

알킬실록산 아민 올리고머 구조를 함유한 친유성 몬모릴로나이트의 제조 및 특성평가

김효주 · 김용석 · 원종찬 · 이미혜 · 최길영[†]

한국화학연구원 화학소재연구부

(2003년 1월 2일 접수, 2003년 2월 25일 채택)

Synthesis and Characterization of Organophilic Montmorillonites Modified with Alkyl Siloxane Amine Oligomers

Hyo Ju Kim, Yong Seok Kim, Jong Chan Won,
Mi Hie Yi, and Kil-Yeong Choi[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
100 Jang-dong, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : kychoi@kRICT.re.kr

(Received January 2, 2003; accepted February 25, 2003)

초록 : 친유성 몬모릴로나이트에 알킬암모늄염으로서 알킬기 함유 실록산 아민 올리고머를 삽입하면 층간 거리 및 소수성이 증가하며 이와 같은 특성은 다양한 고분자와의 나노복합체 형성 시 몬모릴로나이트의 박리 거동에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러므로 친유성 몬모릴로나이트를 제조함에 있어서 도입 치환기의 구조와 특성과의 상관관계를 연구하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 물과 디옥산의 혼합용액에 몬모릴로나이트를 분산하고 여러 구조의 알킬기가 도입된 실록산 올리고머 아민염을 치환하여 신규 친유성 몬모릴로나이트를 제조하였으며, 이들의 열분해 특성, 층간 간격, 소수성 등을 조사하였다. 즉, 알킬 실록산 아민 올리고머의 도입이 실리케이트 층간 간격을 증가시키는 것을 X-선 회절실험 및 TEM 분석에 의해 확인하였으며, 기존의 알킬아민염이 도입된 친유성 몬모릴로나이트에 비해 열분해 온도 및 층간 거리가 크게 증가하였다.

ABSTRACT : A series of organophilic montmorillonites (MMTs) modified with various alkyl siloxane amine oligomer groups have been synthesized and their properties were investigated. New organophilic MMTs containing siloxane amine oligomers with alkyl group instead of conventional alkyl amines were synthesized to improve thermal stability as well as gallery spacing. The organophilic MMTs were synthesized from MMT by utilizing the siloxane amine oligomers with various alkyl groups in the water/dioxane solution, which was performed without aq. HCl. Thermal decomposition temperature, gallery spacing, and hydrophobicity of synthesized organophilic MMTs were investigated. X-ray diffraction and TEM experiment results on new organophilic MMTs demonstrated that introduction of siloxane amine oligomers increased d-spacing between silicate layers. The decomposition temperatures of new organophilic MMTs measured by TGA was remarkably improved above 200 °C as compared with those of conventional alkyl substituted organophilic MMTs.

Keywords : organophilic montmorillonite, decomposition temperature, siloxane amine oligomer, d-spacing, intercalation.

1. 서론

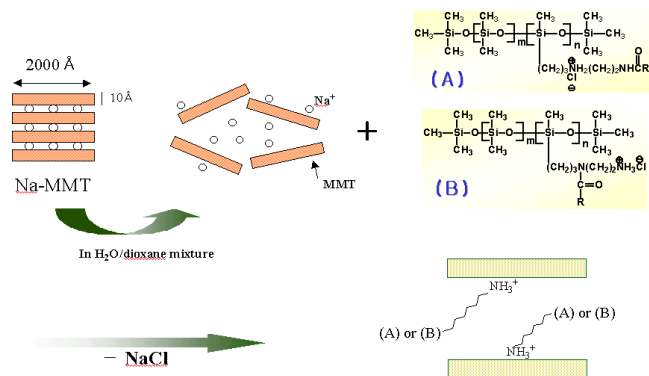
최근 유기 고분자 재료의 기계적 · 열적 특성을 향상시키기 위한 방법의 하나로써 유기 고분자와 층상 무기

소재를 복합화하는 방법이 유용하게 응용되고 있다.¹⁻³

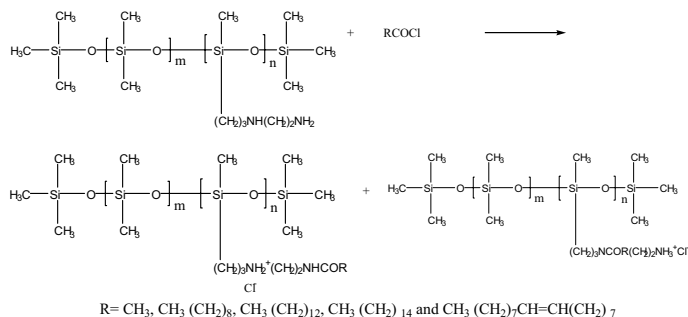
이때 사용되는 층상 무기 소재가 유기 고분자와 우수한 상용성을 가지기 위해서는 층상 무기 소재의 친유기화 특성의 향상이 요구된다. 층상 무기 소재의 친유

기화 특성의 향상을 위한 시도로서, 층상 무기 소재의 층간에 금속이온 대신 친유기화합물의 도입을 들 수 있으며, 이 결과 친유기화도의 증가 뿐만 아니라 층상 무기 소재 층간 거리의 확대 효과를 가져올 수 있음이 보고되었다.^{4,6} 그러나, 기존에 보고되어 있는 알킬기 혹은 아릴기가 치환기로서 도입된 친유성 층상 무기 소재는 폴리실록산, 폴리옥시알킬렌 및 폴리프로필렌과 같은 비극성 고분자와의 상용성이 낮은 문제점을 안고 있다. 또한, 무기 층상 구조에 도입된 알킬 그룹은 무기 층상 고유의 내열성을 크게 감소시키는 결과를 나타내었으며, 그 결과 200 °C 이상의 용융 혼합에 의한 복합화를 어렵게 하고 있다. 또한, 비극성 유기 고분자와의 상용성을 증가시키기 위한 시도로서 극성 측쇄기를 가지는 폴리올레핀 수지를 혼합하거나^{7,9} 혹은 폴리올레핀 말단에 오늄(onium)기를 도입하여 친유성 층상 무기 소재를 제조하는 방법 등이 제안된 바 있으나, 폴리올레핀에 오늄(onium)기를 도입하는 화학 반응은 실제적 적용에는 많은 어려움을 안고 있다. 또한, 폴리실록산과 같은 고분자 소재 중에 친유성 층상 무기 소재를 분자 수준으로 분산한 후 이를 다른 고분자와 혼합하는 방법 등이 보고되기도 하였으나 이 역시 공정상의 단점을 안고 있다.¹⁰⁻¹²

본 연구에서는 비극성 고분자와 우수한 상용성을 가지고 있을 뿐만 아니라 기존 친유성 층상 무기 소재의 내열성을 향상시키기 위한 방법으로서, 알루미늄 실리케이트계 층상 무기 소재(몬모릴로나이트; 이하 MMT)와 알킬기가 치환된 폴리실록산 아민 올리고머를 용액 내에서 양이온 교환 반응시킴으로써, 기존의 알킬기 혹은 아릴기가 치환된 친유성 층상 무기 소재에 비해 내열성, 유기 친화성 등이 우수할 뿐만 아니라 층간 거리가 크게 증가된 장점을 가지는 신규 친유성 층상 무기 소재를 제조하였으며, 제조된 친유성 MMT의 층간 거리 (gallery spacing), 열분해 거동 및 수분 흡수율 등을 조사하였다. 즉, Scheme 1에서 보여주듯이 알킬기가 치환된 실록산 아민 올리고머 구조가 도입된 다양한 형태의 친유성 MMT를 제조하였으며, 실록산 아민 올리고머에 도입된 알킬기의 탄소수와 제조된 친유성 MMT의 제반 특성과의 상관관계를 연구하였다. 본 연구에서는 알루미늄 실리케이트계 층상 무기 소재의 층간에 실록산 아민 올리고머(KF-8004)와 알킬 카르보닐 클로라이드와의 반응에 의해 생성된 알킬기가 치환된 실록산 아민 올리고머를 도입하였으며, 알킬기가 치환된 실록산 아민 올리고머의 제조방법은 Scheme 2에 나타내었다. 즉, 알루미늄 실리케이트계 층상 무기 소재에 알킬기가 치환된 실록산 아민 올리고머를 도입함으로써 내



Scheme 1. Synthesis of organophilic montmorillonite.



Scheme 2. Alkylation of siloxane amine oligomer.

열성, 친유기화 특성이 개선된 신규 친유성 층상 무기 소재를 제공하는 데 본 연구의 목적이 있다.

2. 실험

재료. 스펙타이트계 층상 실리케이트인 MMT는 Southern Clay Product사(USA)의 Cloisite Na (Na-MMT)를 사용하였으며 ICP-MS를 이용하여 측정된 양이온 교환능[Cation Exchange Capacity(CEC)]은 187 meq/100g이었다. 본 연구에서는 Na-MMT의 유기화를 위하여 실록산 아민 올리고머인 KF-8004 (Shinetsu사, 아민 당량=1600 g/mol)를 사용하였으며, KF-8004에 알킬기를 도입하기 위한 산 염화물 유도체로는 acetyl chloride(Aldrich, 98%), decanoyl chloride(Aldrich, 98%), myristoyl chloride (Aldrich, 97%), palmitoyl chloride(Aldrich, 98%), oleoyl chloride (Aldrich, 85%)를 사용하였으며, 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.

친유성 층상 실리케이트의 제조.

MMT-PSiO(MMT modified with siloxane amine oligomer)의 제조 : 교반기, 온도계가 부착된 2000 mL의 반응기에 260 mL의 디옥산을 넣고, 3.45 g (9.45×10^{-2} mol)의 35% HCl 수용액 및 30.2 g (9.45×10^{-2} mol)의 KF-8004를 첨가한 후, 반응기의 온도를 25~30 °C로 유지하

었다. 여기에 380 mL의 물과 250 mL의 디옥산의 조성을 가진 혼합 용제에 분산시킨 20 g (187 meq/100g)의 Na-MMT를 서서히 첨가한 후, 격렬하게 교반하였다. 침전된 생성물을 물과 디옥산의 혼합 용제로 수 차례 세척한 후, 여과하여 냉동 건조기에서 감압 건조하여 친유성 무기 소재(MMT-PSiO)를 제조하였다.

MMT-PSiO-AC(MMT modified with siloxane oligomer containing acetyl group)의 제조 : 교반기 및 온도계가 부착된 1000 mL의 반응기에 400 mL의 디옥산을 넣고 실록산 아민 올리고머(KF-8004) 112 g (0.035 mol)을 용해한 후, 반응기의 온도를 25~30 °C로 유지하면서 1시간 동안 교반하였다. 여기에 5.5 g(0.07 mol)의 아세틸 클로라이드를 첨가한 후 2시간 동안 교반하여 아세틸기가 치환된 실록산 아민 올리고머인 PSiO-AC를 제조하였다. 이어서 18.7 g(189 meq/100g)의 Na-MMT를 500 mL의 증류수에 분산시킨 후, 400 mL의 디옥산을 넣고 3시간 동안 분산하였다. 여기에 앞서 제조한 PSiO-AC가 용해된 디옥산 용액 400 mL를 넣고, 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 침전된 생성물을 디옥산 및 증류수로 수 차례 세척한 후, 여과하여 냉동 건조기에서 감압 건조하여 친유성 무기 소재(MMT-PSiO-AC)를 제조하였다.

MMT-PSiO-DC(MMT modified with siloxane oligomer containing decanoyl group)의 제조 : 교반기 및 온도계가 부착된 1000 mL의 반응기에 400 mL의 디옥산을 넣고 실록산 아민 올리고머(KF-8004) 112 g (0.035 mol)을 용해한 후, 반응기의 온도를 25~30 °C로 유지하면서 1시간 동안 교반하였다. 여기에 13.3 g (0.07 mol)의 데카노일 클로라이드를 첨가한 후 2시간 동안 교반하여 데카노일기가 치환된 실록산 아민 올리고머인 PSiO-DC를 제조하였다. 이어서 18.7 g(189 meq/100g)의 Na-MMT를 500 mL의 증류수에 분산시킨 후, 400 mL의 디옥산을 넣고 3시간 동안 분산하였다. 여기에 앞서 제조한 PSiO-DC가 용해된 디옥산 용액 400 mL를 넣고, 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 침전된 생성물을 디옥산 및 증류수로 수 차례 세척한 후, 여과하여 냉동 건조기에서 감압 건조하여 친유성 무기 소재(MMT-PSiO-DC)를 제조하였다.

MMT-PSiO-MC(MMT modified with siloxane oligomer containing myristoyl group)의 제조 : 교반기 및 온도계가 부착된 1000 mL의 반응기에 400 mL의 디옥산을 넣고 실록산 아민 올리고머(KF-8004) 112 g (0.035 mol)을 용해한 후, 반응기의 온도를 25~30 °C로 유지하면서, 1시간 동안 교반하였다. 여기에 17.3 g (0.07 mol)의 미리스토일 클로라이드를 첨가한 후 2시간

동안 교반하여 미리스토일기가 치환된 실록산 아민 올리고머인 PSiO-MC를 제조하였다. 이어서 18.7 g (189 meq/100g)의 Na-MMT를 500 mL의 증류수에 분산시킨 후, 400 mL의 디옥산을 넣고 3시간 동안 분산하였다. 여기에 앞서 제조한 PSiO-MC가 용해된 디옥산 용액 400 mL를 넣고, 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 침전된 생성물을 디옥산 및 증류수로 수 차례 세척한 후, 여과하여 냉동 건조기에서 감압 건조하여 친유성 무기 소재(MMT-PSiO-MC)를 제조하였다.

MMT-PSiO-PC(MMT modified with siloxane oligomer containing palmitoyl group)의 제조 : 교반기 및 온도계가 부착된 1000 mL의 반응기에 400 mL의 디옥산을 넣고 실록산 아민 올리고머(KF-8004) 112 g (0.035 mol)을 용해한 후, 반응기의 온도를 25~30 °C로 유지하면서, 1시간 동안 교반하였다. 여기에 19.3 g (0.07 mol)의 팔미토일 클로라이드를 첨가한 후 2시간 동안 교반하여 팔미토일기가 치환된 실록산 아민 올리고머인 PSiO-PC를 제조하였다. 이어서 18.7 g (189 meq/100 g)의 Na-MMT를 500 mL의 증류수에 분산시킨 후, 400 mL의 디옥산을 넣고 3시간 동안 분산하였다. 여기에 앞서 제조한 PSiO-PC가 용해된 디옥산 용액 400 mL를 넣고, 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 침전된 생성물을 디옥산 및 증류수로 수 차례 세척한 후, 여과하여 냉동 건조기에서 감압 건조하여 친유성 무기 소재(MMT-PSiO-PC)를 제조하였다.

MMT-PSiO-OC(MMT modified with siloxane oligomer containing oleoyl group)의 제조 : 교반기 및 온도계가 부착된 1000 mL의 반응기에 400 mL의 디옥산을 넣고 실록산 아민 올리고머(KF-8004) 112 g (0.035 mol)을 용해한 후, 반응기의 온도를 25~30 °C로 유지하면서, 1시간 동안 교반하였다. 여기에 21.1 g (0.07 mol)의 올레오일 클로라이드를 첨가한 후 2시간 동안 교반하여 올레오일기가 치환된 실록산 아민 올리고머인 PSiO-OC를 제조하였다. 이어서 18.7 g (189 meq/100 g)의 Na-MMT를 500 mL의 증류수에 분산시킨 후, 400 mL의 디옥산을 넣고 3시간 동안 분산하였다. 여기에 앞서 제조한 PSiO-OC가 용해된 디옥산 용액 400 mL를 넣고, 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 침전된 생성물을 디옥산 및 증류수로 수 차례 세척한 후, 여과하여 냉동 건조기에서 감압 건조하여 친유성 무기 소재(MMT-PSiO-OC)를 제조하였다.

친유성 MMT의 구조 분석. 신규 친유성 MMT의 구조 분석은 FT-IR spectroscopy 및 원소분석을 통해 확인하였다. 친유성 MMT의 열적 성질은 TGA (TA Instrument TGA 2950)를 이용하여 질소 기류 하에서 10 °C

$\cdot\text{min}^{-1}$ 의 속도로 승온하며 측정하였다. X-선 회절 패턴은 $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda=1.5405\text{ nm}$)이 부착된 D8-Discover XRD with GADDS(Bruker)를 이용하여 얻었다. TEM 용 sample은 embedding 시약을 사용하여 캡슐 내에 넣은 후, 24시간 동안 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 중합한 후 NOVA ultramicrotome을 이용하여 두께가 약 $70\sim 100\text{ nm}$ 되도록 박편을 만들어 Philips CM-30 Transmission Electron Microscope를 사용하여 관찰하였다. 수분 흡수율은 본 연구팀에서 제작한 수분 흡수율 측정 장비를 사용하였으며, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 진공 건조 후 시료의 무게와 포화수증기하에서 24시간 상온에서 방치한 시료의 무게차를 이용하여 결정하였다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 극성이 큰 MMT와 비극성 고분자와의 상용성을 증가시키기 위한 연구로서 알킬기가 치환된 실록산 아민 올리고머 구조를 Na-MMT의 소듐 이온과 양이온 교환반응으로 다양한 구조의 친유성 MMT를

제조하였다. 즉, Scheme 1에서 보듯이 아세틸, 데카노일, 미리스토일, 팔미토일, 올레오릴기를 실록산 아민 올리고머 구조 내에 도입하였으며, 이들로부터 제조한 친유성 MMT의 특성 변화를 관찰하였다.

구조 분석. 제조한 신규 친유성 MMT의 구조 분석은 FT-IR spectroscopy 및 원소분석을 통해 확인하였다. Figure 1에 실록산 아민 올리고머(KF-8004)가 도입된 친유성 MMT인 MMT-PSiO와 아세틸기 함유 실록산 아민 올리고머가 도입된 친유성 MMT인 MMT-PSiO-AC의 FT-IR spectroscopy를 도시하였다. Figure 1에서 알 수 있듯이 실록산 아민 올리고머가 암모늄염의 형태로 도입된 MMT-PSiO의 경우 2996 cm^{-1} 에서의 CH_3 기로부터 기인된 C-H stretching band 및 $1263, 1094\text{ cm}^{-1}$ 의 -Si-O stretching band가 관찰됨으로써 실록산 아민 올리고머(KF-8004)가 MMT 내에 도입되었음이 확인되었다. 또한 아세틸기가 치환된 실록산 아민 올리고머가 암모늄염의 형태로 도입된 MMT-PSiO-AC의 경우에는 상기의 흡수띠 이외에 $1640\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수띠가 관찰됨으로써 amide기로 연결된 아세틸기를 포함하는 실록산 아민 올리고머가 MMT 내부에 도입되었음을 확인할 수가 있었다.

치환율 분석. 본 연구에서 제조한 친유성 MMT의 치환율은 ICP-MS 및 원소분석을 이용하여 결정하였다. 즉, ICP-MS 분석 결과, 본 연구에서 사용한 Na-MMT의 Na 함량은 4.3%이었으며, 이로부터 계산된 Na-MMT의 양이온교환능은 $187\text{ meq}/100\text{ g}$ 임이 확인되었다. 소듐 이온과 알킬기 함유 실록산 아민 올리고머의 치환율

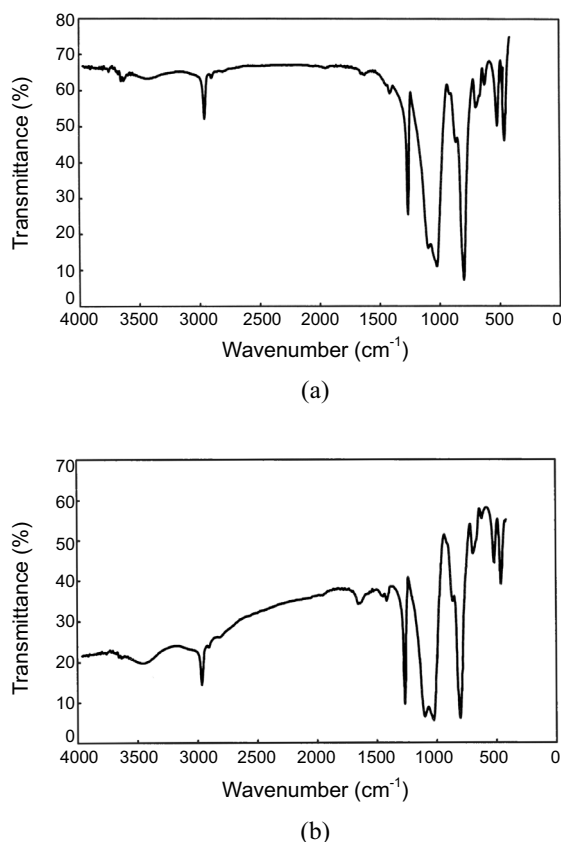


Figure 1. FT-IR spectra of organophilic montmorillonites. (a) MMT-PSiO and (b) MMT-PSiO-AC.

Table 1. Synthetic Results of Organophilic-MMTs

organophilic MMT	amine	acid chloride	EA for carbon(%)		degree of substitution (%)
			value calculated	value found	
Na-MMT	-	-	0	0	-
MMT- C_{16}	hexadecyl amine/HCl	-	25.5	25.6	~ 100
MMT-PSiO	KF-8004 (Shin-Etsu)/HCl	-	30.0	27.1	90.3
MMT-PSiO-AC	KF-8004	acetyl chloride	30.3	29.5	89.8
MMT-PSiO-DC	KF-8004	decyl chloride	31.9	29.3	91.8
MMT-PSiO-MC	KF-8004	myristoyl chloride	32.6	29.5	90.5
MMT-PSiO-PC	KF-8004	palmitoyl chloride	32.9	31.6	96.0
MMT-PSiO-OC	KF-8004	oleoyl chloride	33.4	31.1	93.1

은 원소분석에 의해 확인하였다. 본 연구에서는 Na-MMT의 소듐 이온이 100% 치환된 경우의 탄소 원소의 이론적인 중량 대 실험적인 중량을 비교하여 결정하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 보여주듯이 알킬기 함유 실록산 아민 올리고머의 치환율은 89.8~96.0%로서 분자량이 작은 MMT-C₁₆ 보다는 낮았으나 비교적 높은 치환율을 나타내었다.

치환기의 구조와 층간 거리(gallery spacing)와의 관계 분석. 본 연구에서 제조한 친유성 MMT인 MMT-PSiO, MMT-PSiO-AC, MMT-PSiO-DC, MMT-PSiO-MC, MMT-PSiO-PC 및 MMT-PSiO-OC의 층간 거리는 X-선 회절 패턴 및 TEM를 이용하여 확인하였으며, 기존에 보고된 바 있는 친유성 MMT인 MMT-C₁₆과 그 결과를 비교하여 Table 2에 정리하였다. 즉, 본 연구에서 제조한 친유성 층상 무기 소재의 층간 거리는 30~100 Å의 범위에 있었으며 헥사데실아민염이 도입된 기존의 친유성 층상 무기 소재인 MMT-C₁₆에 비해 현저히 증가하였음을 알 수가 있었다.^{13,14} Figure 2에는 헥사데실아민염이 도입된 친유성 층상 무기 소재인 MMT-C₁₆ 및 실록산 아민 올리고머 KF-8004가 도입된 MMT-PSiO의 TEM 관찰 결과를 도시하였는데, Figure 2에서 보여주듯이 헥사데실아민 구조 대신 분자량이 큰 실록산 아민 올리고머가 도입됨에 따라 친유성 MMT의 층간 거리는 33 Å에서 64 Å으로 크게 증가하는 결과를 보여주었다. 또한 Figure 3에는 알킬기 함유 실록산 아민 올리고머가 도입된 MMT-PSiO-AC 및 MMT-PSiO-OC의 TEM 관찰 결과를 도시하였는데, 아세틸기가 도입된 MMT-PSiO-AC의 경우 층간 거리는 84 Å 정도로서 MMT-

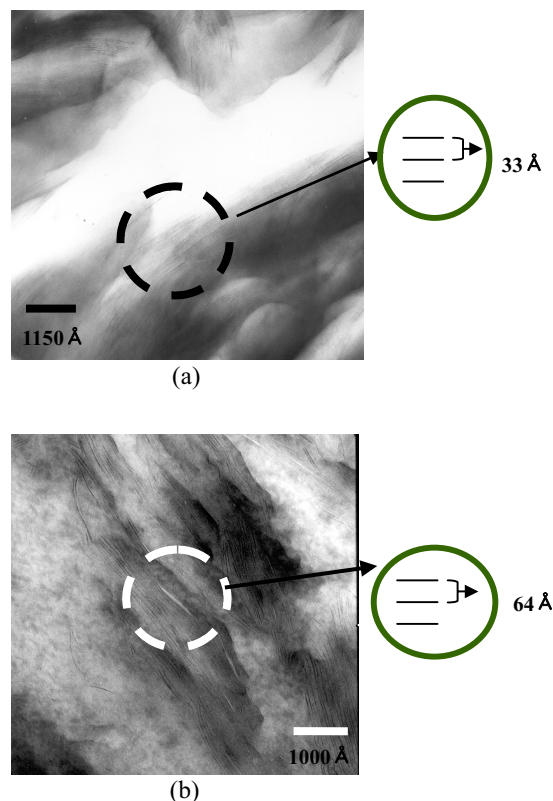


Figure 2. Comparison of gallery spacing of organophilic montmorillonite determined by TEM. (a) Na-MMT and (b) MMT-PSiO.

PSiO의 그것보다 다소 증가하였으며, 알킬기 치환기의 탄소수가 증가함에 따라 층간 거리는 서서히 증가하다가 탄소수가 18개인 MMT-PSiO-OC의 경우 층간 구조가 사라지는 결과를 나타내었다.

내열성 평가. 본 연구에서 제조한 친유성 MMT의 내열성은 TGA를 이용하여 평가하였으며, 치환기의 구조와 열분해 거동과의 상관관계를 조사하였다. Figure 4에 도시하였듯이 헥사데실 아민염이 치환된 MMT-C₁₆의 경우, 200 °C 이하의 온도에서 열분해되는 양상을 보여주었으나 반면, 실록산 아민 올리고머염이 치환된 MMT-PSiO의 경우 열분해 개시온도(initial decomposition temperature)가 모두 300 °C 이상으로서 매우 우수한 열안정성을 나타내었다. Figure 5에는 유기기가 치환되지 않은 Na-MMT와 MMT-PSiO 및 아세틸기 함유 실록산 아민 올리고머염이 치환된 MMT-PSiO-AC의 열분해 거동을 제시하였다. Figure 5에서 알 수 있듯이 유기기 구조가 도입되지 않은 Na-MMT의 경우, 100 °C 이하의 온도에서 수분 함유에 기인한 초기 분해를 보였으며, 600 °C 이상의 온도에서 Na-MMT와 결합하고 있던 수

Table 2. Characteristic Evaluation of Organophilic-MMTs according to Length of Alkyl Chain in Siloxane Amine Oligomer

modified MMTs	2θ(°) ^a	gallery spacing (Å) ^c	water absorbance (%) ^e	IDT (°C) ^f	MDT (°C) ^g
Na-MMT	7.4	~(11.9) ^d	18.7	-	-
MMT-C ₁₆	3.2	33(27.9) ^d	7.7	~200	250
MMT-PSiO	N.D. ^b	64	5.1	336	513
MMT-PSiO-AC	1.4	84(64.0) ^d	2.1	352	517
MMT-PSiO-DC	N.D.	~100	2.2	364	522
MMT-PSiO-MC	N.D.	~100	2.5	344	517
MMT-PSiO-PC	N.D.	~100	3.2	348	526
MMT-PSiO-OC	N.D.	exfoliation	3.4	364	535

^aMeasured by XRD. ^bN.D.: not detected. ^cDetermined by TEM.

^dGallery spacing : measured by XRD. ^eweighed at 100 % humidity after 24 h. ^fIDT(initial decomposition temperature) : determined by TGA. ^gMDT(maximum decomposition temperature) : determined by TGA.

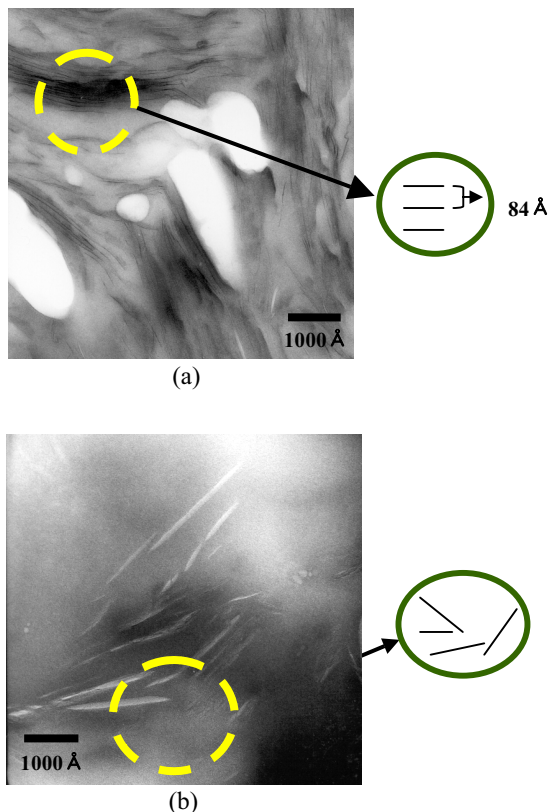


Figure 3. Comparison of gallery spacing of organophilic montmorillonite determined by TEM. (a) MMT-PSiO-AC and (b) MMT-PSiO-OC.

분의 방출에 의한 무게 감소 거동을 보였다. 반면, 실록산 아민 올리고머 구조가 도입된 친유성 MMT인 MMT-PSiO 및 MMT-PSiO-AC의 경우 대부분의 친유성 MMT와 마찬가지로 2단계로 열분해가 진행되었으며, 열분해 개시온도는 250~350 °C의 범위에 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 연구 결과는 동일 조건 하에서 알킬암모늄염을 가진 친유성 MMT의 열분해 개시온도가 150~200 °C 정도라는 본 연구팀의 선행 연구 결과와¹¹ 비교해 볼 때, 열안정성이 상당히 개선된 연구 결과를 보이고 있다. 또한 MMT-PSiO와 아세틸기가 치환된 MMT-PSiO-AC의 분해거동을 비교해 보면 MMT-PSiO의 초기 열분해 온도는 200~250 °C 정도로서 MMT-PSiO-AC에 비해 낮은 온도에서 분해가 개시되었는데, 이는 Na-MMT와 반응하지 않고 남아있는 실록산 올리고머 아민염의 존재에 기인하는 것으로, 이 온도 범위에서 아민염이 아민과 HCl로 분해되면서 보이는 무게 감소로 추정된다. 초기 열분해 온도 및 최대 열분해 온도 역시 MMT-PSiO-AC의 경우가 MMT-PSiO에 비해 상대적으로 높은 값을 보여주었는데, 이는 비극성 치환

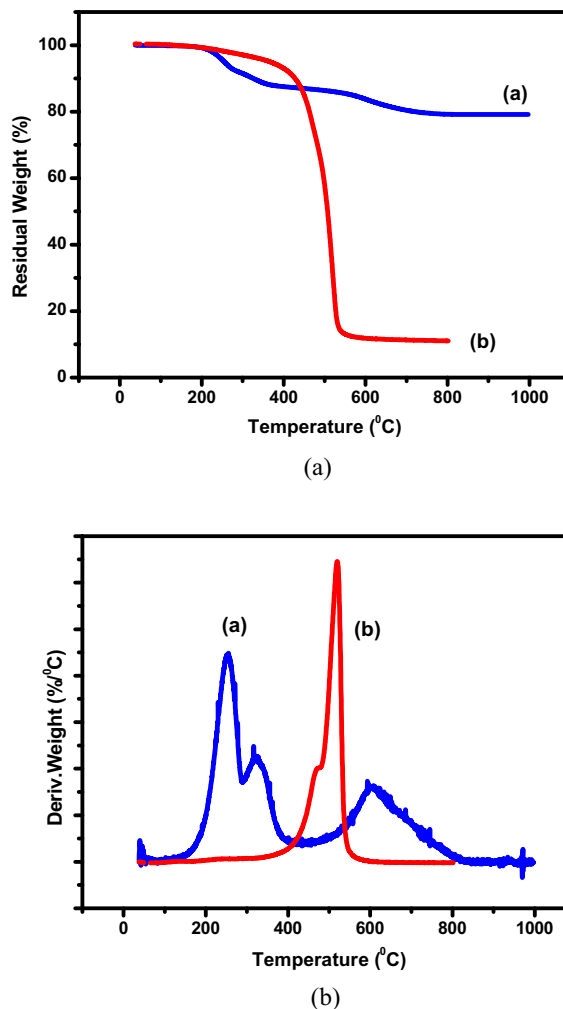


Figure 4. TGA pyrograms of organophilic montmorillonites. (a) MMT-C₁₆ and (b) MMT-PSiO-AC.

기인 알킬기를 가지는 올리고머의 도입이 친유성 MMT의 내열성 증가에 크게 기여하고 있는 것으로 해석된다. 이와 같은 내열 친유성 MMT는 향후 폴리이미드 등과 같은 고온 처리가 요구되는 고분자와의 나노복합화에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

수분 흡수율. 본 연구에서 제조한 친유성 MMT의 수분 흡수율과 실록산 아민 올리고머에 도입된 알킬기의 탄소수와 상관을 관찰하여 그 결과를 Figure 6에 도시하였다. Figure 6에서 보여주듯이 알킬기 치환 실록산 아민 올리고머에 도입된 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 수분 흡수율은 감소하는 경향을 보였는데, 이는 알킬기 도입에 의해 친유성 MMT의 비극성이 증가하게 된 결과로 해석된다. 반면, 알킬기의 탄소수가 16 이상으로 증가하면 수분 흡수율이 다소 증가하는 양상

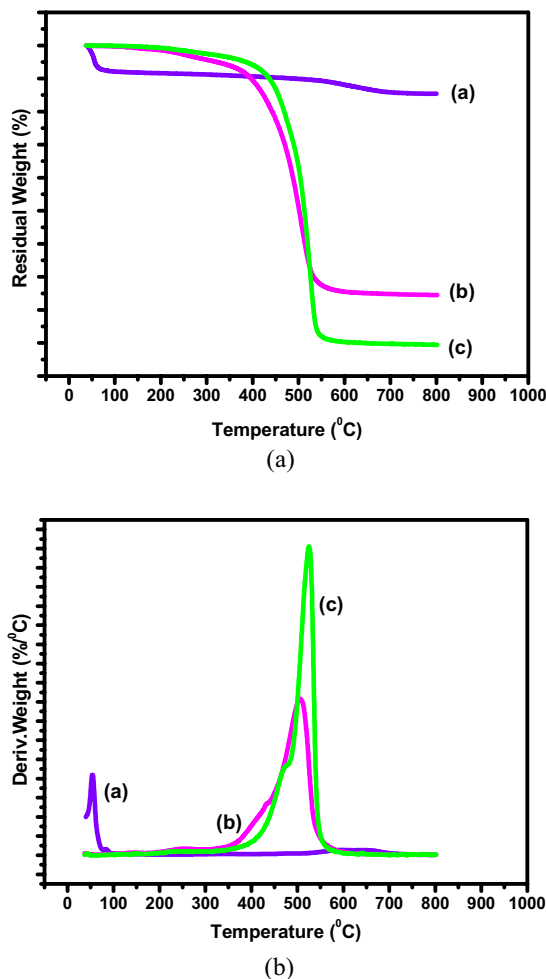


Figure 5. TGA pyrograms of organophilic montmorillonites. (a) Na-MMT, (b) MMT-PSiO, and (c) MMT-PSiO-AC.

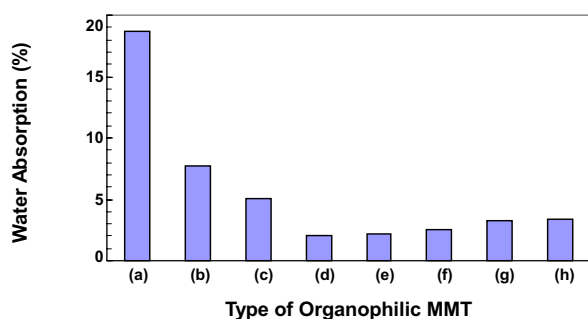


Figure 6. Variation of water absorption properties with carbon numbers in alkyl siloxane amine oligomers. (a) Na-MMT, (b) MMT-C₁₆, (c) MMT-PsiO, (d) MMT-PSiO-AC, (e) MMT-PSiO-DC, (f) MMT-PSiO-MC, (g) MMT-PSiO-PC, and (h) MMT-PSiO-OC.

을 나타내었다. 결과적으로 알킬기 치환 실록산 아민 올리고머가 Na-MMT에 도입된 본 연구의 친유성 MMT

의 수분 흡수율은 2.1~3.4%의 범위에 있었으며, 이는 Na-MMT, MMT-C₁₆ 뿐만 아니라 유사한 구조를 가지는 MMT-PSiO에 비해 현저히 낮은 값으로서, 본 연구에서 제조한 신규 친유성 MMT의 경우 기존의 친유성 MMT와 비교해 볼 때 극성이 크게 감소하였음을 보여주는 결과이다.¹²

4. 결론

본 연구에서는 다양한 종류의 알킬기 함유 실록산 아민 올리고머와 Na-MMT와의 양이온 치환반응을 통해 친유성 MMT를 제조하였으며, 도입된 알킬기 함유 실록산 아민 올리고머의 구조와 제조된 친유성 MMT 특성과의 상관관계를 조사하였다. 그 결과 본 연구에 의해 제조된 친유성 MMT의 열분해 개시온도는 300~350 °C로서 기존의 친유성 MMT에 비해 열안정성이 크게 증가하였음이 밝혀졌다. 또한 알킬기의 길이가 증가할수록 무기 층상구조의 층간 거리가 증가하였으며, 수분 흡수율은 감소하는 결과를 보여 주었다.

References

1. K. Chujo, *Advanced Technology and Application of Polymer Nano-Composite*, CMC, Japan, 2002 ; p14.
2. P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
3. M. Alexandre and P. Dubois, *Mat. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
4. K. Chujo, *Advanced Technology and Application of Polymer Nano-Composite*, CMC, Japan, 2002 ; p 23.
5. Y. Yang, Z.-K. Zhu, J. Yin, X.-y. Wang, and Z. Qi, *Polymer*, **40**, 4407 (1999).
6. A. Oya, M. Saito, and S. Otani, *Appl. Clay Sci.*, **3**, 291 (1988).
7. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
8. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, and A. Usuki, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
9. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
10. F. Kenzo et al., Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 01-198645, 1989.
11. U. Arimitsu and O. Akane, Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 09-227778, 1997.
12. A. Szabo, D. Gournis, M. A. Karakassides, and D. Prtridis, *Chem. Mater.*, **10**, 639 (1998).
13. K.-Y. Choi, B. Y. Lee, J. C. Won, and J. H. Lee, *Macromol. Chem. Symp.*, **14**, 179 (2001).
14. J. C. Shim, J. C. Won, K.-Y. Choi, and M. H. Yi, *Polymer(Korea)*, **27**(2), 129 (2003).