

기계적 혼합법에 의한 폴리카프로락톤/몬모릴로나이트 나노복합재료 제조

최현국* · 박영해** · 유성구 · 김봉식 · 서길수†

영남대학교 공과대학 화학부 및 고분자소재연구소, *상주대학교 화학공학과, **영남이공대학 화학공학과
(1999년 3월 17일 접수)

The Preparation of Poly(ϵ -caprolactone)/ Montmorillonite Nanocomposite by Mechanical Mixing

H. K. Choi*, Y. H. Park**, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur†

School of Chemical Engineering & Research Center for Polymer Materials,
Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea

**Department of Chem. Indus., Yeungnam College of Science & Technology, Taegu 705-037, Korea

†e-mail : gssur@ynucc.yeungnam.ac.kr

(Received May 17, 1999)

요약: 용융 삽입법으로 poly(ϵ -caprolactone) (PCL)을 몬모릴로나이트 (MMT)에 삽입하기 위하여 도데실암모늄 브로마이드를 이용하여 몬모릴로나이트 내부를 개질한 후, PCL(10000)을 80 °C에서 용융 삽입하였다. XRD의 결과로부터 실리케이트 층사이에 고분자가 삽입됨으로써 실리케이트의 d값이 증가하였음을 확인하였다 (24.5 Å). 그러나 PCL의 양에 따른 실리케이트의 d값의 변화에는 아무런 영향이 없었으며, DSC로 관찰한 결과, PCL이 몬모릴로나이트에 삽입이 진행됨에 따라 PCL의 용융열과 용융점이 감소하였다. 그리고 PCL이 삽입된 DA-MMT (PCL-MMT)와 PCL (80000)을 150 °C에서 15분 동안 two-roll mill로 기계적으로 혼합하여 XRD와 TEM으로 관찰한 결과 PCL의 매트릭스에 실리케이트 층이 독립적으로 잘 분산되어 있는 PCL/clay 나노복합재료를 제조할 수 있었다. 나노복합재료일 경우 PCL의 결정화 온도와 결정화 속도가 증가하였다.

ABSTRACT: Montmorillonite (MMT) was organically modified with dodecylammonium bromide (DA) to prepare the poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/ DA-MMT by melt intercalation at 80 °C. X-ray diffraction (XRD) results showed that the intercalation of polymer chains led to an increase in the spacing between silicate layers (24.5 Å). However, the amount of PCL had no effect on the d-spacing of silicate layers. As the intercalation progressed, heat of fusion and melting point were reduced. It was found the well dispersed PCL/clay nanocomposites also can be obtained by mechanical mixing with two-roll mill at 150 °C for 15 min, which was confirmed by XRD and TEM. For this nanocomposite, crystallization temperature and rate of crystallization of PCL were increased.

Keywords: sodium montmorillonite, polycaprolactone, melt intercalation, nanocomposite.

서 론

무기입자는 고분자의 강화제로서 널리 이용되고 있으며, 특히 clay는 입자의 크기가 적으며, 충상광물이기 때문에 나노복합재료 분야에서 많은 연구가 되고 있다. Clay는 자연에 풍부하기 때문에 경제적인 면과 환경적인 면에서 매우 유용한 물질일 뿐만 아니라 기계적 성질이 우수하며 내화특성이 우수하기 때문에 다양한 용도로 응용되고 있다.¹

이와 관련하여, 최근에는 clay를 이용하여 고분자/무기 나노복합재료의 제조에 관하여 많은 연구 결과가 보고되고 있으며,^{2,6} 고분자/무기 나노복합재료를 제조하는 방법으로서 무기입자의 충상사이에 적절한 단량체를 삽입시켜 중합하여 제조하는 방법이 가장 많이 보고되고 있다. 이미 몬모릴로나이트(MMT) 내부를 스테아릴아민으로 치환시킨 후, 여기에 에폭시를 삽입하여 경화반응을 시켜 MMT-에폭시 나노복합재료를 제조하였으며, 실리케이트의 각 층이 에폭시 매트릭스에 잘 분산되어 있음을 보고하였다.⁷ 그리고 나노복합재료를 제조하는 새로운 방법으로서 고분자와 무기입자를 혼합하여 고분자의 연화점 이상에 두어 실리케이트 층사이에 고분자를 직접 삽입하는 용융 삽입법이 있다. 이렇게 층상에 삽입된 고분자는 유리전이 현상과 녹는점이 나타나지 않는다고 보고하고 있으며,⁸ 삽입된 고분자는 두 층상사이에 삽입되어 있기 때문에 벌크 고분자에 비하여 열 안정성이 매우 우수하다고 보고하고 있다. 이에 polyethylene oxide (PEO)를 Na⁺-MMT에 용융 삽입법으로 나노복합재료 제조에 관하여 보고한 바 있다.⁹

Poly(ϵ -caprolactone)(PCL)은 생분해성 고분자로서 최근에 많이 연구되고 있다. 특히, PCL은 polyvinylchloride, acrylonitrile-butadiene-styrene의 공중합체 등과의 상용성이 우수하지만¹⁰ 유리전이 온도가 낮고 녹는점이 낮기 때문에 향후 잠재적인 용도개발에 많은 제한을 받고 있다. 따라서 clay와 같은 환경친화적인 첨가제를 첨가함으로써 PCL의 기계적 성질을 개선할 수 있다면 많은 분야에 응용될 수 있다. 뿐만 아니라 PCL/clay 나노복합재료를 친유성으로 개질된 운모형의 silicate에 단량체인 ϵ -caprolactone을 삽입 중합하여 제조한 결과 water-vapor permeability가 현저히 감소한다고 보고하고

있다.¹¹ 그러나 이와 같이 단량체를 무기입자에 삽입하여 중합할 경우 PCL의 분자량이 적고 특수한 계와 조건하에서만 반응이 진행되기 때문에 앞으로 개선해야 할 많은 문제점이 있다.

이에 본 연구에서는 용융 삽입법으로 고분자를 직접 clay에 삽입하여 PCL/clay 나노복합재료를 제조하고자 하였다. 우선 친수성인 Na⁺-MMT의 내부를 유기암모늄으로 치환시켜 친수성에서 친유성으로 개질한 후 (DA-MMT), PCL를 직접 개질된 MMT에 용융 삽입하였으며 (PCL-MMT), 이렇게 용융 삽입된 MMT를 PCL과 기계적으로 혼합하여 PCL의 매트릭스에 실리케이트의 층상이 균일하게 분산되어 있는 PCL/clay 나노복합재료를 제조하였다. 무기입자의 층과 층사이에 PCL의 용융 삽입 과정을 XRD와 DSC로 관찰하였으며, TEM으로부터 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트 층을 관찰하였다.

실 험

재료. Na⁺-MMT는 Kunipia F (일본 Kunimine 사 제품)를 정제하여 사용하였다. 즉 먼저 Na⁺-MMT 10.0 g을 증류수에 분산시킨 후, 3일 동안 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl (1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 °C에서 24시간 동안 교반한 후 원심분리 하였다. 이때 분리액에 0.1 N AgNO₃ 용액을 가하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수 세척과 원심분리 (속도: 10000 rpm)를 반복하여 얻은 정제된 Na⁺-MMT를 동결 건조하여 다음 실험에 사용하였다. 이것의 양이온교환능 (CEC)은 119 mequiv/100 g이었다. 본 연구에서 사용된 모든 PCL을 포함한 모든 시약은 Aldrich사로부터 공급받아 정제하지 않고 사용하였다. 특히, 용융 삽입에 사용한 PCL은 분자량이 10000을 사용하였으며, 혼합기로 혼합한 PCL의 분자량은 80000을 사용하였다.

DA-MMT 제조. 정제된 Na⁺-MMT 3 g을 3차 증류수 150 mL에 분산시킨 후 에탄올 50 mL속에서 도데실암모늄 브로마이드 0.67 g을 합성하여 이것을 첨가하고, 75 °C에서 24시간 동안 반응시킨 후 원심분리하여 도데실암모늄 이온이 삽입된 MMT (DA-MMT)를 얻었다. 그리고 에탄올:물 (1:1) 혼합물로 미반응물의 세척과 원심분리를 반복적으로 시도한

후, 동결 건조하였다. 이를 다시 상온에서 24시간 동안 진공 건조하여 정제된 DA-MMT를 얻고 이를 분급하여 53 μm 이하 부분만 다음 반응에 이용하였다.

PCL의 용융 삽입. PCL에 대하여 15-30 wt%의 DA-MMT와 분자량이 10000인 PCL를 혼합한 후 상온에서 약 1분간 2000 psi 압력으로 눌러 pellet을 만든 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 속에 두어 PCL를 DA-MMT의 층상에 직접 삽입하여 PCL-MMT를 제조하였다.

나노복합재료 제조. PCL의 매트릭스에 실리케이 트 층이 나노크기로 분산되어 있는 PCL/clay 나노 복합재료를 얻기 위하여 PCL-MMT (2 wt%)와 분자량이 80000인 PCL를 혼합하여 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분 간 혼합기로 혼합하였다.

분석. X-선 회절패턴은 Cu $K\alpha$ radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 나노복합재료 의 X-선 회절 패턴을 얻었으며 TEM용 사진은 가속 전압 75 kV가 인가된 TEM (Hitachi, H-600)으로부터 얻었다. DSC 분석용 나노복합재료 (2.0-2.5 mg)를 먼저 알루미늄 샘플 pan에 넣고 봉합한 후, 질소 (50 mL/분)하에서 DSC (Polymer Laboratories, DSC 700)로 분석하였다. 혼합에 사용한 혼합기는 Bench Kneader (Model PBV-03, Trie Shokai Co.)로 two-roll mill이다.

결과 및 고찰

DA-MMT 합성. Na^+ -MMT를 수용액에 분산시켜 도데실암모늄브로마이드와 반응하여 얻은 결과를 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림 (a)는 Na^+ -MMT의 결과로서 실리케이 트 층과 층사이의 간격(d-spacing)이 약 12.5 \AA ($2\theta=7.06^{\circ}$)임을 알 수 있다. 그러나 그림 (b)에서 보는 것과 같이 Na^+ -MMT에 도데실암모늄브로마이드와 반응시킨 결과 실리케이 트의 층과 층사이의 간격이 약 18 \AA ($2\theta=4.92^{\circ}$)로서 Na^+ -MMT의 층간 간격보다 약 5.5 \AA 이 증가하였음을 알 수 있다. 이것은 실리케이 트의 층사이에 도데실암모늄 이온이 삽입되면서 실리케이 트의 층간 간격이 늘어났으며, 이것으로부터 Na^+ -MMT의 내부가 유기암모늄으로 치환되어 MMT의

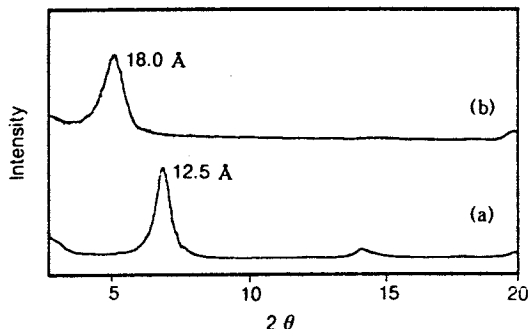


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) Na^+ -MMT and (b) DA-MMT.

내부가 친유성으로 개질되었음을 알 수 있다.

PCL의 용융 삽입. PCL을 DA-MMT에 용융 삽입하기 위하여 DA-MMT와 PCL (25 wt%)을 혼합 후, 가압하여 pellet으로 만들어 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시간에 따른 삽입현상을 관찰하기 위하여 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 그림 (a)는 pellet에 열을 가하기 전의 결과로서 실리케이 트의 층간 간격에는 전혀 변화가 없이 DA-MMT 18 \AA ($2\theta=4.92^{\circ}$)으로서 층간 간격에는 변화가 없음을 알 수 있다. 이것으로부터 DA-MMT와 PCL을 단순히 가압했을 경우 PCL은 실리케이 트의 내부가 친유성으로 개질된 MMT의 층간에 삽입이 되지 않음을 알 수 있다. 그러나 그림 (b)는 80 $^{\circ}\text{C}$ 상태에서 2시간 경과한 후의 결과로서 실리케이 트의 층간 간격이 약 24.5 \AA ($2\theta=3.60^{\circ}$)로서 DA-MMT의 층간 간격보다 약 6.5 \AA 이 증가하였음을 알 수 있는데, 이것은 PCL이 실리케이 트 층과 층사이로 삽입되었음을 보여준다. 그러나 약 $2\theta=4.92^{\circ}$ 에서 약한 DA-MMT의 특성피크가 있음을 관찰할 수 있는데 이것은 PCL이 삽입되지 않은 실리케이 트의 층이 존재함을 알 수 있으며, 이것으로부터 PCL의 용융 삽입이 진행중임을 알 수 있다. 그림 (c)-(e)는 각각 4시간, 6시간 그리고 8시간 경과한 후의 결과로서 PCL의 삽입에 의한 실리케이 트 층간 거리는 약 24.5 \AA ($2\theta=3.60^{\circ}$)으로서 시간에 의한 영향은 없으나 8시간 후에 DA-MMT 층간에 PCL의 삽입이 완전히 삽입되어 $2\theta=4.92^{\circ}$ 에서의 피크는 사라졌음을 알 수 있다. 일반적으로 실리케이 트 층사이에 고분자가 삽입되면 고분자의 유리전이온도와 녹는점

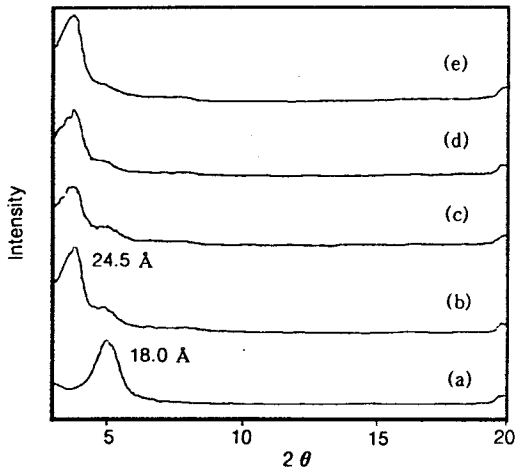


Figure 2. X-ray diffraction patterns of PCL-MMT formed by the melt intercalation of PCL into DA-MMT at 80 °C for (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 6 h, and (e) 8 h.

이 관찰되지 않는다고 보고되고 있다.⁹ 따라서 실리케이트 층사이에 삽입된 PCL의 녹는점을 관찰하기 위하여 질소분위기 하에서 복합재료를 DSC로 관찰하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 우선 그림에서 보는 것과 같이 시간이 0, 2, 4, 6 그리고 8시간으로 증가함에 따라 PCL의 용융열이 각각 6.73, 2.08, 1.84, 1.53 그리고 0.68 cal/g으로 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이것은 PCL이 실리케이트의 층사이에 삽입 되는 과정에서 삽입된 PCL은 용융점이 나타나지 않으며, 미삽입된 PCL의 용융열만 나타나기 때문에 시간이 증가함에 따라 PCL의 용융열이 감소함을 알 수 있다. 그러나 PCL의 용융점은 6시간까지는 PCL의 녹는점인 약 59.6 °C에서 녹는점이 관찰되었으나, 8시간이 경과하면 PCL의 녹는점이 약 53.8 °C로서 PCL의 녹는점이 현저히 감소하였으나, PCL의 녹는점은 여전히 관찰되는데 이것은 미삽입된 PCL이 존재함을 알 수 있으며, DA-MMT에 대하여 PCL을 25 wt%로 하였을 경우 미삽입된 PCL의 양이 상당히 있음을 알 수 있다. 이에 PCL의 양에 따라 DA-MMT에 PCL을 용융 삽입하여 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 DA-MMT에 대하여 PCL을 15-20 wt% 하였을 경우 DA-MMT의 특성피크 (18 Å, $2\theta = 4.92^\circ$)와

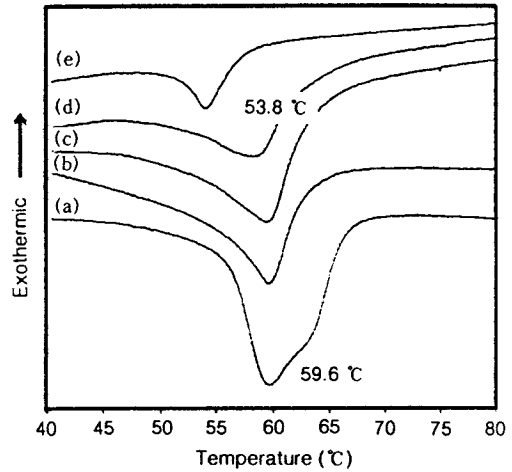


Figure 3. Differential scanning calorimetry of PCL-MMT formed by the melt intercalation of PCL into DA-MMT at 80 °C for (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 6 h, and (e) 8 h.

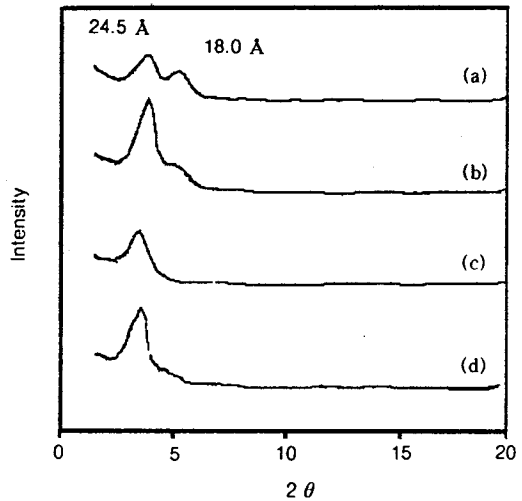


Figure 4. X-ray diffraction of PCL-MMT formed by the melt intercalation of PCL into DA-MMT on the weight percent of PCL; (a) 15 wt %, (b) 20 wt %, (c) 25 wt %, and (d) 30 wt %.

PCL이 삽입된 DA-MMT의 특성피크 (24.5 Å, $2\theta = 3.60^\circ$)가 공존함을 알 수 있으며, PCL의 양이 증가함에 따라 DA-MMT의 특성피크가 감소함을 알 수 있다. 그러나 PCL의 양은 25 wt% 이상일 경우 DA-MMT의 특성피크가 관찰되지 않았다. 이것으로

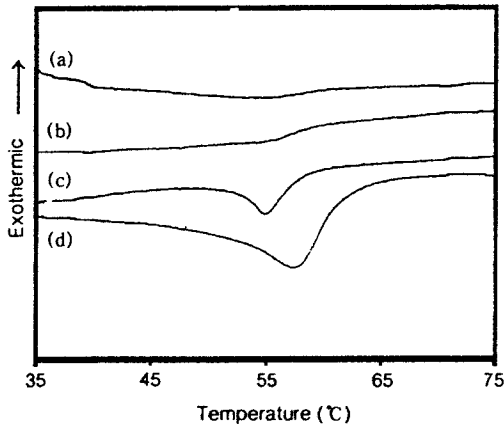


Figure 5. Differential scanning calorimetry of PCL-MMT formed by the melt intercalation of PCL into DA-MMT on the weight percent of PCL on the weight percent of PCL; (a) 15 wt%, (b) 20 wt%, (c) 25 wt%, and (d) 30 wt%.

부터 PCL를 용융 삽입법으로 DA-MMT에 완전히 삽입하기 위해서는 PCL의 양이 25 wt%이여야 함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 DA-MMT에 대하여 PCL의 양이 20 wt%이하에서는 미삽입된 PCL은 존재하지 않으며, 그 이상에서는 모든 DA-MMT의 층간 거리를 증가시키지만 여전히 미삽입된 PCL은 존재하는 것으로 사료된다. 따라서 이와 같은 사실을 확인하기 위하여 DA-MMT에 대하여 PCL의 양에 따라 DSC로 복합재료의 용융점을 관찰하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 DA-MMT에 대하여 PCL의 양이 20 wt%이하에서는 미삽입된 PCL이 존재하지 않기 때문에 PCL의 용융점이 관찰되지 않음을 확인할 수 있다.

PCL/Clay 나노복합재료 제조. PCL 매트릭스에 나노크기의 실리케이트 층이 분산되어 있는 PCL/clay 나노복합재료를 제조하기 위하여 PCL-MMT (2 wt%)와 분자량이 80000인 PCL를 혼합기로 혼합하였다. 그 결과를 XRD로 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 DA-MMT (2 wt%)를 PCL과 혼합하였을 경우 MMT의 층간 간격이 26.5 Å ($2\theta=3.33^\circ$)로서 DA-MMT의 층간 간격 18 Å ($2\theta=4.92^\circ$)보다 8.5 Å이 증가하였음을 보여주고 있으나, DA-MMT의 실리케이트 층이 단

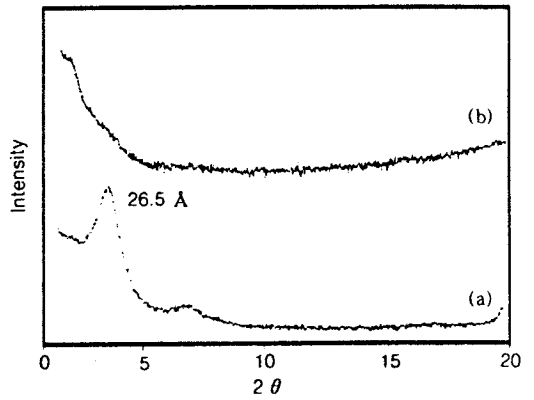


Figure 6. X-ray diffraction of the mechanical mixing of (a) PCL/DA-MMT and (b) PCL/PCL-MMT.



Figure 7. TEM of nanocomposite formed by the mechanical mixing PCL with PCL-MMT ($\times 100,000$).

일층으로 완전히 분리되지 않았음을 보여주고 있다. 그러나 PCL-MMT를 PCL과 혼합하였을 경우 그림에서 보는 것과 같이 DA-MMT의 특성피크를 관찰할 수 없었다. 이것은 실리케이트 층과 층사이가 PCL에 의하여 100 Å 이상으로 분리되었기 때문에 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이것으로부터 PCL이 용융 삽입된 PCL-MMT를 PCL과 혼합하였을 경우 PCL/clay 나노복합재료를 제조할 수 있었다. PCL 매트릭스에 나노크기로 실리케이트가 분산되어 있음을 TEM으로 관찰하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 검은 부분이 실리케이트 층으로서 PCL의 매트릭스에 단일층으로 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 8은 순수한 PCL

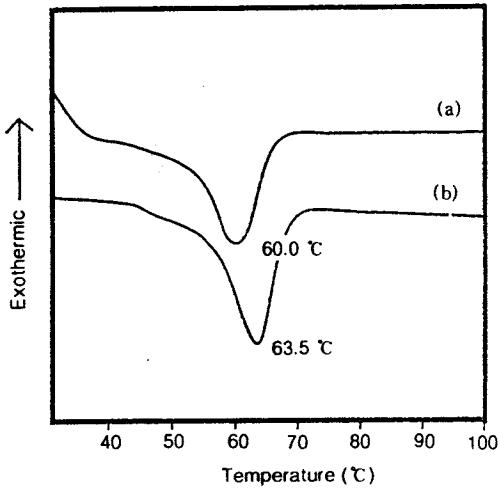


Figure 8. Differential scanning calorimetry of (a) pure PCL and (b) nanocomposite.

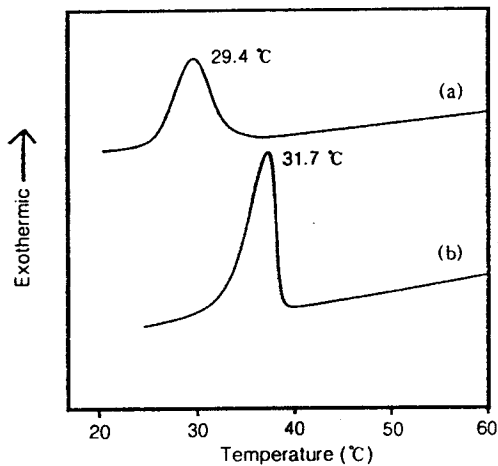


Figure 9. Crystallization temperature of (a) pure PCL and (b) nanocomposite.

과 나노복합재료의 용융점과 용융열을 관찰하기 위하여 10 °C/min의 승온 속도로 DSC로 관찰하여 그 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 순수한 PCL의 용융점은 60.0 °C이며, 나노복합재료의 용융점은 63.5 °C로서 약 3.5 °C가 증가하였음을 보여주며, 순수한 PCL의 양에 따른 용융열은 각각 6.3 cal/g과 9.9 cal/g으로서 용융열이 많이 증가함을 보여주고 있다. 이것은 PCL의 결정화도가 증가하였음을 보여주고 있다. Fig. 9는 결정화 온도를 관찰하기 위하여

냉각속도를 50 °C/min으로 하여 DSC로 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 순수한 PCL의 결정화 온도는 29.4 °C이며, 나노복합재료의 결정화 온도는 37.1 °C로서 약 7.7 °C가 증가하였음을 알 수 있다. 이것으로부터 나노복합재료의 경우가 순수한 PCL보다 결정화온도와 결정화 속도가 증가함을 알 수 있다. 이상의 결과는 고분자 매트릭스에 MMT가 나노크기로 분산되어 있을 경우 나노크기의 실리케이트 층은 핵제로서 작용함을 알 수 있다.

결론

유기암모늄으로 개질된 DA-MMT에 PCL을 용융 삽입한 결과 DA-MMT에 대한 PCL의 양이 20 wt% 이하에서는 PCL의 용융점이 관찰되지 않았으나 그 이상에서는 PCL의 용융점이 관찰되었다. 그리고 PCL의 삽입과정에서 PCL의 양에 의한 DA-MMT의 층과 층사이의 d값에는 24.5 Å로 변화가 없었다. 그리고 DA-MMT와 PCL이 용융 삽입된 PCL-MMT를 PCL과 혼합하여 XRD로 관찰한 결과 PCL/clay 나노복합재료를 제조하기 위해서는 PCL-MMT를 사용하여야 함을 확인하였다. 그리고 이것을 TEM으로 관찰한 결과 PCL의 매트릭스에 실리케이트의 층이 나노크기로 분산되어 있음을 확인하였다. 그리고 이렇게 분산된 실리케이트 층은 핵제로서 작용함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. A. Akelah and A. Moet, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **55**, 153 (1994).
2. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kosima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, 45 (1990).
3. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polymer Preprints*, **28**, 447 (1987).
4. V. Mehrotra and E. P. Giannelis, *Solid State Ionics*, **51**, 115 (1992).
5. V. Mehrotra and E. P. Giannelis, *Solid State Commun.*

- 77, 155 (1991).
6. W. M. R. Divigalpitiya, R. F. Frindt, and R. F. Morrison, *J. Mater. Res.* **6**, 1103 (1991).
 7. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Ryew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
 8. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
 9. S. G. Lyu, Y. H. Park, H. K. Choi, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, submitted.
 10. J. Heuschen, R. Jerome, and P. Teyssie, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **27**, 523 (1989).
 11. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1047 (1995).