

아라미드/충상 실리케이트 나노 복합재료의 특성 (3)

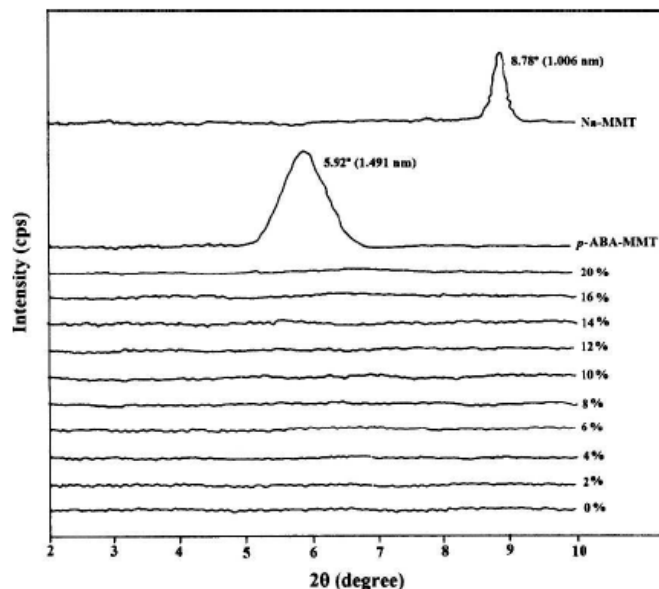
3. 결과 및 토의

미처리 아라미드로 만들어진 얇은 필름은 투명하고 옐로위시 브라운(yellowish brown) 색상이었다. 이 색은 유기 클레이(organoclay) 추가에 따라 다크 옐로위시 브라운(dark yellowish brown) 색으로 변했다. 나노 복합필름의 투명도는 클레이 추가에 따라 점차적으로 감소하여 반투명상태가 되었으며, 유기 클레이 함량이 그 이상으로 높아지면 불투명하게 되었다. 나노 복합재료의 특성은 아래와 같다.

A. X-선 회절

폴리아미드를 기반으로 하는 나노 복합재료 내에서의 유기 클레이의 분산은 2 θ 영역에서 얻어진 X-ray 회절 패턴으로 확인된다. 미처리 Na-MMT 클레이의 2 θ 값은 8.78°이며, 이는 약 1.006 nm의 기저 간격(basal spacing)에 해당한다. 나노 복합재료 제조에 사용하기 위해 유기적으로 개질시킨 MMT의 2 θ 값은 5.92°(1.491 nm)이다. 이 피크 값으로 Na-MMT의 결정면 간의 거리가 증가하고 친유기성 *p*-ABA-MMT로 바뀌는 것을 확인한다. *p*-ABA-MMT의 2 θ 값이 5.92°(1.491 nm)로 회절 피크를 나타낸 반면, 2 ~ 20 wt%의 *p*-ABA-MMT를 함유한 나노 복합재료의 2 θ 값은 2 ~ 10° 범위에서 회절 피크를 나타내지 않았다. 이러한 결과들은 아라미드 매트릭스에 분산된 클레이 조각들이 매우 무질서함을 의미하며, 이는 TEM 관찰 결과에서도 확인된다. 나노 복합재료 내에서의 클레이의 분산은 삽입제(intercalating agent)의 특성과 이후 공정에서의 고분자쇄와의 상호작용에 의해 영향을 받는다. 팽윤제(swelling agent)의 아민 말단기(amine end group)는 실리케이트 층과 이온적으로 반응 하고, 산성기(acid group)는 클레이 층간 공간에 분산되어 있는 폴리아미드 분자쇄의 아민기와 반응한다. 이러한 반응 때문에

폴리아미드 분자쇄가 클레이의 층간 공간으로 삽입되면, 층간 팽창이 일어나 폴리아미드의 트랜지셔널 엔트로피(translational entropy)는 증가하고 컴포메이션얼 엔트로피(conformational entropy)는 감소한다. 그러나 이와 동시에 개질된 클레이는 컴포메이션얼 엔트로피를 얻는다. 나노층의 미세 분산은 엔트로픽(entropic)과 엔탈픽(enthalpic)의 영향을 받으며, 이는 고분자 및 클레이의 특성과 관계가 있다. 극성 고분자인 폴리아미드는 고분자와 개질된 클레이 사이의 엔탈픽 전이를 쉽게 하는데, 이는 폴리아미드 분자쇄가 클레이 층간 공간으로 보다 쉽게 분산되도록 한다.

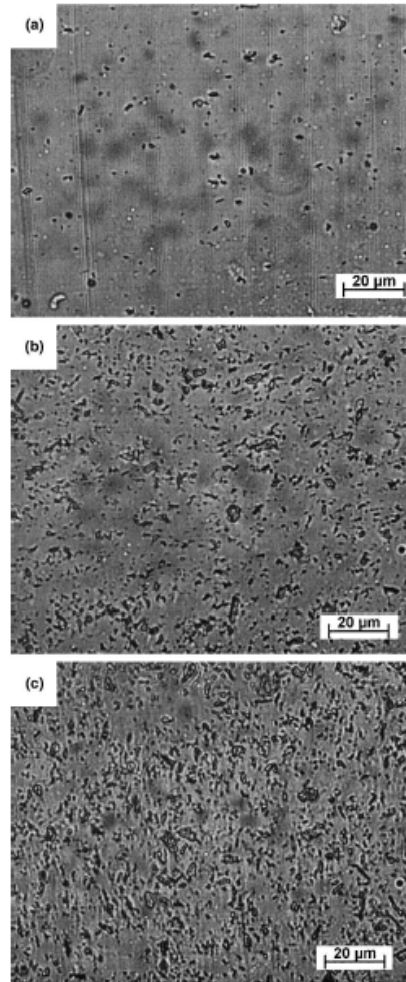


<그림 1> 아라미드/p-ABA-MMT 나노 복합재료의 X-선 회절 패턴

B. 편광현미경(Polarized optical microscopy)

폴리아미드 매트릭스 내에 있는 클레이의 분산을 편광현미경으로 분석하였다. 샘플을 마이크로톰으로 얇게 잘라 <그림 2>와 같이 낮은 배율에서 현미경으로 관찰하였다. 나노 복합재료에 유기 클레이가 전체적으로 균일하게 분산된 것으로 관찰되었으며, 유기 클레이의 비율이 높아짐에 따라 응집되는 경향이 나타났다. 이러한 응집은 둘 이상의 입자

등어리로 몇몇 지점에서 관찰되었다.

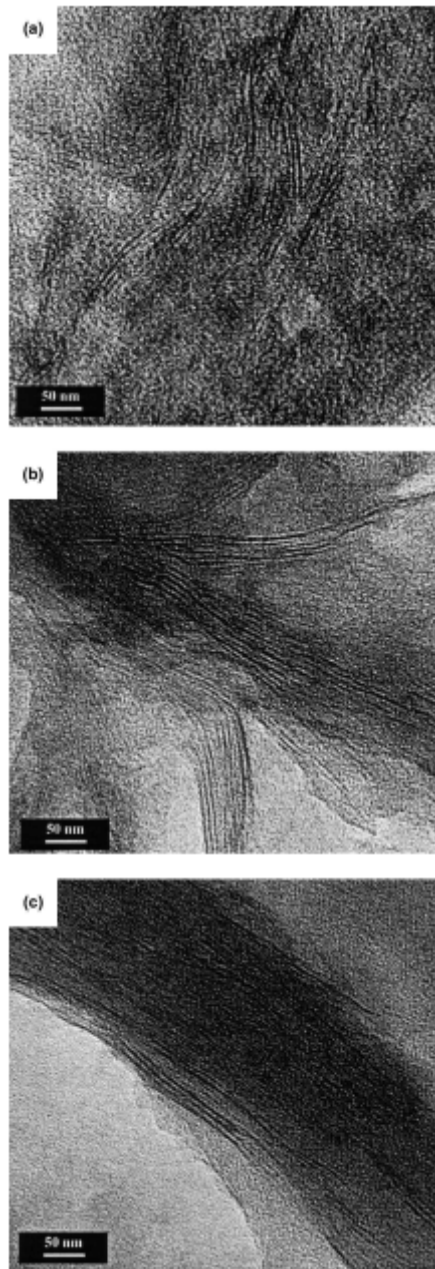


<그림 2> *p*-ABA-MMT 함유율에 따른 나노 복합재료의 편광현미경 사진

(a) 4 wt%, (b) 10 wt%, (a) 20 wt%

C. 투과전자현미경(TEM, Transmission electron microscopy)

나노 복합재료 내에서 실리케이트 층의 분산 수준은 X-ray 회절 및 편광현미경을 이용하여 추정하였으며, TEM을 이용한 직접적인 관찰을 통해 내부 모폴로지에 대해 추가로 분석하였다.



<그림 3> *p*-ABA-MMT 함유율에 따른 나노 복합재료의 TEM
마이크로그래프

(a) 4 wt%, (b) 10 wt%, (a) 20 wt%

유기 클레이 함유율이 각각 4, 10, 20 wt%인 아라미드/*p*-ABA-MMT 나노 복합재료의 TEM 마이크로그래프는 <그림 3>과 같으며, 고분자 매트릭스 내에서 박리되고 삽입된 형태를 나타내고 있다. 유기 클레이 함유율 4 wt%인

나노 복합재료의 미세 구조는 <그림 3>의 (a)와 같이 고분자 매트릭스에서 실리케이트 층이 분열된 형태를 나타내었다. 유기 클레이의 함유율이 10 wt%로 높아지면, <그림 3>의 (b)와 같이 실리케이트 층은 배열된 응집형태가 여러 갈래로 갈라지는 형태를 나타내었다. 하지만 이 응집체는 크기가 너무 작아 X-ray 회절패턴의 반사피크에 나타나지 않는다. <그림 3>의 (c)의 TEM 사진과 같이 유기 클레이 함유율이 20 wt%인 아라미드/p-ABA-MMT 나노 복합재료의 경우, 실리케이트가 커다란 응집 형태를 나타내었으며, 유기 클레이층 사이로 고분자 분자쇄들이 삽입된 형태의 나노 복합재료 구조를 나타내었다. 전반적으로, 클레이의 농도가 높을 때 나노층은 박리, 무질서 및 삽입되는 형태를 나타낸다. TEM 관찰 결과, 유기 클레이 함유율이 낮은 경우에는 분산 수준이 높았지만, 유기 클레이 함유율이 높은 경우에는 무질서하고 매우 작은 결정 크기를 갖는 작은 응집체가 관찰되었다.

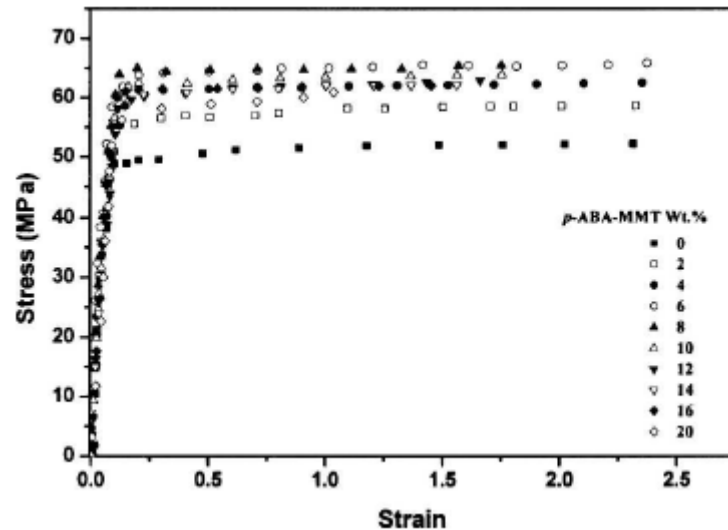
D. 물리적 특성

이와 같은 나노 복합재료를 이용한 나노 복합필름은 옅로위시 브라운 색상이며, 투명하다. 유기 클레이의 함유율이 높아짐에 따라 점차 반투명 상태가 되고, 유기 클레이 함유율이 16 wt% 이상이 되면 나노 복합필름은 불투명하게 된다. 즉 유기 클레이의 함량이 증가함에 따라 나노 복합필름의 투명도는 감소하고 불투명하게 된다. 미처리 폴리아미드 및 2 ~ 20 wt% p-ABA-MMT를 첨가한 나노 복합재료의 인장강력은 <그림 4> 및 <표 1>과 같다.

유기 클레이 함유율이 높아짐에 따라 초기에는 인장강력이 증가했지만, 그 이후에는 감소하였다. <표 1>의 인장 모듈러스 값을 보면, 6 wt%의 유기 클레이 첨가시 모듈러스 값은 1208 MPa로 순수 고분자의 모듈러스 값 179 MPa 보다 증가하였지만, 그 이상 첨가시에는 감소하였다. 최대 모듈러스 값은 6 wt% p-ABA-MMT에서 관찰되며, 강연도(stiffness)가 향상된다.

강연도는 나노층 종횡비에 의한 특성이다. 결정면간 거리가 멀어질수록 실리케이트 층간의 인력은 감소하고 높은 종횡비로 나노층의 박리가 잘 일어나 모듈러스는 향상된다. 아라미드 나노 복합재료의 인장 모듈러스 향상은 고분자 매트릭스와 실리케이트 층 사이의 화학적 결합과 수소결합으로 설명될 수 있다. 모듈러스의 향상 정도는 유기 클레이의 평균길이(종횡비)에 직접적인 영향을 받으며, 실리케이트 층이 균일하게 분산될 경우, 모듈러스 향상에 기여하게 된다. 유기 클레이 함량 6 wt%에서 최대 응력을 나타내며, 그 이상부터는 점차적으로 감소한다. 미처리 폴리아미드의 응력 값은 52 MPa이고, 유기 클레이 함량 6 wt% 일 때, 66 MPa로 인장 강력이 크게 향상된다. 폴리아미드에 무기 원료 첨가시 일정 한계점까지는 물성이 강화되나, 그 이상에서는 감소한다. 유기 원료의 경우는 일반적으로 자유부피(free volume)가 크고 유리전이온도가 낮으며, 높은 응력에 견디지 못한다. 반면 무기 원료는 자유부피가 작고 유리전이온도가 높으며, 높은 응력에 견딜 수 있다. 응력은 고분자 매트릭스부터 무기 필러(filler)까지 효과적으로 전달되며, 결과적으로 인장 특성이 향상된다. 유기 원료와 무기 원료의 혼합으로 두 가지 원료의 좋은 특성이 조합 된다. 유기 클레이의 첨가로 강력이 감소하게 되는데, 이는 취약성(brittleness)이 증가했기 때문이다. 유기 클레이를 많이 첨가하면, 실리케이트 층이 무질서한 형태로 적층되어 분자쇄가 이동해 갈 수 있는 층간 공간이 크게 증가하지 않는다. 신도는 유기 클레이 첨가에 따라 증가하지만, 그 이상 많은 양을 첨가하면 감소한다. 강인성(toughness) 역시 6 wt%까지는 증가하지만, 그 이상에서는 감소한다. 실리케이트 적층으로 신도가 감소되고, 결과적으로 터프니스 역시 감소하게 되는 것이다. 폴리아미드와 유기 클레이 사이의 결합으로 나노 복합재료의 물성이 향상된다. 하지만 고분자는 분자량이 높고 세라믹에 결합을 위한 말단기는 적다. 아라미드 분자쇄에 결합될 수 있는 것 이상으로 유기 클레이가 첨가

되면 취약하게 된다.



<그림 4> 아라미드/p-ABA-MMT 나노 복합재료의 인장-변형을 곡선

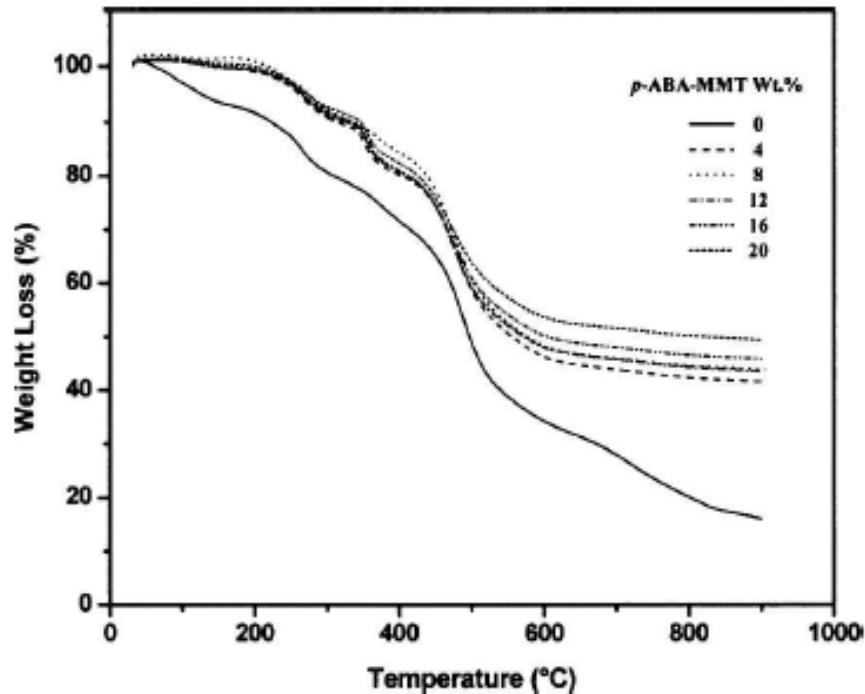
<표 1> 아라미드/p-ABA-MMT의 물성

p-ABA-MMT 함유율 (%)	최대 응력 (MPa)±0.1	최대 변형률 ±0.02	모듈러스 (MPa) ±0.2	강연성 (toughness) (MPa) ±0.2	Tg(°C) ±0.3	흡수 평형률 (%)
0.0	52.2	2.31	179.0	116.9	105.1	5.7
2.0	58.6	2.32	782.9	131.4	106.3	5.5
4.0	62.5	2.35	928.8	142.3	107.4	5.4
6.0	66.0	2.37	1208.3	151.5	108.1	4.6
8.0	65.5	1.96	894.5	110.7	109.0	2.0
10.0	63.9	1.75	770.7	107.6	111.4	1.7
12.0	62.9	1.66	740.4	99.4	114.7	1.6
14.0	62.2	1.56	729.3	93.2	116.2	0.6
16.0	62.0	1.45	698.9	86.7	118.1	0.0
20.0	60.9	1.04	517.8	57.8	117.3	0.0

E. 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA)

아라미드/p-ABA-MMT 나노 복합재료의 TGA 분석 결과는 <그림 5>와 같다. 이 복합재료의 열분해 온도는 300 ~ 450 °C였다. 폴리아미드에 유기 클레이를 첨가한 결과, 열 안정성이 향상된 것으로 나타났다. 열분해시 아라미드 매트릭스 내의 유기 클레이 나노층이 휘발되는 것을 차단하여 열

안정성을 향상시키는 것으로 나타났다.



<그림 5> 아라미드/p-ABA-MMT 나노 복합재료의 TGA 곡선
(승온속도 10°C/분, 질소조건)

F. 시차주사열량분석(Differential scanning calorimetry, DSC)

DSC로 측정된 아라미드/p-ABA-MMT 나노 복합재료의 유리전이 데이터는 <표 1>과 같으며, 유기 클레이 함유율 증가에 따라 유리전이온도가 규칙적으로 증가하였다. 유기 클레이 함유율 16 wt% 일 때, 두 재료 사이의 상호작용이 높아져 유리전이온도가 118 °C로 최대였다. 유기 클레이 함유율이 16 wt% 이상 되면 투입된 유기 클레이 모두가 고분자 매트릭스와 상호작용하지 못하여 결과적으로 계면에서의 결합이 약해진다. 실리케이트 층의 양이 증가하면 실리케이트 층과의 결합으로 고분자 분자쇄의 세그멘탈 모션(segmental motion)이 감소되며, DSC 곡선의 베이스라인(baseline)은 보다 높은 온도로 이동한다<표 1>. 이것은 보다 많은 폴리아미드 분자쇄가

천유기성 실리케이트 층과 결합되었다는 것을 의미한다. 즉 고분자쇄의 움직임이 제한되어 나노 복합재료의 유리전이온도가 상승하는 것이다. 나노 복합재료의 유리전이 온도는 미처리 아라미드에 비해 상승하였다. 이러한 거동은 실리케이트 층 속으로 고분자쇄가 삽입되어, 계면 근처의 고분자 세그먼트 모션이 억제되기 때문이다.

G. 흡수율

아라미드/*p*-ABA-MMT 나노 복합재료의 흡수율을 분석하였다. 이 분석을 위해 얇은 나노 복합필름을 일정한 무게로 건조 시켰으며, 시험결과는 <표 1>과 같다. 포화점에서의 나노 복합필름에 의한 흡수량은 유기 클레이 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 폴리아미드의 물성, 특히 인장강력은 흡수로 인해 감소하였다. 미처리 폴리아미드는 168시간 후에 최대 5.7 % 흡수하는데, 이는 고분자 표면의 아미드기가 충분히 노출 되었기 때문이며, 물분자는 이 아미드기와 2차결합을 한다. 유기 클레이의 함량이 증가함에 따라 나노 복합필름의 무게 증가는 점차적으로 감소하는데, 이는 유기 재료와 무기 재료 간의 상호작용 때문이다. 이러한 상호작용은 물과 상호작용하기 위한 아미드기를 감소시킨다. 그리고 불침투성인 클레이층은 나노 복합재료에 침투제가 통과하는 것을 어렵게 만든다. 클레이 고분자 나노 복합재료의 우수한 차단 특성, 화학적 안정성, 낮은 용매흡수, 방염 성능은 나노 복합재료를 통과하는 확산경로를 어렵게 함으로써 나타나는 특성이다.

4. 결론

유기 클레이는 고분자와의 상용성이 있으며, 아라미드 매트릭스를 강화시킨다. 유기 재료와 무기 재료 사이의 화학적 상호작용은 매트릭스 내에서의 *p*-ABA-MMT의 분산을 균일하게 해준다. *p*-ABA-MMT 6 wt% 첨가시 실리케이트 시트(silicate sheet)의 분산은 최적이 되고, 물성이 향상되었다.

유기 클레이의 함량이 높아져 응집이 형성되면 유기 재료와의 결합이 약해지고, 이는 물성 저하를 유발한다. 유기 클레이의 농도가 증가함에 따라 클레이 층이 적층되어 실리케이트 층 사이의 고분자쇄가 삽입되기 어려워진다. 따라서, 클레이 입자의 적층은 나노 복합재료의 물성을 저하시킨다. 이렇게 열적으로 안정된 복합재료는 높은 유리전이온도(Tg)의 증가와 투수성의 감소를 나타낸다.