)이 사용되었다.



\*HT : Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

**Scheme 1.** Chemical structures of organoclays.

젤 형태 속의 용매를 제거하기 위해 5일 정도 헵탄 속에 방치한 후 유리판을 꺼내어 150 °C의 오븐에서 1시간 30분 정도 방치해 두면 헵탄이 휘발되어 제거되면서 두껍고 불투명한 젤 상태의 필름의 두께는 점점 얇아지고 색깔 또한 투명해진다. 남아있는 용매를 모두 제거하기 위해 150 °C 진공 오븐에서 1시간 방치한다. 필름을 상온에서 식힌 후 유리판으로부터 나노복합체 필름을 떼어낸다. 이렇게 만들어진 UHMWPE/C<sub>16</sub>BIMD-Mica 나노복합체 필름의 두께는 대개 35~45 μm 정도 되었다. 분자량이 워낙 높아 엉켜있는 PE 사슬 사이에 용매가 여전히 남아있으므로 이것을 완전히 제거하기 위해 마지막 과정으로 헵탄 속에 필름을 넣어 5분 sonication하고 1분 정도 쉬고, 이런 과정을 3번 반복한 후에 100 °C 진공 오븐에서 12시간 건조시켰다.

유기화 점도가 C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 경우에는 3 wt%가 첨가된 나노복합체 필름을 얻을 수 있었으나, Cloisite 25A의 경우에는 유기화 점도를 3 wt% 첨가 했을 때에는 분산이 너무 불량하여 균일한 필름을 얻지 못하였다.

**특성조사.** 나노복합체 필름의 열적 성질을 조사하기 위해 DSC와 TGA(Dupont 910 열 분석기)를 사용하였다. 승온 속도는 분당 20 °C이었고 질소 기류 속에서 측정하였다. 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffractometer, WAXD)는 Cu-Kα 타겟을 이용하는 PANalytical(Netherland), X'Pert PRO-MRD를 사용하여 측정하였다. 측정 범위와 측정 속도는 2θ=2~12° 범위로 분당 2°의 속도로 상온에서 측정하였다.

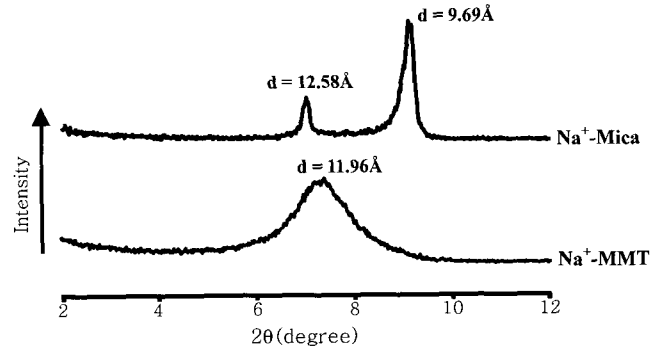
나노복합체 중 점토의 분산을 측정하기 위해 필름 형태의 시료를 플라즈마 에칭(PT7160, Plasma Barrel Etcher) 처리 뒤 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, Hitachi S-2400)을 사용하였다. 에칭은 10 Pa의 압력으로 1분 에칭후 5분 열식함을 5회 반복하였으며, Reflect power는 650이었고, Forward power는 100으로 하였다. 투과 전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 사진을 얻기 위해 시료를 에폭시로 경화시킨 후, 유리 칼이 장착된 마이크로톰(Microtome)을 이용해 시료를 제조하였다. 시료의 두께는 대략 60~90 nm이었으며, 사용된 TEM은 Leo 912 OMEGA(CARL ZEISS), EF-TEM이었다.

나노복합체 필름의 기계적 물성 측정은 Instron Mechanical Tester(모델 번호 5564)를 사용하였고, 측정시의 cross-head 속도는 분당 5분 이었다. 인장 시험의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료당 약 10회 이상의 실험으로 최저값과 최대값을 버리고 나머지를 평균하였다.

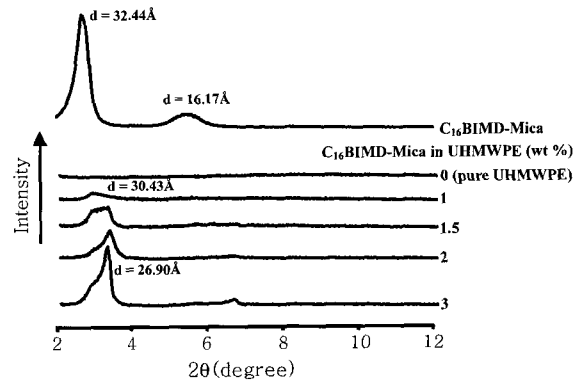
나노복합체 필름의 기체 차단 특성을 측정하기 위해 산소투과도(OX-TRAN Model 2/61, Mocon)를 사용하였고, 측정시의 시편 면적은 10 cm<sup>2</sup>이었고, 온도와 압력은 23 °C와 760 mmHg에서 실험하였으며, 각 시료당 5시간 동안 측정하였다. 또한 상대습도(relative humidity; RH)를 0, 60, 85%로 변화시켜가며 측정하였다.

## 결과와 토론

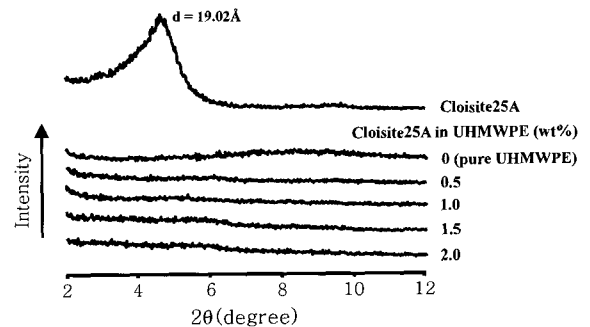
**넓은 각 X-선 회절도.** 순수한 점토(Pristine clay)인 Na<sup>+</sup>-Mica와 Na<sup>+</sup>-MMT의 X-선 회절도(XRD) 결과를 Figure 1에 나타내었



**Figure 1.** XRD patterns for Na<sup>+</sup>-mica(Mica) and Na<sup>+</sup>-monmorillonite(MMT).



**Figure 2.** XRD patterns for C<sub>16</sub>BIMD-Mica, and UHMWPE nanocomposite films with various C<sub>16</sub>BIMD-Mica contents.



**Figure 3.** XRD patterns for Cloisite 25A, and UHMWPE nanocomposite films with various Cloisite 25A contents.

고, 점토 농도에 따른 UHMWPE 나노복합체 필름의 XRD 결과를 Figures 2과 3에 나타내었다. Figure 1에서, 순수한 점토인 마이카의 고유 피크는 2θ=7.02°(d=12.58 Å)과 2θ=9.12°(d=9.69 Å)에서 매우 예리하게 나타났다.

순수 점토를 유기화 반응시킨 C<sub>16</sub>BIMD-Mica는 각각 2θ=2.72°(d=32.44 Å)과 2θ=5.46°(d=16.17 Å)에서 특성 피크 값을 보여주었다(Figure 2). 이로부터 유기화 부분이 도입된 합성한 유기화 점토는 점토 층의 층간(interlayer) 거리를 상당히 벌려주어 고분자 사슬의 삽입에 매우 좋은 유기화 점토가 되었음을 알았다.<sup>24-26</sup> 복합재료의 경우에는 점토의 양이 겨우 1 wt% 첨가하였음에도 2θ=

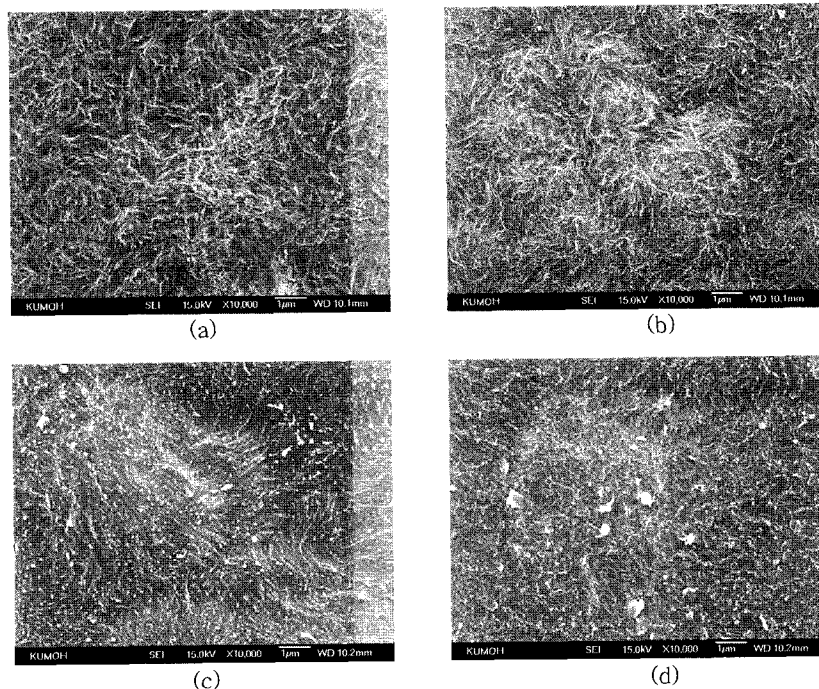
2.90°의 약한 결정화 피크를 볼 수 있었고, 점토의 양이 1.5 wt%까지 증가하면 이 X-선 피크의 세기는 약간 증가하였지만 동시에  $2\theta=3.28^\circ$  ( $d=26.90 \text{ \AA}$ )의 피크도 생겼는데, 이때  $2\theta=3.28^\circ$ 의 피크는 유기화 점토의 양이 1.5에서 3 wt%로 증가함에 따라  $2\theta=2.90^\circ$ 의 피크는 점점 작아지는 대신  $2\theta=3.28^\circ$ 의 피크 세기가 서서히 증가하는 것으로 보아 유기화 점토가 어느 농도 이상이 되면 새로운 결정을 만들고 또한 과량의 점토가 첨가되면 점토가 UHMWPE에 고루 잘 분산되지 못하거나 뭉친다는(agglomeration) 것을 보여 주었다.<sup>27,28</sup> 그러나 이와는 다르게, Figure 3에서 보듯이, 동일한 고분자 매트릭스에 Cloisite 25A를 사용한 경우에는 순수한 UHMWPE는 물론이고 유기화 점토가 2 wt%까지 함유된 복합재료의 경우에도 아무런 결정 피크가 없는 것으로 미루어 UHMWPE를 이루는 고분자 사슬들이 점토 층 사이에 잘 삽입되었고, 용액 삽입법을 이용한 나노복합재료에 점토가 매우 잘 분산되어 박리되었음을 알 수 있었다.<sup>29</sup> 그러나 이 결과는 단지 일차적인 결과일 뿐이고, 이런 결과는 후에 거론될 전자 현미경을 통해서 다시 확인해야 할 필요가 있다. 또한 용액 삽입법(solution intercalation method)에 의해 Cloisite 25A 농도가 0~3 wt%까지는 분산된 필름이 유기화 점토의 종류와 무관하게 반투명의 하얀색을 띄었으나 점토의 양이 그 이상이 되었을 때에는 필름의 표면이 균일하지 못하였고, 불투명하였다.

**모폴로지.** X-선 회절도는 유기화 점토의 분산 형태를 대강 관찰할 수 있고, 분산된 나노복합재료들의 점토 층간 거리인  $d$  값을 측정하기에는 좋은 장치이지만, 점토가 고분자 모체에 분산된 정도를 직접 알아내는 것에는 한계가 있다. 그러나 전자현미경(SEM이나 TEM)을 사용하면 삽입, 박리, 혹은 점토 층들의 뭉친 정도를 직접 알 수 있고, X-선 결과를 상호 보완할 수 있는 장점이 있다. 특히 TEM 분석법은 X-선 회절도의 결과를 확인시킬 수 있을 뿐 아니라

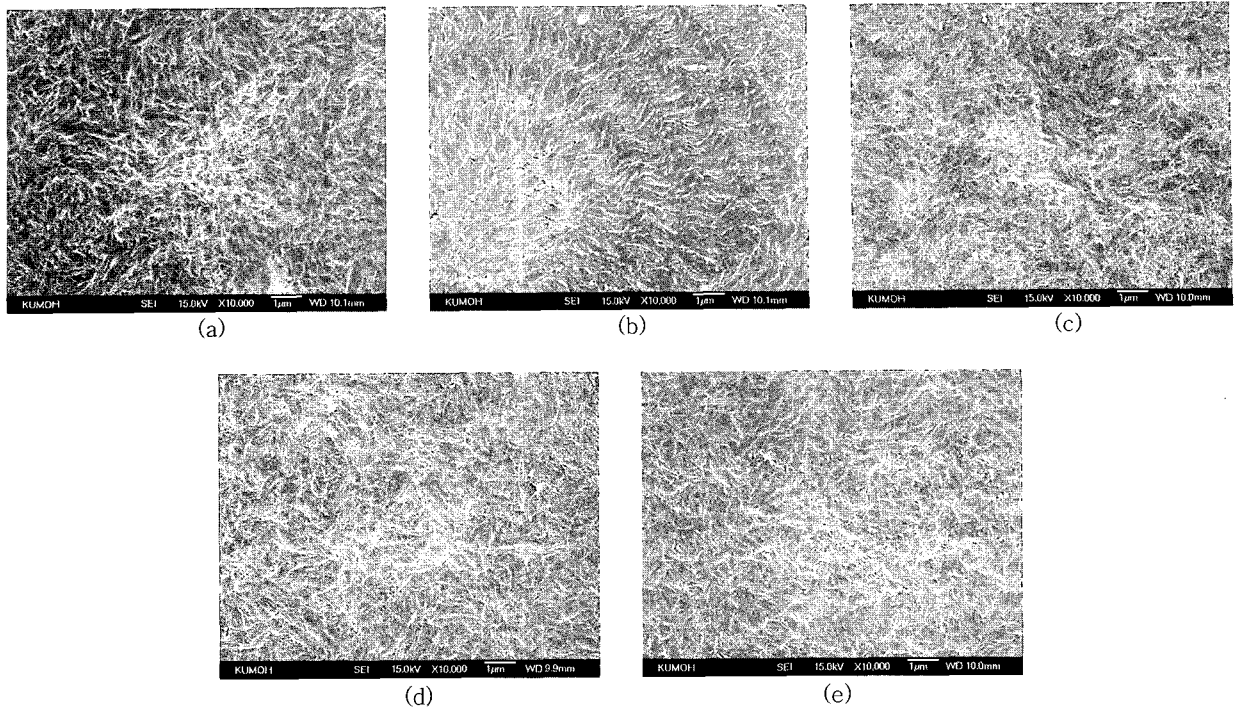
점토의 실제 층간 거리나 점토가 나노 크기로 얼마나 잘 분산되었는지도 보여 준다.<sup>29,30</sup>

우선 SEM을 이용하여 나노복합재료에서 점토의 투입된 양에 따른 분산도를 각각 비교하였다. C<sub>16</sub>BIMD-Mica 경우에는 유기화 점토의 양을 3 wt%까지, 그리고 Cloisite 25A의 경우에는 2 wt%까지 첨가해서 얻은 필름 형태의 나노복합재료를 플라즈마 에칭하여 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. SEM을 이용한 결과를 Figures 4와 5에 나타내었다. Figure 4에는 C<sub>16</sub>BIMD-Mica/UHMWPE 복합재료에 유기화 점토가 0에서 3 wt%로 변화된 필름의 분절된 단면을 SEM으로 보여주고 있다. 점토가 전혀 섞이지 않은 순수한 UHMWPE 필름(Figure 4(a))에 비해 점토가 2 wt%가 분산되면(Figure 4(c)) 필름의 분절된 단면이 점점 더 거칠어지게 됨을 알 수 있다. 그러나 점토가 3 wt%(Figure 4(d))가 되면 표면이 매우 거칠어지고 작은 구멍(void) 들이 관찰될 뿐 아니라 과량의 점토들이 뭉쳐 분산이 매우 불량함을 확인할 수 있다. 따라서 이런 경우에는 점토의 함량이 증가할수록 점토끼리 서로 뭉치게 되어 고분자와의 상용성은 떨어지게 된다. 이 결과들은 이미 앞에서 서술한 XRD의 결과(Figure 2)와도 일치하는 것이다. 점토 함량이 2 wt%와 3 wt%를 비교해보면, 2 wt%일 때 고분자 표면에는 점토 입자들이 보이지만 표면은 그대로 유지되고 있다. 그러나 3 wt%일 때는 과량의 점토 입자들이 서로 뭉쳐서 변형이 일어나고 고분자와 계면이 좋지 않아 많이 거칠어진 것을 확인할 수 있다.

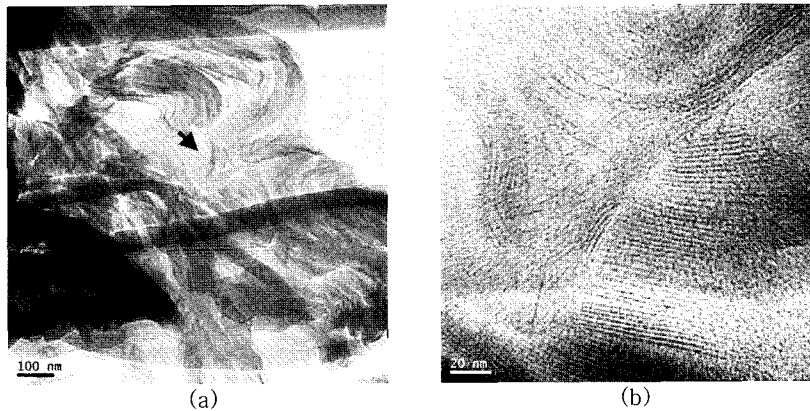
유기화 점토를 Cloisite 25A를 사용한 경우에도 마찬가지로 Figures 5(a-e)에서 볼 수 있듯이, 첨가되는 점토의 양이 0~2 wt%가 되면 입자의 개수는 점점 증가함을 보였고, 2 wt%일 때(Figure 5(e))는 하얀 점으로 보이는 점토 입자가 많이 관찰됨을 볼 수 있었다. 그러나 Cloisite 25A/UHMWPE 경우에는 앞서 기술된 C<sub>16</sub>BIMD-Mica/UHMWPE의 경우와는 매우 다르게 표면이 거칠어지거나 작은 구멍



**Figure 4.** SEM photographs of (a) 0, (b) 1, (c) 2, and (d) 3 wt% of C<sub>16</sub>BIMD-Mica in UHMWPE nanocomposite films.



**Figure 5.** SEM photographs of (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, and (e) 2.0 wt% of Cloisite 25A in UHMWPE nanocomposite films.



**Figure 6.** TEM micrographs of 2 wt% of  $C_{16}BIMD$ -Mica in UHMWPE hybrid film increasing the magnification levels from (a) to (b).

이 생기거나 점토의 뭉침은 크게 찾아볼 수 없어 분산성은  $C_{16}BIMD$ -Mica 보다는 월등 양호함을 알 수 있었고 이 결과는 이미 Figure 3의 XRD 결과로도 확인할 수 있었다. 그러나 SEM을 이용한 이런 결과는 분산된 점토가 고분자 모체에 싸여 있기 때문에 정확한 분산도나 점토의 크기를 알기가 힘들었다.

점토 층의 분산을 보다 정확히 확인하기 위해 투과 전자현미경(TEM)을 이용하였다. TEM 결과는 층간 구조를 직접 관찰할 수 있기 때문에 점토의 분산을 보다 정량적으로 이해할 수 있다. 유기화점토인  $C_{16}BIMD$ -Mica가 2 wt%일 때의 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 내부의 검은 선은 1 nm 두께의 점토 층을 나타내고, 검정색 선 사이의 공간은 층 사이의 공간을 나타낸다. 그림에서 보듯이 일부의 점토가 고분자에 첨가되어 일부는 분산된 형태를 보이지만 한편으로는 뭉친 형태를 나타내고 있다. 이미 XRD에서 확인했듯이, 점토 함량이 2 wt%일 때는 점토가 약간의 분산된 형태

와 뭉친 현상을 동시에 가진다는 것을 TEM으로 확인할 수 있었다. 이 결과로부터  $C_{16}BIMD$ -Mica를 이용한 UHMWPE 나노복합재료 필름은 점토가 박리된 상태는 아니라는 것을 알 수 있었다. 이처럼 불균일하게 분산된 점토와 고분자의 계면은 외부의 힘에 의해 큰 전단력을 받게 되면 결국은 고분자 사슬과 점토의 상용성이 떨어지게 되어 앞으로 논의할 열적, 기계적 성질에 부정적인 요인으로 작용하게 된다.

한편으로, Cloisite 25A/UHMWPE 경우에도 Figure 7(a)의 점토 부분을 높은 배율로 확대하여 Figure 7(b)에 보였다. 이미 얻은 X-선 결과(Figure 3)에서는 피크가 없어짐에 따른 완벽한 박리 상태를 기대했지만 TEM 사진으로부터는 점토의 일부가 뭉친 것으로 보아 완전히 박리되지 않았음을 확인하였다. 이렇게 XRD와 TEM이 서로 다른 상반된 결과를 보여주는 연구 결과가 많이 발표되었는데,<sup>14,31,32</sup> 이는 이미 설명한대로 TEM이 복합재료 중 점토의 배향이

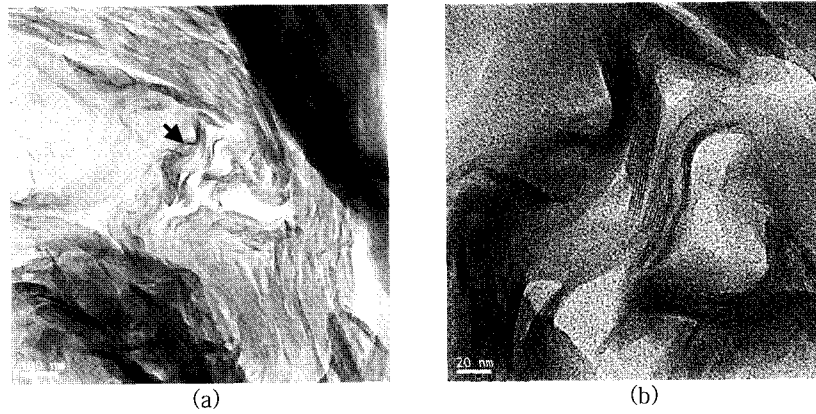


Figure 7. TEM micrographs of 1 wt% of Cloisite 25A in UHMWPE hybrid film increasing the magnification levels from (a) to (b).

Table 1. Thermal Properties of UHMWPE Hybrid Films with Various Organoclay Contents

Organoclay (wt%)	C <sub>16</sub> BIMD-Mica				Cloisite 25A			
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>D</sub> <sup>1</sup> (°C)	w <sub>tR</sub> <sup>600</sup> (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>D</sub> <sup>1</sup> (°C)	w <sub>tR</sub> <sup>600</sup> (%)
0(pure UHMWPE)	-24	133	436	1	-24	133	436	1
0.5	-	-	-	-	-2	133	441	2
1.0	-2	133	437	2	-1	133	444	2
1.5	0	136	436	2	0	133	447	2
2.0	0	134	443	2	0	136	445	2
3.0	0	136	442	4	-	-	-	-

나 분산을 직접 확인할 수 있는데 반해, X-선 회절도는 점토의 농도가 낮을 때에는 회절되는 형태만을 보여주기 때문이다. 즉 Cloisite 25A의 경우에는 최대 겨우 2 wt% 정도의 낮은 농도로 유기화 점토를 분산시키기 때문에 XRD의 결과를 이용해서 점토가 박리됨을 결정하기에는 한계가 있음을 알았다.

**열적 성질.** Table 1에 각각 두 가지 다른 유기화 점토를 사용한 나노복합재료의 열적 성질에 관한 DSC와 TGA 결과를 나타냈다. C<sub>16</sub>BIMD-Mica와 Cloisite 25A의 두 가지 다른 유기화 점토를 사용한 나노복합재료의 유리 전이온도(T<sub>g</sub>)는 점토를 첨가한 전·후의 결과와 비교해 보면, 점토를 첨가하였을 경우에는 첨가하지 않았을 때보다 T<sub>g</sub>가 22~24 °C 증가하였다. 이처럼 점토가 매우 소량 첨가되었을 경우에도 T<sub>g</sub>가 증가하는 이유는, 점토 층 사이에 끼어 있는 고분자 사슬의 움직임이 어려워 결국 사슬의 segmental 움직임이 방해를 받아 T<sub>g</sub>가 증가된 것으로 보인다.<sup>33</sup> 하지만 용융 전이온도(T<sub>m</sub>)의 경우에는 점토 첨가 전·후의 결과에 큰 차이가 없었다. 이 결과는 T<sub>m</sub> 값에는 점토가 큰 영향을 주지 않았고, 점토가 고분자의 결정 거동에 영향을 미치지 않을 뿐 아니라 절연 효과(insulation effect)도 없었음을 알 수 있었다.

C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 경우에, TGA를 이용한 초기 분해온도(T<sub>D</sub><sup>1</sup>) 변화에서 점토가 2 wt%까지는 T<sub>D</sub><sup>1</sup>가 증가하여 점토가 첨가되지 않았을 경우와 비교하면 T<sub>D</sub><sup>1</sup> 값이 약 7 °C 증가함을 알 수 있었다(Table 1). 점토 첨가에 의해 T<sub>D</sub><sup>1</sup>가 증가하는 이유는, 점토가 고분자에 분산되어 열이 이동하는 경로를 차단해서 높은 온도로 가열시 고분자 성분의 휘발을 억제했기 때문으로 설명된다.<sup>33,34</sup> 그러나 점토 함량이 3 wt%로 증가함에도 불구하고 더 이상의 초기 분해온도

의 증가는 없었고 거의 일정한 값을 나타내었다. 따라서 그 이상의 열 안정성 효과는 보지 못하였다. Cloisite 25A의 경우에도 1.5 wt%까지는 열 안정성이 약 11 °C 정도 증가하다가 그 후로는 점토의 양과는 무관하게 일정한 값의 열 분해온도를 보였다. 점토 함량이 증가함에 따라 600 °C에서 가열시의 잔여물 중량(w<sub>tR</sub><sup>600</sup>) 값은 크게 변화하지 않고 거의 일정한 값을 보였다. 이 결과로부터 소량의 유기화 점토 첨가로 T<sub>g</sub>와 T<sub>D</sub><sup>1</sup>에는 증가된 효과가 있었지만 T<sub>m</sub> 값에는 점토로 인한 효과를 보여주지 않았다. 또한 두 가지 유기화 점토 중 C<sub>16</sub>BIMD-Mica 보다는 Cloisite 25A가 열적 성질에 보다 더 효과적이었다.

**기계적 성질.** Table 2에 유기화 점토 분산 양에 따른 최종 인장 강도, 초기 탄성률의 변화를 각각 나타내었다. C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 경우에, 최종 인장 강도는 점토의 양이 0~2.0 wt%로 증가함에 따라 15에서 19 MPa로 증가하였다. 그러나 이 값은 유기화 점토의 양이 3.0 wt%로 증가하면 오히려 17 MPa로 감소하였다. 이런 현상은 이미 여러 논문으로 발표되었는데,<sup>35-37</sup> 임계농도 이상으로 첨가된 과량의 점토가 효과적으로 분산되지 못하고 뭉쳐서 생기는 현상으로 설명할 수 있으며 본 연구에서도 이미 XRD와 전자 현미경으로 확인한 바 있다(Figures 2와 4(d)). 초기 인장 탄성률의 경우에는 첨가되는 유기화 점토의 양에 따라 탄성률이 일정하게 증가하다가 일정한 점토 농도 이상에서는 인장 강도의 경우와 마찬가지로 감소하는 결과를 보여 주었다(Table 2). 즉 점토의 양이 0에서 2 wt%로 증가함에 따라 탄성률도 877에서 1316 MPa로 무려 50%나 증가하였다. 이처럼 탄성률이 증가하는 이유는 점토 자체가 가지고 있는 강인함과 큰 값의 aspect ratio를 가진 점토의 일정한

**Table 2. Tensile Properties of UHMWPE Hybrid Films with Various Organoclay Contents**

Organoclay (wt%)	C <sub>16</sub> BIMD-Mica		Cloisite 25A	
	Ult.Str.	Ini.Mod.	Ult.Str.	Ini.Mod.
	MPa	MPa	MPa	MPa
0 (pure UHMWPE)	15	877	15	877
0.5	—	—	16	937
1.0	18	950	17	1129
1.5	18	1053	19	1450
2.0	19	1316	17	967
3.0	17	933	—	—

배향성으로 설명할 수 있다. 더욱이 점토 사이에 삽입된 고분자의 배향된 주사슬이 늘어나기 어려운 점토 탄성률의 증가에 도움이 될 수 있다.<sup>38,39</sup> 그러나 그 이상의 점토 농도가 증가하면 오히려 감소하였는데 이 결과는 이미 앞에서 설명한대로 임계 농도 이상의 과량의 유기화 점토 첨가는 잘 분산되지 못하고 뭉쳐진 점토로 인해 복합재료의 고분자-점토 또는 점토-점토간 계면에서의 결합력이 약해져서 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

Table 2에 보였듯이 Cloisite 25A의 경우에도 C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 경우와 전체적으로 비슷한 경향성을 보였는데, 최고 인장 강도는 점토의 양이 0에서 1.5 wt%로 증가함에 따라 15에서 19 MPa로 증가하였다. 이 값은 점토의 양이 2.0 wt%가 되면 오히려 17 MPa로 감소하였다. 역시 마찬가지로 초기 탄성률도 첨가되는 Cloisite 25A의 양에 따라 변화하였는데, 예를 들어, 유기화 점토가 1.5 wt% 일 때에는 순수한 UHMWPE(877 MPa)에 비해 약 65%(1450 MPa)나 증가하였다가 2.0 wt%의 점토 농도에서는 967 MPa로 오히려 감소하였다.

결국 인장 강도나 탄성률은 분산되는 유기화 점토의 농도에 따라 변하며, 특히 유기화 점토의 양은 임계 농도 이상에서는 오히려 복합재료의 기계적 성질을 떨어뜨리는 역 효과를 보여 주었으며, 두 가지 유기화 점토 중, C<sub>16</sub>BIMD-Mica보다는 Cloisite 25A가 더 효과적이었는데, 이는 이미 XRD나 전자현미경으로 관찰한 것처럼 Cloisite 25A가 고분자 매트릭스에 보다 잘 분산되었기 때문으로 생각할 수 있다.

기체 투과도. 무기물 첨가체가 분산된 나노복합재료들은 기체의 종류에 무관하게 첨가체의 양에 따라 기체 투과도가 대체로 감소하는 것으로 알려져 있다. 고분자를 매트릭스로 사용하였을 경우에도 고분자 사슬과 첨가체 사이의 상용성이나 인력에 따라 투과도에 큰 변화를 주게 된다. 예를 들어, 두 물질 사이의 상용성이 클 때에는 고분자 매트릭스 중에 존재하는 큰 aspect ratio를 가지는 단단한 판 모양의 점토로 인해 기체 분자가 쉽게 통과하지 못하고 구부러진 경로(tortuous paths)를 지나야 하기 때문에 자연히 기체 투과도는 감소하게 된다.<sup>40-43</sup>

Table 3에 필름에 대한 산소(O<sub>2</sub>) 투과도를 유기화 점토의 종류와 농도에 따라 나타내었다. C<sub>16</sub>BIMD-Mica를 이용한 나노복합체의 경우에는 점토의 함량이 2.0 wt%까지는 2027에서 1304 cc로 일정하게 감소하다가 3.0 wt%의 유기화 점토에서는 오히려 1785 cc로 증가하였다. Cloisite 25A의 경우에도 C<sub>16</sub>BIMD-Mica의 경우와 마찬가지로 점토의 함량이 1.5 wt%까지는 1297 cc로 일정

**Table 3. Gas Permeabilities of UHMWPE Hybrid Films with Different Organoclay Contents**

Organoclay (wt%)	O <sub>2</sub> TR(cc/[m <sup>2</sup> -day])	
	C <sub>16</sub> BIMD-Mica	Cloisite 25A
0 (pure UHMWPE)	2027	2027
0.5	—	1740
1.0	1525	1442
1.5	1391	1297
2.0	1304	2384
3.0	1785	—

**Table 4. O<sub>2</sub>TR Permeabilities<sup>a</sup> of UHMWPE Hybrid Films Containing 1.5 wt% Organoclay with Various Relative Humidities**

Organoclay	Relative humidity (%)		
	0	60	85
Pure UHMWPE	2027	2018	2021
C <sub>16</sub> BIMD-Mica	1391	1434	1393
Cloisite 25A	1297	1263	1350

<sup>a</sup>Transmission rate is shown in unit of cc/[m<sup>2</sup>-day].

하게 감소하다가 2.0 wt%의 유기화 점토에서는 오히려 2384 cc로 투과도가 증가하였다. 이런 결과는 앞의 기계적 성질에서 서술한 바와 같이 임계농도 이상의 유기화 점토를 첨가하면 점토의 뭉침으로 효과적인 분산을 할 수 없어 오히려 기체의 투과도가 증가하는 것으로 풀이할 수 있다.

기체 투과도에 대한 효과는 다음의 두 가지로 설명할 수 있다.<sup>44,45</sup> 그 첫 번째는 고분자 사슬의 세그멘탈 움직임(polymer chain-segmental motion)이고 두 번째는 점토 층 사이에서 일어나는 기체 확산 거리와 필름 두께의 비로 결정이 되는 우회 경로 비(detour ratio)에 의해 결정된다. 본 연구 결과에 의하면 비록 작은 차이지만 C<sub>16</sub>BIMD-Mica를 이용한 나노복합체의 경우보다 Cloisite 25A의 경우가 기체 차단에 더 효과적이었다. 이미 앞에서 지적한 대로, 구조적으로 방향족 고리를 포함하는 C<sub>16</sub>BIMD-Mica는 Cloisite 25A에 비해서 고무 분산되지 못했으며, 고분자 사슬의 분자 쌓임을 방해해서 많은 자유 부피가 생기게 되어 결과적으로 기체 투과도가 같은 농도에서는 Cloisite 25A 보다 효과적이지 못하였다.

1.5 wt%의 유기화 점토를 포함하는 나노복합체 필름의 기체 투과도를 상대 습도 변화에 따라 Table 4에 보였다. 순수 UHMWPE는 상대 습도가 0~85%까지 변화를 주었으나 거의 변화하지 않았다. 이 결과는 비극성의 PE 필름이 습도에 무관함을 보여주었다. 마찬가지로 C<sub>16</sub>BIMD-Mica와 Cloisite 25A를 1.5 wt% 사용한 나노복합체 필름도 전체적으로는 기체 투과도에 거의 큰 변화가 없는 것으로 보아 본 연구에서 얻은 나노복합체 필름도 습도에 무관함을 알 수 있었다.

## 결론

UHMWPE의 새로운 특성과 향상된 물성을 찾기 위해, 매트릭스 고분자인 UHMWPE에 무기물 충전제인 유기화 점토를 다양한 농도로 분산시켜 나노복합체 필름을 제조하였다. C<sub>16</sub>BIMD-Mica와



Cloisite 25A를 유기화 점토로 사용하여 파라핀 오일 속에서 용액 intercalation 법으로 필름 형태의 나노복합체료를 얻었다. 얻어진 나노복합체 필름은 유기화 점토의 농도에 따라 열적, 기계적 성질 및 모폴로지, 기체 투과도 등을 측정 후 그 값들을 서로 비교하였다.

열적 성질은 소량의 유기화 점토 첨가로  $T_g$ 와  $T_D$ 에는 증가된 효과가 있었지만  $T_m$  값에는 점토로 인한 효과를 보여주지 않았다. 기계적 성질에서는 일정한 임계농도까지 분산되었을 때에는 기계적 성질이 증가되었으나 그 이상 분산되었을 때에는 오히려 인장 성질이 감소하였다. 이런 경향은 전자 현미경을 이용한 모폴로지를 통해 확인할 수 있었다. 산소 투과도에서도 기계적 성질과 마찬가지로 일정한 임계농도까지는 기체 투과도가 감소하였으나 그 이상의 농도에서는 오히려 기체 투과도가 증가하였다. 또한 상대 습도 별 투과도 측정 결과에서는 습도와 무관하게 산소 투과도의 값이 거의 일정하였다.

전체적으로 볼 때 나노복합체료를 위해 본 연구에 사용된 두 가지 유기화 점토중 Cloisite 25A가 C<sub>16</sub>BIMD-Mica에 비해 더욱 효과적인 물성을 보여 주었으며, 소량의 유기화 점토의 분산만으로도 UHMWPE의 열적, 기계적 성질 및 기체 차단성을 향상시키는데 매우 효과적임을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- J. S. Kong and S. Y. Han, *Polymer Science and Technology*, **12**, 183 (2001).
- T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2001.
- Y. Imai, S. Nishimura, E. Abe, H. Tateyama, A. Abiko, A. Yamaguchi, T. Aoyama, and H. Taguchi, *Chem. Mater.*, **14**, 477 (2002).
- G. Lagaly, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 1 (1999).
- A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119 (1995).
- K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
- M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, and U. W. Suter, *Macromolecules*, **36**, 9851 (2003).
- R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
- J.-H. Chang, Y. U. An, and G. S. Sur, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **41**, 94 (2003).
- J.-H. Chang, J. H. Yeun, G. S. Bang, B. J. Park, and S. K. Ham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 591 (2006).
- Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1998).
- J. S. Shelley, P. T. Mather, and K. L. DeVries, *Polymer*, **42**, 5849 (2001).
- Y. Li and H. Ishida, *Chem. Mater.*, **14**, 1398 (2002).
- X. Li, T. Kang, W.-J. Jo, J.-K. Lee, and C.-S. Ha, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1306 (2001).
- J.-H. Chang, S. J. Kim, and M. K. Mun, *Polymer(Korea)*, **29**, 190 (2005).
- K. E. Strawhecker and E. Manias, *Chem. Mater.*, **12**, 2934 (2000).
- I. Cendoya, D. Lopez, A. Alegria, and C. Mijangos, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1968 (2001).
- J.-H. Chang, T. G. Jang, K. J. Ihn, W. K. Lee, and G. S. Sur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3208 (2003).
- I. L. Jin, T. T. Albrecht, H. C. Kim, T. P. Russell, and J. Wang, *Polymer*, **42**, 5947 (2001).
- S. Hotta and D. R. Paul, *Polymer*, **45**, 7639 (2004).
- M. A. Osman, J. E. P. Rupp, and U. W. Suter, *Polymer*, **46**, 8202 (2005).
- S. H. Ryu and Y. W. Chang, *Polym. Bull.*, **55**, 385 (2005).
- L. Százdi, B. P. Jr, G. J. Vancso, and B. Pukánszky, *Polymer*, **47**, 4638 (2006).
- J.-H. Chang and Y. U. An, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **40**, 670 (2002).
- S. H. Hsiao, G. S. Liou, and M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
- Y. Ke, J. Lu, X. Yi, J. Zhao, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 808 (2000).
- J.-H. Chang, S. J. Kim, and S. Im, *Polymer*, **45**, 5171 (2004).
- J.-H. Chang, M. K. Mun, and I. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2009 (2005).
- A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 808 (2003).
- 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).
- G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
- R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
- J.-H. Chang, B. S. Seo, and D. H. Hwang, *Polymer*, **43**, 2969 (2002).
- T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
- J.-H. Chang and B. Y. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 939 (1996).
- K. K. Chawla, *Composite Materials Science and Engineering*, Springer-Verlag, New York, 1987.
- W. A. Curtin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2837 (1991).
- L. Chen and S.-C. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3298 (2003).
- Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
- D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
- C. Joly, M. Smaïhi, L. Porcar, and R. D. Noble, *Chem. Mater.*, **11**, 2331 (1999).
- T. Ebeling, S. Norek, A. Hasan, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1461 (1999).
- D. H. Weinkauf and D. R. Paul, *In Effect of Structural Order on Barrier Properties*, W. J. Koros, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
- K. Ghosal, B. D. Freeman, R. T. Chern, J. C. Alvarez, J. G. de la Camoa, A. E. Lozano, and J. de Abajo, *Polymer*, **36**, 793 (1995).
- B. Xu, Q. Zheng, Y. Song, and Y. Shangguan, *Polymer*, **47**, 2904 (2006).