creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000233094

*2006*年 *2*月

碩士學位論文

인을 함유한 *Poly(amic acid)/ Organoclay* 나노복합체의 제조 및 특성 연구

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

高 分 子 工 學 科

金 善

인을 함유한 *Poly(amic acid)/ Organoclay* 나노복합체의 제조 및 특성 연구

Preparation and Properties of Phosphorus Containing Poly(amic acid)/Organoclay Nanocomposites

2006 年 *2* 月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

高 分 子 工 學 科

金 善

인을 함유한 *Poly(amic acid)/ Organoclay* 나노복합체의 제조 및 특성 연구

指道敎授 催 載 坤

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2004 年 *11* 月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

高 分 子 工 學 科

金 善

金　善의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 敎　授　　洪 鎭 厚　印

委　員 朝鮮大學校 敎　授　曺 秉 旭　印

委　員 朝鮮大學校 敎　授　崔 載 坤　印

2005 年 *11* 月　日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF TABLES
LIST OF FIGURES
ABSTRACT

제 Ⅰ 장 서 론 1
Ⅰ. 1. PIs(polyimides)와 Poly(amic acid)(PAA) 1
Ⅰ. 2. 고분자 나노복합체 (Polymer/Clay Nanocomposite) 3
Ⅰ. 3. 층상 실리케이트 (Layered Silicate)의 구조 및 성질 9
Ⅰ. 4. 고분자 나노복합체 제조방법 11
Ⅰ. 5. 연구의 목적 14

제 Ⅱ 장 실 험 15
Ⅱ. 1. Phosphorus Containing Nanocomposites 15
Ⅱ. 1. 1. 시약 및 기기 15
Ⅱ. 1. 1. 1. 시약 15
Ⅱ. 1. 1. 2. 기기 15
Ⅱ. 1. 2. 유기화된 MMT 합성 16
Ⅱ. 1. 3. Poly(amic acid)의 포스포릴화 및 필름 제조 16
Ⅱ. 1. 4. Phosphorus Containing Nanocomposites 필름 제조 17
Ⅱ. 1. 5. Phosphorylated poly(amic acid)의 확인 및 특성 조사 18
Ⅱ. 1. 6. Phosphorus Containing Nanocomposites 특성 조사 19

제 Ⅲ 장 결과 및 고찰 20
Ⅲ. 1. Phosphorylated poly(amic acid) 20
Ⅲ. 2. Phosphorylated poly(amic acid)의 열적 특성 23
Ⅲ. 3. Phosphorylated poly(amic acid)의 모폴로지 분석 26

Ⅲ. 4. 인을 함유하는 PAA/organo clay Nanocomposites 제조 28
Ⅲ. 5. 인을 함유하는 PAA/organo clay Nanocomposites의 X-ray 분석 30
Ⅲ. 6. 인을 함유하는 PAA/organo clay Nanocomposites의 열적 특성 32
Ⅲ. 7. 인을 함유하는 PAA/organo clay Nanocomposites의 모폴로지 분석 ... 41

제 Ⅳ 장 결 론 44

참고문헌 45

LIST OF TABLES

Table 1. Properties of the Nylon for Reinforcements 5
Table 2. Multi-functional Polymernanocomposites에 8
Table 3. Classification of 2 : 1 Layered Silicate 10
Table 4. TGA Data of PPAAs (in N_2) 25
Table 5. XRD Data of the Nanocomposites 30
Table 6. TGA Data of nanocomposites (in N_2) 32
Table 7. TGA Data of nanocomposites (in N_2) 33
Table 8. TGA Data of nanocomposites (in N_2) 34

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Heat release rate of polypropylene nanocomposite 6
Fig. 2. Mechanism of barrier enhancement of nanocomposites with layered silicate 7
Fig. 3. Structure of layered silicate (A) basic structure, (B) montmorillonite 11
Fig. 4. Schematic representation of various methods and structure of polymer nanocomposites 13
Fig. 5. Phosphorylation and imidization Poly(amic acid) 17
Fig. 6. FT-IR spectrum of the PPAAs (KBr) 21
Fig. 7. ^{1}H-NMR spectrum of the PPAAs (DMSO-d_6) 22
Fig. 8. DSC thermograms of PPAAs. (in N_2) 24
Fig. 9. TGA thermograms of PPAAs (in N_2) 25
Fig. 10. Scanning electron micrographs of (a) PAA (×80,000) and (b) PAA/P_2O_5=1/0.2 (×80,000) 27
Fig. 11. Scanning electron micrographs of (a) PAA/P_2O_5=1/0.6 (×80,000) and (b) PAA/P_2O_5=1/1.0 (×80,000) 27
Fig. 12. FT-IR spectrum of the nanocomposites (KBr) 29
Fig. 13. XRD patterns of the nanocomposites 31
Fig. 14. DSC thermograms of nanocomposites (in N_2) 32
Fig. 15. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2) 34
Fig. 16. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2) 37
Fig. 17. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2) 37
Fig. 18. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2) 38
Fig. 19. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2) 40
Fig. 20. Scanning electron micrographs of O-MMT 1wt% (PAA) 42
Fig. 21. Scanning electron micrographs of O-MMT 2wt% (PAA) 42
Fig. 22. Scanning electron micrographs of O-MMT 4wt% (PAA) 43

Abstract

Properties of Phosphorus Containing Poly(amic acid)/Organoclay Nanocomposites

By Kim, Sun

Advisor : Prof. Choi, Jae-Kon, Ph. D.

Department of Polymer Science & Engineering, graduate school,

Chosun University

ABSTRACT : In this work, the effect of organic modification of Na^+-montmorillinite(MMT) with dodecylamine on thermal stabilities of Phosphorus Containing Poly(amic acid) Nanocomposites was investigated. The structure of the nanocomposites were determined by XRD. The thermal stabilities of the nanocomposites were studied using a TGA analysis. The mophology of the nanocomposites were confirmed by SEM. As a result, the organic modification of MMT by dodecylamine(O-MMT) led to the increase of the silicate layers to about 5 Å. The thermal stabilities of PPAA/O-MMT nanocomposites were higher than that of pure PAA, which can be attributed to the increase of intermolecular interaction between O-MMT and PPAA.

제 Ⅰ 장 서 론

Ⅰ. 1. Polyimides(PIs)와 Poly(amic acid)(PAA)

지금까지 개발된 수많은 고내열성 수지 중에서 가장 기술집약적이고 부가가치가 높으며, 내열성을 비롯한 기타 제반 물성이 탁월하여 장래가 유망한 분야중의 하나가 폴리이미드(이하 PI라 표시함) 수지이다. PI는 우수한 열안정성, 산화안정성, 기계적 특성 및 내약품성, 치수안정성 등의 특성을 지니고 있기 때문에[1], 항공우주산업 분야에서 전선이나 케이블의 피복 또는 절연 막으로 사용되고, 전기, 전선분야, 접착제, 복합재 등의 포장산업 분야에서 유리나 금속 대체 신소재로써 각광을 받고 있다.[2] 예로서, 미국의 NASA나 미 공군 연구소에서는 비행기의 내장재[3]로 IBM이나 AT&T Bell 연구소 등에서는 컴퓨터나 반도체 산업용 소재로 사용하기 위하여 수년간 연구를 계속하고 있다.[4]

PI는 지방족 또는 방향족 anhydride를 출발 물로 하는 지방족 계열과 방향족 계열로 나누어 질 수 있다. 그러나 일반적으로 방향족 계열의 PI가 내열성 및 기계적 물성이 우수하여 대부분의 연구방향 및 상용화된 PI는 방향족 계열이다. 그러나 방향족 PI는 고리구조와 탄소-탄소의 결합 등으로 구성되어 있어 구조적으로 강성하기 때문에 T_g가 높으며 가공이 어렵거나 불가능하다. 그래서 이러한 가공성을 개량하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 이중 PI의 전구체인 PAA를 제조하여 열에 의한 고리화 반응으로 인해 PI로 제조하는 방법 등이 많이 사용되고 있다. 또한, 방향족 PI는 중합형태에 따라 축합형 열경화성, 부가형 열경화성, 축합형 열가소성 등으로 분류된다. 축합형 열경화성 PI는 방향족 diamine과 dianhydride를 용액중합으로 polymeric acid 형태로 성형한 다음 화학적 또는 열적 이미드화 된 고분자로 불용성과 난연성이 우수한 고분자이다. 그러나 가공성 측면에서는 많은 문제점을 가지고 있다. 부가형 열경화성 PI는 bismaleimide와 diamine과 부가반응을 이용하여 제조하는 방법과 acetylene을

말단기로 갖고 있는 이미드의 prepolymer를 제조한 후 가열 경화시킴으로써 성형되는 PI이다. 이 계열의 PI도 내열성은 증가하나 가공성의 한계 때문에 넓은 용도로 사용되지 못하고 있다. 축합형 열가소성 PI는 전방향족, 열경화성 PI보다는 내열특성이 좋지 않은 반면, 가공성 개선을 위해 만들어진 고분자로 이와 같은 구조의 PI로서는 poly(amide-imide), poly(ether-imide), poly(ester-imide) 등이 있다.

전방향족(fully aromatic) PI계 수지는 1962년 최초로 미국의 Du Pont사에 의해 상품화되었는데 Du Pont사가 시판하고 있는 PI계 수지로는 성형재료인 Vespel SP, 필름용인 Kapton, 코팅 prepreg인 Pyralin 및 Pyre-ML 등이 있다. 특히 Kapton TP 필름은 수년전 특허가 만료되기 전까지만 해도 오랫동안 전 세계적으로 내열성 필름시장에서 독보적인 존재였다. 그러나 1989년에 일본의 Ube Industries의 Upilex와 Kanegafuchi Industry의 Apical 등이 생산됨으로써 강력한 도전을 받고 있다. 뿐만 아니라, 미국의 NASA를 중심으로 PI 수지의 성형성 개선을 위한 연구노력의 결과, nadic acid의 부가반응을 이용한 PI 수지가 개발되었으며, 1968년 미국의 TRW사에 의해 P13N이란 상품명으로 시판되었고, 계속하여 PMR-15, LARC-160 등의 개량 grade가 개발되었다. 또한 1973년 프랑스의 Rhone-Poluenc사에서는 bisnaleimiderP(이하 BMI라 함) 저온성형성 PI 수지인 Kerimid 601을 개발, 시판하였는데 BMI계 PI 수지는 nadic acid계에 비하여 내열성은 뒤떨어지지만 epoxy 수지의 성형온도와 거의 비슷한 180～190 ℃ 정도의 온도에서 성형이 가능하므로 최신 내열성 전기·전자 재료용 복합재료 matrix 수지로서 주목 받고 있다. 한편 1975년에는 acrtylene을 말단기로 갖는 새로운 부가 경화형 수지인 HR-600이 Hughes Aircraft사에 의해 개발되었는데 그 후 이 기술은 Gulf Oil사에 제공되어 Thermid 600이란 상품명으로 공업화되었다. 이와 병행하여 다수의 용융성형이 가능한 열가소성(TP) PI계 수지가 개발되었으며 이들 열가소성 수지는 저비점 용매에 쉽게 용해되거나 비교적 안정된 온도에서 용융가공이 가능한 특징을 가지고 있다.[5)]

Ⅰ. 2. 고분자 나노복합체 (Polymer/Clay Nanocomposite)

고분자 나노복합체 (polymer/clay nanocomposite)에 대한 개념은 1961년에 Blumstein이 vinyl monomer 중합과정에서 montmorillonite에 층간삽입 시킴으로써 처음 발표되었으며, 1987년 일본의 Toyota사의 연구진들이 나일론 단량체를 분산입자의 층간에 삽입시킨 후 층간에서의 중합에 성공한 이 후 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있고, 1993년 코넬대 연구팀이 폴리스타이렌 용융체를 직접 삽입시켜 층간복합재를 제조하였고,[15] 1997년 일본 Toyota Central R & D Lab Inc.에서 컴파운딩에 의한 박리형 폴리프로필렌 나노복합재료의 개발 성공을 발표함으로써 이에 대한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다.[6-12,16-19]Clay 분산 유/무기 나노복합재 제조 기술은 실리케이트 층상 구조의 점토광물을 나노 스케일의 시트상의 기본 단위로 삽입 (intercalation) 또는 박리(exfoliation)하여 고분자 수지에 분산시킴으로써 범용성 고분자의 낮은 기계적물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준으로 까지 올리고자 하는 개념이 포함되어 있다. 고분자 나노 복합체는 고분자 수지에 1 ~ 100 나노미터 (nanometer, 1nm = 10^{-9} m, 또는 10 Å) 크기의 고분자, 무기물 또는 금속 입자가 분산되어 있는 복합체를 말하여, 현재 널리 쓰리고 있는 1 ~ 100 ㎛ (즉 1,000 ~ 100,000nm) 크기의 분산 입자를 포함하고 있는 고분자 컴파운드 (polymer compound)에 비해 동일 함량에서 입자의 표면적인 계면이 매우 크고 입자 사이의 거리도 크게 감소하여 복합체의 특성들이 변하거나 새로운 기능들이 나타나게 된다. 점토광물의 기본단위인 층상 실리케이트는 강력한 반데르발스(Van der Waals) 인력으로 인하여 고분자수지에 박리 분산시키기가 매우 힘든데,[6] 저분자량의 유기화제(intercalant)를 실리케이트 층상구조 사이에 삽입 시킨 후 고분자 수지의 침투를 용이하게 하여 줌으로써 박리, 분산을 수월하게 하기위한 기술이다. 이에는 용액법, 중합법과 컴파운딩(compounding)법 등이 있는데[7-12], 중합법과 컴파운딩법은 각각 80년대, 90년대 기초연구가 진행되어 현재 미국, 일본을 비롯한 서구 선진국에서는 상업화 단계까

지 와있는 공업기반 기술이다. 용액법은 유기화 clay를 고분자 용액에 침지시켜 용매가 clay의 층간을 침투하여 clay 시트를 분산시키고 건조과정중에 고분자수지에 clay가 분산되도록 하는 방법이며, 중합법은 유기화 clay 시트 층간에 단량체를 삽입시키고 층간중합을 거쳐 clay 시트를 분산시키는 기술이다. 그러나 중합법은 주로 양이온중합이 가능한 경우만 이용될 수 있기 때문에 제한적이라 할 수 있다.[14] 이에 대해 컴파운딩법은 유기화 층상 물질을 직접 고분자 수지와 용융 상태에서 혼합하는 것으로 기존의 고분자 컴파운드 제조법과 동일하게 제조가 가능하므로 상업적인 면에서 가장 바람직하다고 볼 수 있으나 고분자 물질을 고 점도의 용융체 상태로 층간 삽입시키기가 매우 어려운 단점이 있다.

그러나 이 기술들은 기존의 무기 충전제/강화제의 입자 크기(>1 ㎛)를 나노 스케일까지 분산시켜 기존의 무기물 충전 복합재의 단점을 한층 보완시키고자 하는 목표로 하고 있으며, 성능/원가 면에서 매우 유리한 방법이다.

이러한 층상 시리케이트를 이용한 고분자 나노복합재료는 두 가지로 분류되는데 실리케이트층을 완전히 분산시키는 박리형 나노복합재료(exfolicated nanocomposite)와 실리케이트층 사이에 고분자를 삽입시키는 삽입형 나노복합재료(intercalated nanocomposite)이다. 박리형 나노복합재료는 기존의 무기 충진제/강화제에 비해 소량의 분산입자의 첨가만으로 열적, 기계적 성질 외에 액체 및 기체 투과성, 난연성등이 우수한 물질을 만들 수 있다는 점에서 앞으로의 복합재료 분야 및 사장에 상당한 영향력을 미치는 핵심 기술이다.[6-30]

Table 1. Properties of the Nylon for Reinforcements

Item \ Class.	Unfilled	5% Nanoclay	30% Mineral	30% Glass
Tensile strength, kg/cm^2	510	830	560	1,620
Flexural modulus, kg/cm^2	8,400	35,200	45,700	77,300
Notched izod, J/cm	64	64	85	96
HDT@ 1.82MPa, ^oC	65	110	120	193
Specific gravity	1.13	1.14	1.36	1.35

고분자 나노복합재료는 기존의 복합체에 비해 소량의 충진제 (filler)로도 기계적 특성 (인장강도, 인장 탄성률, 치수 안정성 등) 등의 향상, 열 변형온도나 난연성을 부여하는 열적특성 및 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 barrier역할을 기대할 수 있는 것으로 알려져 있다. 고분자 나노 복합 재료에서 가스나 수증기의 투과속도가 감소하는 현상, 즉 차단성의 향상은 식품 포장재 등의 분야에서 매우 중요하게 취급되는 특성으로 층상 실리케이트의 큰 aspect ratio (L/D)로 인하여 투과물질의 통과 거리가 길어지기 때문인 것으로 추정된다. 강도 향상이나 가스 차단성의 개선 이외에도 나노 개념을 이용하여 난연성을 향상시키는 결과도 많이 보고되어 있는데, Figure 1에서 볼 수 있듯이 불에 잘 타는 폴리프로필렌(PP)를 나노 복합 재료 화하면 열 방출 속도 (heat release rate)가 현저히 감소한다고 보고되어 있다

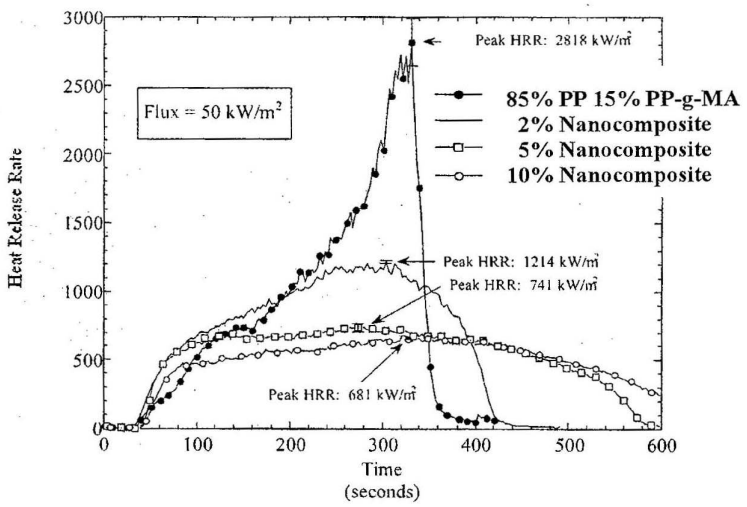


Fig. 1. Heat release rate of polypropylene nanocomposite

이와 같이 난연성이 개선되면 기존의 고분자수지에 Clay를 첨가하여 열적성질이 우수한 신규 난연 수지의 개발이 가능할 것으로 보인다.[24-30] 따라서 고분자 나노복합체는 층상 실리케이트를 5 % 정도의 소량 사용하면서도 특성을 대폭 향상시킬 수 있는 장점이 있기 때문에 고분자 관련 연구자 및 기업의 큰 관심을 끌고 있다. 특히 소량의 충진제 사용으로 인한 경량성, 경제성의 특성으로 인해 상업적인 활용가능성에 대한 연구들이 활발히 진행되어지고 있는데, 구체적인 예를 Table 2.에 나타내었다. 일본 Toyota사에서는 나일론 나노복합체를 이용하여 자동차 타이밍 벨트 덮개를 제작하였으며, Ube Industry는 Toyota와 합작으로 food packing 및 다른 응용들을 위해 나노복합체 barrier film을 개발하고 있다. 미국 Montell사와 GM사는 PP 나노복합체를 이용하여 자동차 외문을 제작하였고, 또한 미국 Triton systems사와 Honeywell plastics사는 폴리에스터 나노복합체를 이용하여 식품용기 및 PET병을 제작한 것으로 발표한 바 있다. 이들 모두 기존의 플라스틱 재료와 비교 시 소량의 분산입자의 첨가만으로 기계적 물성뿐만 아니라 열안정성, 액체 및 기체투과성, 난연성 등이 우수한 것으로 알려져

있다. 고분자 나노복합체는 앞서 열거한 예들뿐만 아니라 비행기 내장재, 연료 탱크, 전기 전자 부품, 브레이크 그리고 타이어 등 다양한 분야에 응용될 수 있는 잠재력을 가지고 있다.[13-23)]

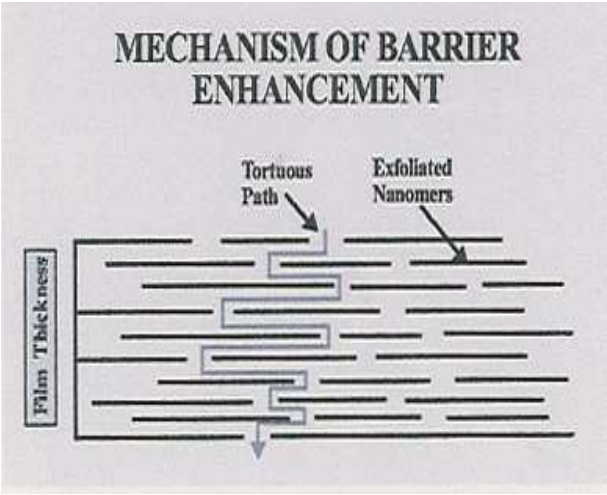


Fig. 2. Mechanism of barrier enhancement of nanocomposites with layered silicate

Table 2. Multi-functional Polymernanocomposites예

기 능		고 분 자	분 산 상	비 고
가스차단성		PA6, 방향족 PA	MMT	수증기, 산소, 탄산가스 등
		아크릴	MMT	
		폴리아미드	MMT	
		PET	MMT, LCP	
난연성		PA6	MMT, 불소화 벡토라이트	Cone-calorimeter에 의한 발열속도, 연소열, 발연성, CO발생량을 측정
		MA-gaft (PP)		
		PS		
내마찰, 마모성		PA66	합성 마이카	동마찰계수, 마모성, 한계PV치 등
		UV경화아크릴수지	실리카	마모성, 표면경도 등
기타	투명성	PA6	MMT	
		UV경화아크릴수지	실리카	
	안료착색성		카본블랙 TiO_2, Au, Ag	
	생분해성	폴리카프로락톤	Clay	
	이온 교환막	PVC	PS계 이온교환수지	
	치수 안정성 (저흡수성)	PA6	MMT	
	전도성	PANI, PBZT, 수용성고분자등	각종 (MoS_2, $NbSe_2$, Ag 섬유 등)	양호한 전도성과 기타기능 동시부여 가능

Ⅰ. 3. 층상 실리케이트 (Layered Silicate)의 구조 및 성질

고분자 나노복합체 제조에 사용되는 나노메타크기의 입자 즉, 충진재 또는 보강제로는 다음과 같이 층상 실리케이트 (phyllosilicate 또는 layered silicate), POSS, 카본나노튜브 (CNT), 금속 또는 무기물의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용될 수 있으며 이중에서 고분자 나노복합체로 가장 많이 활용되고 있는 입자로는 층상 실리케이트를 들 수 있다. 고분자의 보강제로 많이 사용되는 chopped 유리섬유와 층상 실리케이트 단일 입자의 모양 및 크기를 나타내었다.[6-12)]

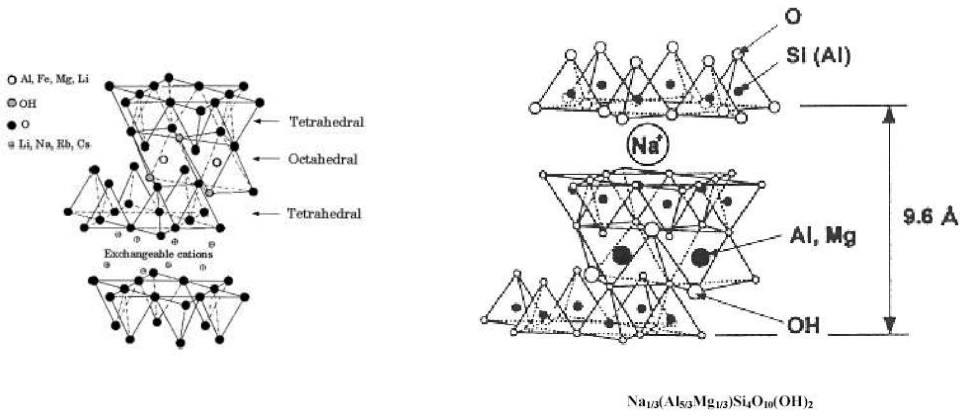
유리섬유가 대략 직경 10 ㎛, 길이 200 ㎛인 실린더 모양인 것에 비해 층상 실리케이트는 실리콘, 알루미늄, 마그네슘, 산소 등의 성분으로 구성된 판상의 실리케이트가 층층이 쌓여 이루어진 무기화합물로서, 즉 친수성의 성질을 가지는 무기물질로써 그 기본구조는 두 개의 tetrahedral 시트와 한 개의 octahedral 시트의 조합으로 이루어진다. Table 3에 2 : 1 층상 실리케이트의 종류별 분류를 나타내었다. 층상 실리케이트는 각 층의 성분 및 비, 구조에 따라 montmorillonite, asponite, hectorite, vermiculite, mica, illite, talc, kaolinite 등 다양한 종류가 있으며 고분자 복합체 제조에 주로 쓰이는 물질은 앞서 언급한 바와 같이 montmorillonite이다. 층상 실리케이트의 각 층은 Van Der Waals 힘에 의해 응집되어 있으며 층의 표면은 양이온이나 히드록시 그룹으로 이루어져 있기 때문에 친수성이 매우 큰 특징을 갖고 있다. 이는 우리가 흔히 보는 점토가 물과 친화력이 좋은 현상에서도 알 수 있다. 또한, 층상 실리케이트는 자연계에서 쉽게 구할 수 있으며 산지에 따라 종류, 성분, 순도 등이 달라지게 된다. 층상 실리케이트는 실리카로부터 합성도 가능하며 합성 층상 실리케이트는 종류 및 순도 등을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다. 고분자 복합체용 층상 실리케이트로는 자연계에서 얻을 수 있는 층상 실리케이트를 분리, 정제 후 여러 과정을 거쳐 합성된 합성 층상 실리케이트가 있다. 층상 실리케이트를 나노복합체용 첨가제로 사용할 경우 고려해야 할 점으로는 형태, 양이온의 종류 및 함량, 전하 밀도, aspect ratio

(L/D), 색상, 순도 등이 있다.[6-12)]

Figure 3에 판상 실리케이트 기본구조와 고분자 나노복합체 제조에 대표적으로 쓰이는 montmorillonite (MMT)를 나타내었다. MMT의 경우 각 층의 두께 (thickness, D)는 약 1 ㎚, 길이 (length, L)는 30 ~ 1,000 ㎚이고 층 사이의 간격 (gallery)은 약 0.2 ㎚ 되는 구조로서 층의 aspect ratio (L/D)는 수십 내지 수백 정도가 된다.

Table 3. Classification of 2 : 1 Layered Silicate

Group	Series	Species	Chemical Varieties
Smectite or Montmorillo-nite	Dioctahedral	Montmorillo-nite	Beidllite(Al^{3+} for Si^{4+}) Nontronite(Fe^{3+} for Al^{3+}) Volkonkoite(Cr^{3+} for Al^{3+})
	Trioctahedral	Saponite	Sauconite(Zn^{2+} for Mg^{2+})
Vermiculite	Dioctahedral	Vermiculite	Hectorite(Li^{+} for Mg^{2+})
	Tricotahedral	Vermiculite	
Illite	Dioctahedral	Illite	
	Tricotahedral	Ledikite	
Mica	Dioctahedral	Muscovite	Paragonite(Na^{+} for K^{+})
	Tricotahedral	Phlogopite	Biotite(Fe^{3+} for Al^{3+}) Lepidolite(Li^{+} for Al^{3+}) Zinnwalddite(Li^{+}, Fe^{2+})
Brittle Mica	Dioctahedral	Magarite	
	Tricotahedral	Clintonite	



(A) (B)

Fig. 3. Structure of layered silicate
(A) basic structure, (B) montmorillonite

Ⅰ. 4. 고분자 나노복합체 제조방법

고분자 나노복합체를 제조하는 방법으로는 Fig. 4.에서 볼 수 있듯이 중합법 (in-situ polymerization), 용액법 (solution blending), 용융법 (melt blending)의 3가지로 크게 구분될 수 있다.[6-12] 중합법 (in-situ polymerization)은 유기화된 층상 실리케이트와 고분자의 원료인 단량체를 혼합하여 단량체의 일부를 실리케이트 층 사이로 침투시키고 이를 중합시켜 얻는 방법으로, 이 방법은 저분자량인 단량체를 층간 삽입시키므로 비교적 쉽게 박리가 일어나 나노 스케일로 층상 실리케이트의 분산이 가능한 장점이 있는 반면에 사용 가능한 단량체가 한정되어 있고 제조공정이 다소 복잡한 단점이 있다. 이 방법으로 제조되는 고분자 나노복합체로는 나일론계가 대표적이다. 용액법 (solution blending)은 고분자를 용매에

용해시켜 용액을 만들고 이를 유기화 층상 물질과 혼합하는 것, 즉 용액상태의 고분자 쇄를 실리케이트 층 사이에 삽입시키고 이를 기계적 혼합에 의하여 실리케이트 시트를 분산시키는 기술로 고분자량의 고분자를 층 사이로 삽입시키기가 어렵고 최종 제품을 얻기 위해서는 고형분을 용매와 분리시켜야 하는 단점이 있다. 중합법과 다음의 용융법은 80 ~ 90년대에 기초 연구가 진행되어 현재 미국, 일본을 비롯한 서구 선진국에서 상업화 단계까지 와 있는 실정이다. 용융법 (melt blending)은 유기화 층상 물질을 직접 고분자 수지와 용융상태에서 혼합하는 것으로 기존의 고분자 컴파운드 제조법과 동일하게 압출기, 롤밀, 반바리 믹서 등의 가공설비를 이용하여 제조가 가능하므로 상업적인 면에서 가장 바람직하다고 볼 수 있으나 고분자 물질을 고점도의 용융체 상태로 층간 삽입시키기가 매우 어려운 단점이 있다. 그러나, 최근에는 층상 실리케이트를 유기화시키는 전처리 공정을 생략하고 고분자와 직접 컴파운딩시 특수 상용화제를 사용하여 유기화 및 박리화를 동시에 가능케 하여 나노복합체를 제조하는 고도의 기술들이 개발되고 있다. 또한, 고분자 나노복합체 제조를 위해 주된 연구 대상이 되고 있는 고분자는, 연구 초기에는 나일론, 폴리에스터, 에폭시 등의 극성이 강한 고분자가 주로 사용되었지만 최근에는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등을 비롯한 무극성 고분자를 포함하는 대부분의 고분자에 연구가 이루어지고 있는 실정이다.[6-12] 폴리올레핀계 나노복합체 제조의 경우 고분자를 용액 혹은 용융상태에서 층상 실리케이트 층간에 밀어넣는 직접삽입법에 의한 제조방법들이 모색되고 있다. 직접삽입법에 의해 나노복합체를 제조할 때 고분자가 층상 실리케이트 층간으로 잘 삽입되도록 하는 것이 가장 중요한 과제이다. 변성시키지 않은 실리케이트는 강한 친수 특성을 가지므로 친수성 단위를 포함하고 있는 고분자들은 나노복합체의 제조가 용이하다. 그 예로 epoxy, poly (ethylene oxide) 등의 고분자는 직접삽입법에 의해서 성공적으로 나노복합체를 제조할 수 있다. 그러나 대부분의 폴리올레핀 고분자들은 상업적인 응용 요구에도 불구하고, 대부분 친유기성을 보이므로 직접삽입법에 의한 제조가 용이하지 않다. 또한 위에서 예를 든 극성 고분자들의 경우에도 모든 층상

실리케이트 충진제들에 대해 만족할 만한 삽입을 기대하기는 어렵다. Giannelis 등은 앞에서 언급한 바와 같이 이온 교환 반응에 의해 실리케이트 층사이에 있는 금속이온을 알킬암모늄 이온으로 치환시켜 실리케이트를 변성시킨 후, 고분자를 삽입하여 고분자 나노복합체를 성공적으로 제조하였다. 폴리에틸렌 (PE) 나노복합체 제조에 있어서 최근에는 폴리에틸렌 사슬에 maleic anhydride같은 극성기를 가진 분자를 grafting 시켜서 나노복합체를 제조하는 기술이 연구되어지고 있으며,[1-18] 에틸렌비닐공중합체(EVA) 나노복합체의 경우도 Beyer, Zanetti 팀 등에 의해 난연성 증진과 관련하여 연구가 활발하게 진행되고 있다.[24-30]

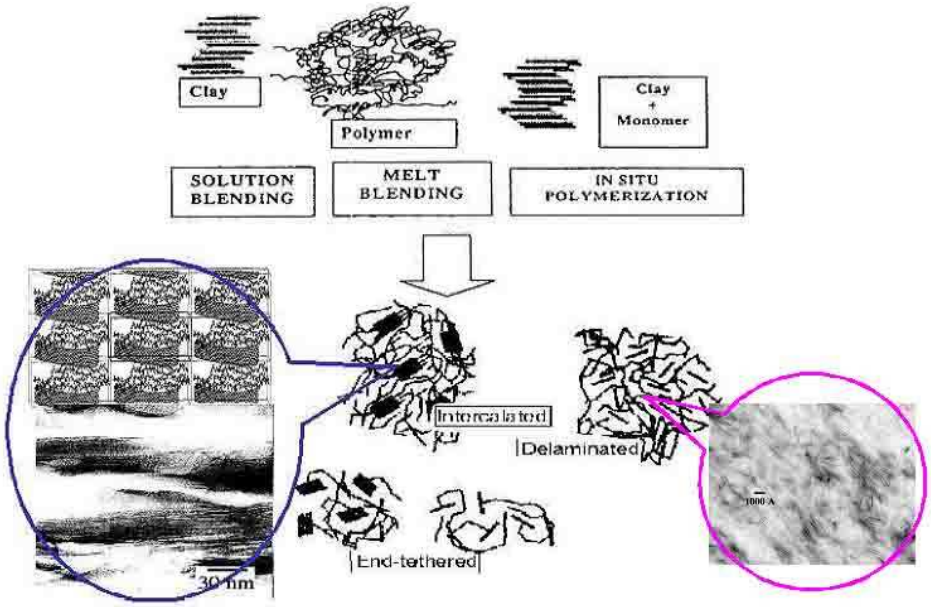


Fig. 4. Schematic representation of various methods and structure of polymer nanocomposites

Ⅰ. 5. 연구의 목적

고분자 나노 복합체의 특성으로는 strength나 modulus 등의 기계적 강도의 상승, 내열성이나 난연성을 부여하는 열적 특성, 그리고 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 barrier 역할이다. 이 세 가지 특성은 현재 각종 고분자가 가지고 있는 취약점으로, 고분자의 나노 복합체화는 많은 비용과 시간이 드는 새로운 고분자의 개발 대신에 저비용의 나노화에 의해 이들의 약점을 개선할 수 있다는 것이 가장 큰 장점이라고 할 수 있다. 그리고 유리 섬유 등을 사용하는 일반 복합재료와는 달리 실리케이트가 나노 스케일로 분산되어 있기 때문에 고분자의 가공특성을 그다지 저해하지 않는다는 것이 큰 특징이다.

최근 높은 인장강도와 탄성률, 높은 내열성 및 난연성, 낮은 열팽창계수와(과) 유전상수, 그리고 높은 내 화학성 등으로 우주항공부품, 전자부품, 자동차, 엔진주변부품, 분리막 등의 분야에서 사용되고 있는 PI 나노 복합 재료 를 제조하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 나노 복합 재료를 제조하기 위해 사용하는 무기물질을 단순히 혼합하는 것은 고분자 수지와의 친화성이 떨어지기 때문에 PI 필름 표면이 매끄럽지 못하는 문제점이 생긴다. 그래서 최근에는 silica, aluminum mitride[31], clay 등과 같은 무기물을 PI의 매트릭스에 나노크기로 분산시킨 무기-유기 나노복합재료 제조에 많은 연구를 하고 있다.[32]

본 연구에서는 PAA/organoclay 나노 복합재료를 제조하기 위해서 먼저 aliphatic alkylamine인 dodecylamine을 사용하여 층상 실리케이트의 유기화 공정을 통하여 유기화 점토(organoclay)를 합성하였으며, 이들의 합성확인은 FT-IR과 X-ray diffractometer를 이용하였다. 그리고 합성된 유기화 점토는 PI의 전구체와 용액법을 이용하여 기존의 PI 보다 우수한 열적 특성과 난연성을 가지는 고분자 나노복합체를 제조하고자 하였다. 그리고 이들의 열적 특성은 DSC, TGA를 사용하여 조사하였고, 난연성은 PCFC를, nanoclay의 Morphology는 XRD, SEM을 사용하여 확인하였다.

제 Ⅱ 장 실 험

Ⅱ. 1. Phosphorus Containing Nanocomposites

Ⅱ. 1. 1. 시약 및 기기

Ⅱ. 1. 1. 1. 시약

Poly(amic acid), PAA는 N,N-dimethylacetamide(DMAc)에 10wt% 농도로 용해되어 있는 고유점성도 2.10 dl/g인 한국 화학 연구원의 제품을 사용하였다. 오산화인(P_2O_5, KANTO Chemical사, 98.0%)과 에탄올을 정제 없이 사용하였고, N,N-dimethylactamide(DMAc)는 calcium hydride로 24시간 잘 흔들어 섞은 후 진공 감압 증류하여 사용하였다. 점토는 Na^+로 치환된 MMT로서 상품명이 Kunipia F(Kuminine Ind. Co.)사용하였고, 양이온 교환능은 100 g당 119 meq이었다. 그리고 dodecylamine은 Aldrich 사 제품을 그대로 사용하였고, HCl은 동양화학 제품을 그대로 사용하였다.

Ⅱ. 1. 1. 2. 기기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-IR spectrometer : Shidmazu

NMR spectrometer : JEOL C-300MHz

XRD : PAMalytrcal X-Pert PRO MPD

DSC : TA Co. DSC 2010

TGA : TA Co. TGA 2050

SEM : Hitachi S-4700

Ⅱ. 1. 2. 유기화된 MMT 합성

Na^+-MMT 2 g을 130 mL의 탈 이온 증류수에 넣고 80 ℃에서 1시간 동안 격렬하게 저어준다. 한편으로 1 mL의 HCl을 50 mL의 탈 이온수에 넣은 후, 여기에 dodecyl amine 0.8 g을 넣고 잘 섞으면서 이를 80 ℃로 유지시켜준다. 준비된 Na^+-MMT 용액에 dodecylamine 용액을 넣어 격렬하게 저어주면서 1시간 동안 반응시킨다. 합성된 유기화된 MMT를 거른 후에, 물 에탄올, 물의 순서로 수회 세척한 후 미 반응 Cl 이온이 있는지 0.1 M $AgNO_3$ 용액으로 확인한 후 침전물을 걸러서 진공 건조기에 넣어 실온에서 24시간 동안 건조시켜 유기화된 MMT를 얻었다.

Ⅱ. 1. 3. Poly(amic acid)의 포스포릴화 및 필름 제조

N,N-dimethylacetamide에 10wt%로 용해되어 있는 PAA에 각각의 다른 몰비로 phosphorus pentoxide(P_2O_5)를 글러브 박스 안에서 첨가해 상온에서 14시간 동안 교반시켜 포스포릴화 하였다.(Fig. 5) 오산화인(P_2O_5)의 몰 비는 0.2에서 1.0까지 변화 시켰다. 이렇게 만들어진 용액을 유리판에 도포한 후 40°C에서 18시간 동안 건조시킨 후, 건조된 phosphorylated poly(amic acid), PPAAs 필름에 포함되어 있는 용매 제거를 위해 에탄올에 24시간동안 침적시켰다. 마지막으로 40°C의 진공오븐에서 6시간 건조를 시켜 PPAAs 필름을 얻었다. 순수한 PAA 필름도 같은 방법으로 제조하였다.

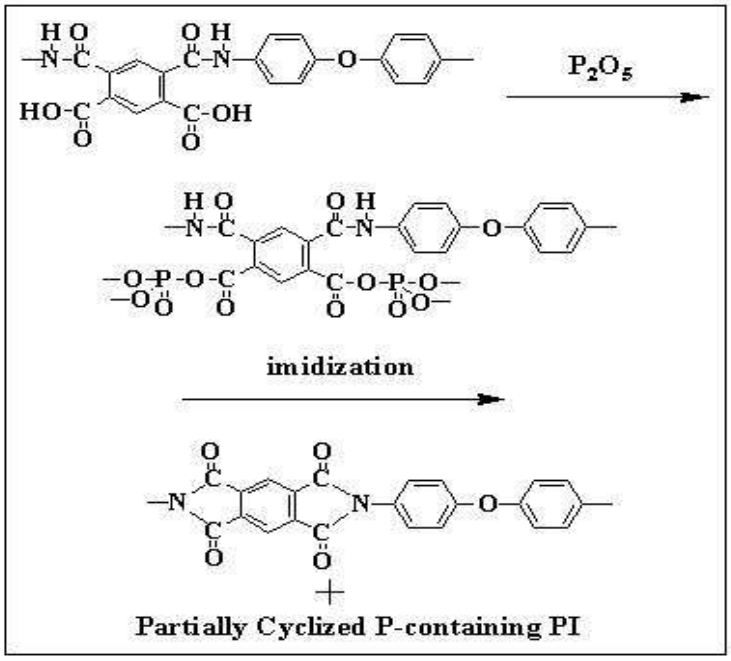


Fig. 5. Phosphorylation and imidization of Poly(amic acid)

Ⅱ. 1. 4. Phosphorus Containing Nanocomposites 필름 제조

PI의 전구체인 PAA의 열적특성을 향상시키기 위해 인을 함유한 PAA와 유기화된 MMT의 Nanocomposites를 제조하였고 그 제조방법은 다음과 같다.

먼저, N,N-dimethylacetamide에 10wt%로 용해되어 있는 PAA에 각각의 다른 몰 비로 phosphorus pentoxide(P_2O_5)를 글러브 박스 안에서 첨가해 상온에서 14시간 동안 교반시켜 포스포릴화 하였다. 오산화인(P_2O_5)의 몰 비는 0.2에서 0.6까지 변화 시켰다. 그리고, 또 다른 반응기에 합성된 유기화된 MMT (1, 2, 4 wt%)를 DMAc에 잘 분산시킨 후 이미 반응된 PPAAs용액을 넣어 2시간 교반시

켰다. 이렇게 만들어진 용액을 유리판에 도포한 후 40°C에서 18시간 동안 건조시킨 후, 건조된 Nanocomposites 필름은 용매 제거를 위해 에탄올에 24시간동안 침적시켰다. 마지막으로 40°C의 진공오븐에서 6시간 건조를 통해 Nanocomposites 필름을 얻었다. 순수한 PAA Nanocomposite 필름도 같은 방법으로 제조하였다. 얻어진 Nanocomposites 필름들은 모두 열적 고리화 반응의 특성들을 조사하기 위하여 150℃, 200 ℃ 그리고 300 ℃에서 각각 1시간 동안 열처리 하였다.

Ⅱ. 1. 5. Phosphorylated poly(amic acid)의 확인 및 특성 조사

포스포릴화 반응의 유무는 IR과 ^{1}H-NMR을 이용하여 확인하였고, 용매 이탈과 고리화 반응 메커니즘을 확인하기 위해 TA사의 DSC (DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 가열 속도 10 ℃/min으로 30~400 ℃까지 실험을 하였다. 열적 고리화 반응 및 나노복합체의 중량감소 및 char 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA (TGA 2050)를 이용하여 질소 분위기하에서 가열 속도는 20 ℃/min으로 50~900 ℃까지 실험을 하였다. 포스포릴화 반응에 의한 필름의 모폴로지 변화는 SEM을 사용하여 조사하였다.

Ⅱ. 1. 6. Phosphorus Containing Nanocomposites의 확인 및 특성 조사

포스포릴화 반응의 유무는 IR을 이용하여 확인하였고, Nanocomposites들의 열적 고리화 반응, 중량감소 그리고 char 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA (TGA 2050)를 이용하여 질소 분위기하에서 가열 속도는 20 ℃/min으로 50~900 ℃까지 실험을 하였다. 또한, nano-clay의 층간 거리를 조사하기 위해 X-ray 회절분석기(PAMalytrcal X-Pert PRO MPD)를 이용하여 2 °/min으로 2 Θ는 2~50 °까지 측정하였다. Nanocomposites의 모폴로지는 블렌드의 파단면을 관찰하기 위해서 액체 질소 중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering시킨 후 Hitachi S-4700 SEM을 이용하여 관찰하였다.

제 Ⅲ 장 결과 및 고찰

Ⅲ. 1. 포스포릴화된 poly(amic acid)

Poly(amic acid)와 오산화인(P_2O_5)과의 합성 유무를 알아보기 위해 FT-IR spectra와 ^{1}H-NMR spectra을 이용하였다. 포스포릴화 반응 후 IR 스펙트럼을 이용하여 확인한 결과 1380 cm^{-1}에서 P=O stretching 피크가 나타났고, 1110~1000 cm^{-1}에서 P-O-C stretching 피크를 확인 할 수 있었다. 후자의 피크는 인의 함량이 증가함에 따라 피크의 크기도 커지는 것을 알 수 있었다. 또한 ^{1}H-NMR spectra에 의해서도 이들의 상대적인 합성을 확인할 수 있었다. NMR spectra에서 방향족 단위들의 chemical shift (δ=6.5~8.5ppm)와 카르복시 그룹의 chemical shift (δ=10.5ppm)의 면적 비를 비교해 보았는데, 순수한 PAA의 면적비의 경우 NMR에서 얻은 값은 1 : 0.185에 비해 PAA/P_2O_5=1/0.2의 면적비는 1 : 0.150, PAA/P_2O_5=1/0.6의 면적비는 1 : 0.130, PAA/P_2O_5=1/1.0의 경우 면적비는 1 : 0.114로서 오산화인의 함량이 증가됨에 따라서 점차 카르복시 그룹의 상대적인 면적비가 줄어드는 것을 확인 할 수 있었다.

FT-IR spectrum (KBr): 1725 cm^{-1}(C=O, ester)
1660 cm^{-1}(C=O, amide)
1544 cm^{-1}(C-N-H, amide)
1600 cm^{-1} (aromatic C=C)
1410 cm^{-1} (C-N stretching)
1380 cm^{-1} (P=O stretching)
1110~1000 cm^{-1} (P-O-C stretching)

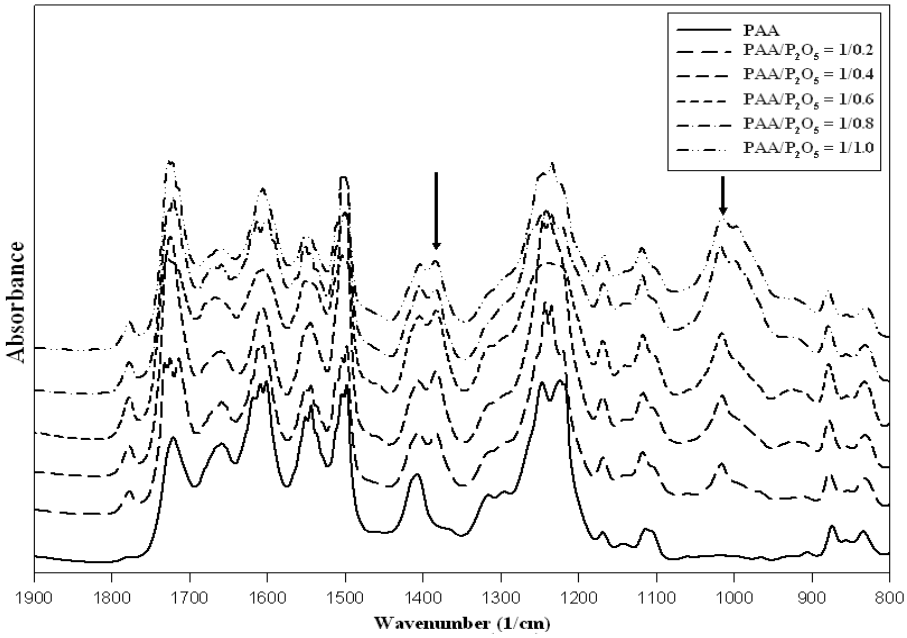


Fig. 6. FT-IR spectra of the PPAAs (KBr)

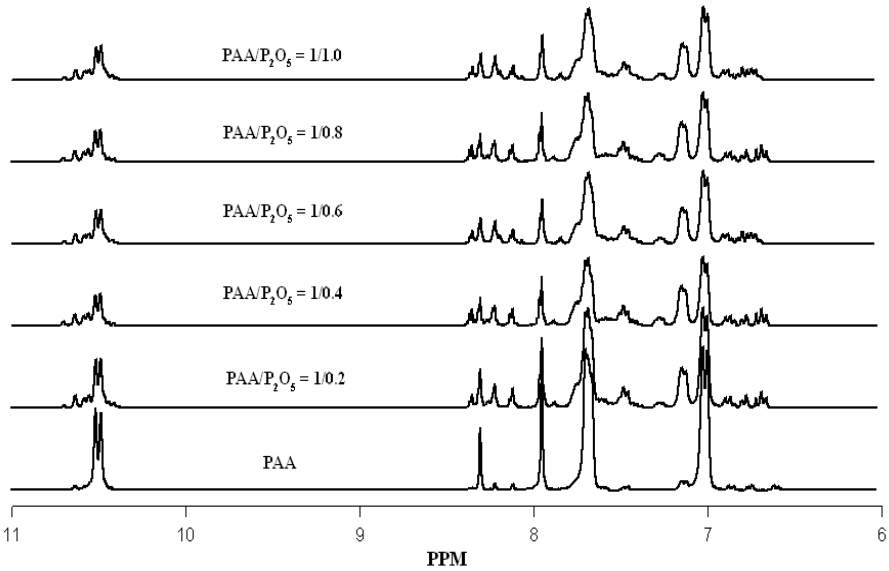


Fig. 7. ^{1}H-NMR spectra of the PPAAs (DMSO-d_6)

Ⅲ. 2. 포스포릴화된 poly(amic acid)의 열적 특성

포스포릴화된 poly(amic acid)의 열적성질 조사는 DSC 와 TGA를 이용하여 N_2 분위기 하에서 측정하였다. DSC의 1차 가열 측정 온도 구간은 30 ~ 350℃, 가열 속도는 10℃/min으로 하였다. 이들의 열 곡선들을 Fig. 8 에 보였는데, 순수한 PAA의 경우 100℃에서부터 250℃까지 걸쳐 넓고 큰 흡열 피크를 보였다. 이러한 열 곡선은 PAA가 고리화 반응이 일어나 Polyimide로 전환되면서 생기는 흡열피크이다. 또한 이 피크는 일반적으로 PAA를 중합 할 때 사용하였던 일부 DMAc가 폴리머와 complex를 이루거나 혹은 제거되지 않아 가열할 때 증발 되면서 이 피크와 같이 중첩되어 나오는 것으로 알려져 있다. DSC 열 곡선 상에서의 PPAAs의 고리화 반응 피크 온도는 오산화인의 함량에 따라 188℃에서 190℃의 범위로 순수한 PAA(183℃)보다 소량씩 증가 되는 것을 보였는데, 아마도 오산화인이 소량씩이나마 PAA의 카르복시그룹에 첨가됨에 따라 PAA의 열에 의한 고리화 반응이 장애를 받아 오산화인의 함량 증가에 따라 약간씩 온도가 증가되는 것으로 보여진다. PAA와 PPAAs가 고리화 반응 때 보여준 큰 흡열 피크는 화재 발생시 발생하는 가연성 기체의 농도를 희석시키거나 불꽃을 약화시켜 Flame suppression 효과에 의해 heat sink로 작용 되는 것으로 알려져 있다.[33)]

TGA를 이용하여 이들 중합체들의 초기 분해 온도, 최대 분해 온도 그리고 잔유량 등을 N_2 분위기 하에서 측정하였다. 이때 측정온도 구간은 50 ~ 900℃, 가열 속도는 20℃/min으로 하였다.

순수한 PAA와 오산화인이 들어간 PPAAs를 Fig. 9 와 Table 5 에 정리하였다. 먼저 PAA의 열 곡선을 보면, 약 150℃부터 1차 중량 손실이 일어나기 시작하여 약 300℃에서 안정화 되었다가 약 550℃부터 2차 중량 손실이 일어남을 보여 주었다. 먼저 첫 번째 중량 손실은 고리화 반응에서 생기는 수분의 감량으로, 이론적인 감량은 약 8.8%이나 실제 감량은 거의 약 13%를 보여주었다. 여기에서의 약 4% 정도의 추가 감량은 앞의 DSC 열곡선 설명에서 에서 언급하였듯이 시

료에 잔존하는 용매의 증발 때문으로 생각된다. 두 번째 감량은 약 550℃ 에서 시작하여 600℃ 이후에서 급한 경사를 보이면서 감량 되는 것을 볼 수 있는데, 이는 중합체 골격자체의 열분해 때문으로 생각된다. Table 5에 오산화인의 조성에 따른 열적 성질들을 보여주었다. 초기 분해 온도는 PAA의 경우 175℃이나 PAA/P_2O_5=1/1.0의 경우 205℃로 약 30℃ 정도의 상승을 보여 주었으며, 최대분해속도는 PAA의 경우 607℃이나, PAA/P_2O_5=1/1.0의 경우 639℃로 이 역시 약 30℃ 정도의 상승을 보여주고 있다. 900℃에서의 잔유량도 PAA(41.6%)에 비해 PAA/P_2O_5=1/1.0(46.2%)가 약 5% 증가됨을 보여 주었다. 이는 인 성분이 열분해 될 때에 분해 잔유물과 무염연소 과정을 억제하기 때문이다.[34] 또한 인 화합물은 연소 시에 산소와 수소를 탈취하여 인산, 메타인산, 폴리메탄인산의 생성과정을 거쳐 표면에 산피막을 형성하여 탄화와 함께 열과 산소를 차단하기에 잔유량이 증가하는 것으로 알려져 있다.[34]

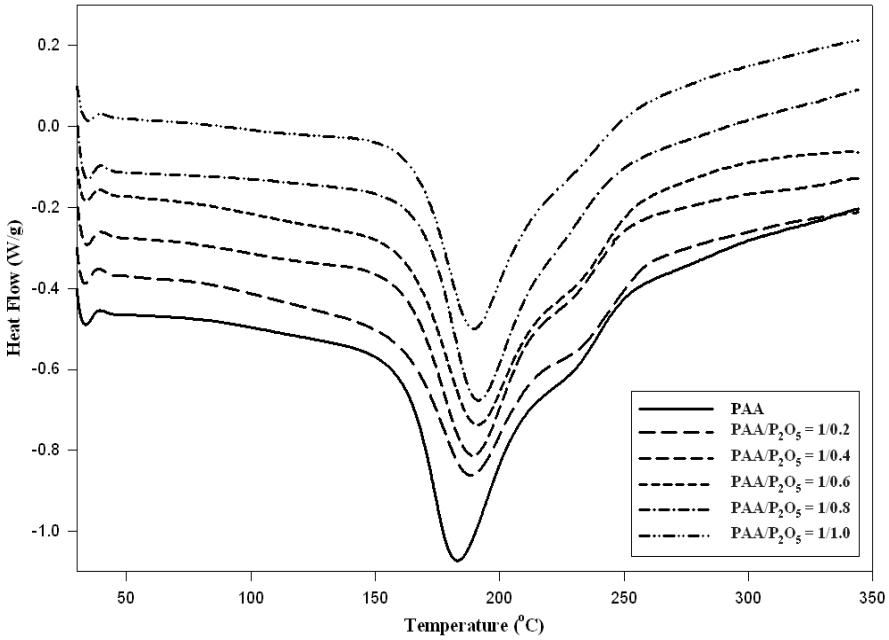


Fig. 8. DSC thermograms of PPAAs (in N_2)

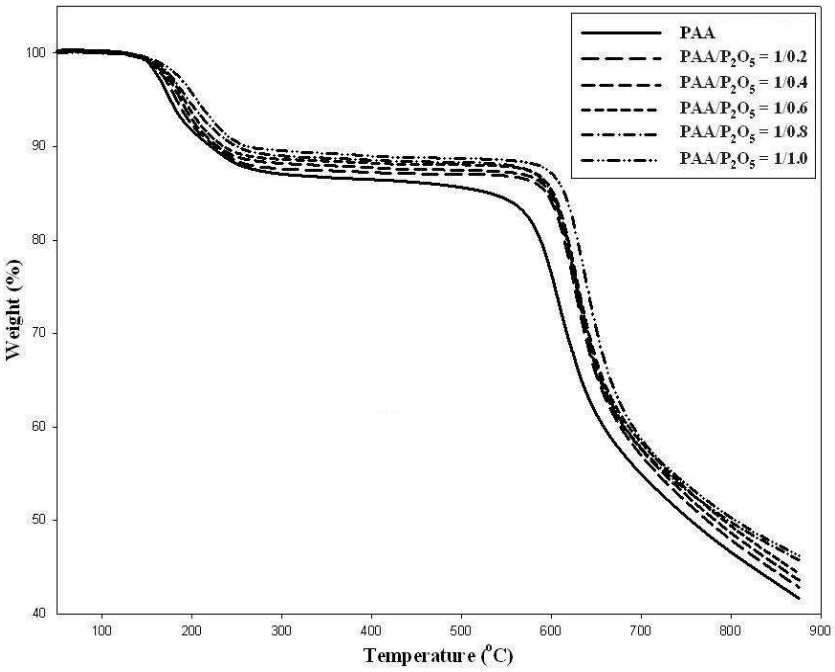


Fig. 9. TGA thermograms of PPAAs (in N_2)

Table 4. TGA Data of PPAAs (in N_2)

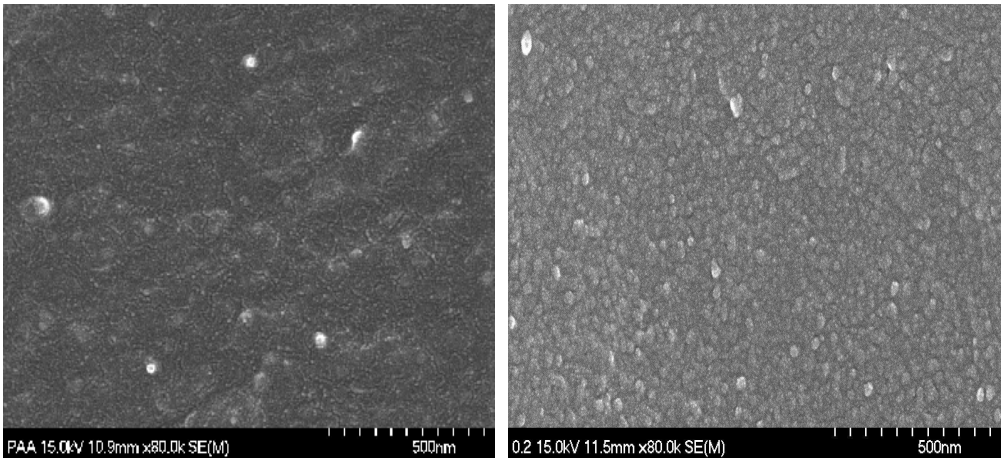
Composition	T_d^a	T_d^b	Residue(%) at 900℃
PAA	175	607	41.6
PAA/P_2O_5 = 1/0.2	182	624	42.8
PAA/P_2O_5 = 1/0.4	187	627	43.6
PAA/P_2O_5 = 1/0.6	190	630	44.3
PAA/P_2O_5 = 1/0.8	195	633	45.7
PAA/P_2O_5 = 1/1.0	205	639	46.1

a : 5.0% weight loss temperature

b : maximum degradation temperature in DTG curves.

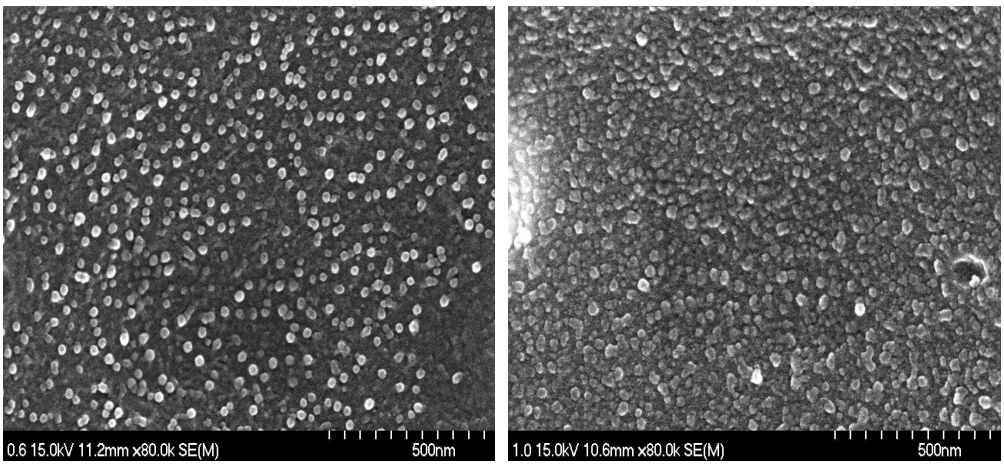
Ⅲ. 3. Phosphorylated poly(amic acid)의 모폴로지 분석

Phosphorylated poly(amic acid)의 모폴로지(오산화인의 분산도, 형상, 크기 등)를 관찰하고자 SEM (Hitachi S-4700)을 사용하여 필름의 파단면을 관찰하였다. 이를 위해 제조된 필름을 액체질소 하에서 열적평형이 일어나도록 하여 취성을 부여한 후 강제 절단하였고, 파단면의 표면을 백금도금 (platinum sputtering) 하였으며, 가속전압은 15㎸로 하였다. Fig. 10 은 PAA와 PAA/P_2O_5=1/0.2의 80,000배 사진으로 (a)의 PAA 사진에서 작은 입자들이 보이는데 이는 필름 제조시 교반에 의한 기포나 solvent에 의해 생성되는 공극으로 생각되어진다. 이를 제외하면 균일한 단면을 확인 할 수 있었다. 반면 (b)의 PAA/P_2O_5=1/0.2는 PAA matrix에 작은 입자들이 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이 작은 입자들이 오산화인으로 생각되어진다. Fig. 11 은 PAA/P_2O_5=1/0.6와 PAA/P_2O_5=1/1.0의 80,000배 사진으로 여기서도 작은 입자들을 확인 할 수 있었다. 입자의 크기가 50nm 정도로 필름 내부에 고르게 분산되어 있었으며, 오산화인(P_2O_5)의 함량이 높아질수록 그 입자의 양도 증가함을 확인 할 수 있었다.



(a) (b)

Fig. 10. Scanning electron micrographs of (a) PAA (×80,000) and (b) PAA/P_2O_5=1/0.2 (×80,000)



(a) (b)

Fig. 11. Scanning electron micrographs of (a) PAA/P_2O_5=1/0.6 (×80,000) and (b) PAA/P_2O_5=1/1.0 (×80,000)

Ⅲ. 4. 인을 함유하는 PAA/organo clay Nanocomposites 제조

최종적인 Nanocomposites을 제조하기 위해서 먼저 PAA와 반응된 오산화인의 합성 유무를 알아보기 위해 nanocomposites 필름들의 FT-IR spectra를 얻었다. PAA의 포스포릴화 반응에서 보인 IR 스펙트럼과 같이 1380 cm^{-1}에서 P=O stretching 피크가 나타났고, 1110~1000 cm^{-1}에서 P-O-C stretching 피크가 보임에 따라 합성이 되었음을 확인 하였고, 인의 함량이 증가함에 따라 피크의 크기도 커지는 것을 알 수 있었다.

FT-IR spectrum (KBr): 1725 cm^{-1}(C=O, ester)
1660 cm^{-1}(C=O, amide)
1544 cm^{-1}(C-N-H, amide)
1600 cm^{-1} (aromatic C=C)
1410 cm^{-1} (C-N stretching)
1380 cm^{-1} (P=O stretching)
1110~1000 cm^{-1} (P-O-C stretching)

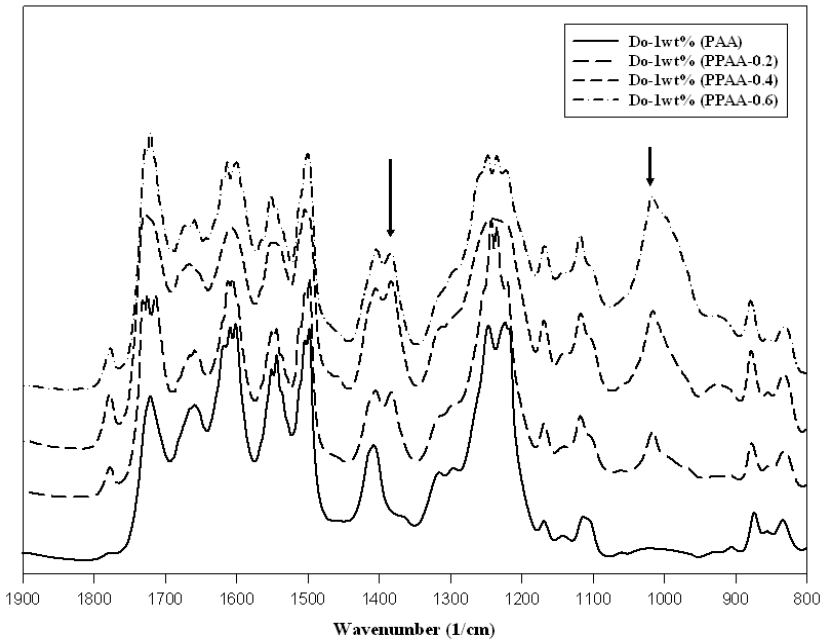


Fig. 12. FT-IR spectra of the PAA/organo clay nanocomposites (KBr)

Ⅲ. 5. 인을 함유하는 PAA/organo clay Nanocomposites의 X-ray 분석

Nanocomposites의 층간 거리를 조사하기 위해 X-ray 회절분석기 (PAMalytrcal X-Pert PRO MPD)를 이용하여 2 °/min으로 2 Θ는 2~50°까지 측정하는데 Fig. 13과 Table 5에 나타내었다.

MMT는 일반적으로 11~13Å 정도의 층간 간격을 유지하고 있으며 이를 아릴 아민류와 같이 고분자와 친화성이 좋은 유기물로 치환하면 치환한 물질에 따라 일반적으로 16~20Å 정도의 층간 간격을 증대시킬 수 있다. 유기화된 MMT는 층간 간격이 증가하여 고분자의 침투가 용의할 뿐만 아니라, 고분자와의 친화성이 증가시키기 때문에 고분자를 삽입시키는데 좋은 효과가 있다.

MMT의 층간 거리는 12.61Å(2Θ=7.00°)이었고, 유기화된 MMT의 층간 거리는 17.66Å(2Θ=5.00°)으로 관찰되었다. 이 결과로부터 유기화된 MMT가 5Å정도 층간 간격이 증가되었음을 알 수 있는데, 이로부터 MMT 층간에 유기물질이 삽입되었음을 확인 할 수 있었다.

O-MMT 1, 2, 4wt% (PPAA-0.4)의 XRD 분석 결과는 유기화된 MMT의 함량이 증가함에 따라 순수한 PAA에 비해서 2.5~4.0Å정도의 층간 간격이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 2002년에 한국 고분자학회지에 발표된 논문에서도 확인 할 수 있었다.[35] Hexadecylamine-MMT(C16-MMT)를 사용하여 Nanocomposites를 제조하였다. C16-MMT의 층간 거리는 25.96Å(2Θ=3.94°)이었고, C16-MMT 4wt% Nanocomposites의 층간 거리는 31.22Å (2Θ=3.28°)로 약 5Å 정도 증가한다고 발표되었다. 이처럼 유기화된 MMT를 이용한 Nanocomposites 제조 시 MMT 사이로 고분자 물질이 삽입되어 층간 간격이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

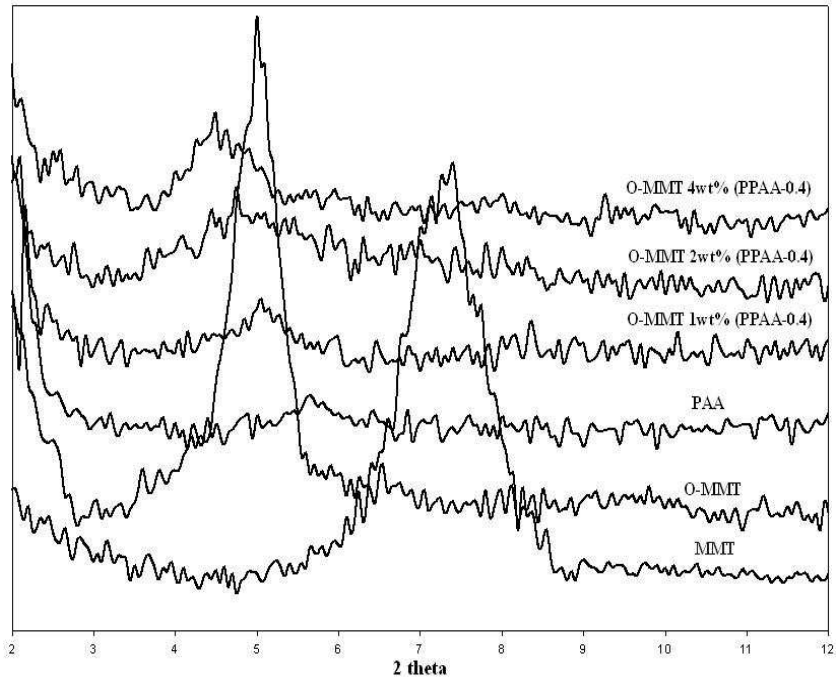


Fig. 13. XRD patterns of the nanocomposites

Table 5. XRD Data of the Nanocomposites

Item (unit) / Specimens	2θ	d-spacing (Å)
MMT	7.00	12.61
O-MMT	5.00	17.66
PAA	5.65	15.63
O-MMT 1wt% (PPAA-0.4)	4.90	18.02
O-MMT 2wt% (PPAA-0.4)	4.75	18.58
O-MMT 4wt% (PPAA-0.4)	4.50	19.62

Ⅲ. 6. 인을 함유하는 PAA/organo clay Nanocomposites의 열적 특성

오산화인이 0.4 mole 포스포릴화된 PAA와 유기화 Clay를 1, 2, 4 wt%로 변화시켜 제조된 nanocomposites의 고리화 반응의 변화를 조사하였다. DSC의 1차 가열 측정 온도 구간은 30 ~ 350℃, 가열 속도는 10℃/min으로 하였다. Fig. 14에서 보면, 순수한 PAA의 경우 100℃에서부터 250℃까지 걸쳐 넓고 큰 흡열 피크를 보였다. 위에서 언급했듯이 열 곡선은 PAA가 고리화 반응에 의해 생기는 흡열피크이다. 인을 함유한 Nanocomposites의 고리화 반응 피크 온도는 유기화된 MMT의 함량에 따라 209℃에서 211℃의 범위로 순수한 PAA(183℃)보다 증가 되는 것을 보였는데, 아마도 오산화인, 유기화된 MMT가 PAA의 카르복시 그룹에 첨가됨에 따라 PAA의 열에 의한 고리화 반응이 장애를 받아 고리화 온도가 증가되는 것으로 보여진다.

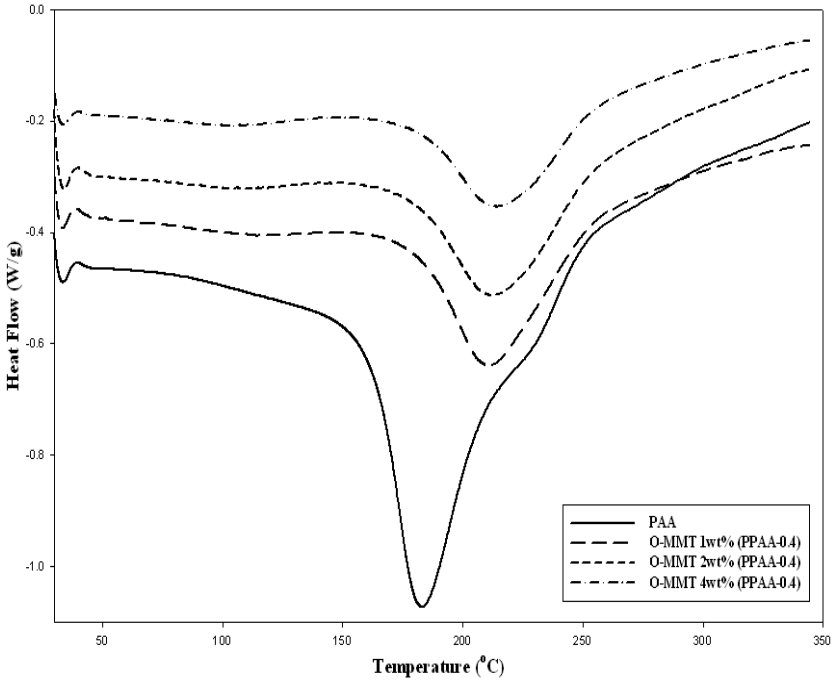


Fig. 14. DSC thermograms of nanocomposites (in N_2)

순수한 PAA와 유기화 Clay(1, 2, 4 wt%)와의 nanocomposites을 제조한 후 이들의 열 안정을 알아보기 위해서 TGA 실험을 한 후 Fig. 15 와 Table 7에 그들의 결과를 보였다. 이 때 측정온도 구간은 질소 분위기 하에서 50 ~ 900℃, 가열 속도는 20℃/min으로 하였다. 순수한 PAA의 열 곡선을 보면 약 150℃부터 1차 중량 손실이 일어나서 약 300℃에서 안정화 되었다가 약 550℃부터 2차 중량 손실이 일어남을 보여 주었다. 앞에서 언급한 바와 같이 첫 번째 중량 손실은 고리 화 반응에서 생기는 수분감량 및 용매의 증발에 의해서 생긴 약 13% 중량 손실을 보이고 있다. 2차 중량 손실은 중합체 골격 자체의 열분해로 생각되어지는 약 550℃에서 시작하여 600℃ 이후에서 급격한 감량을 보이고 있다. Nanocomposites의 열 곡선들을 보면 4 wt% 유기화 Clay 와 PAA가 블렌드된 PAA/OMT 4wt% composite의 경우 PAA에 비해서 초기 분해 온도가 약 30℃의 증가를 보이고, 최대 분해 온도는 약 15℃ 정도까지의 증가를 확인 할 수 있었다. 고리 화 반응에 의한 수분의 감량은 이론 량에 가까운 약 9% 정도를 보였다. 900℃에서의 잔유량은 PAA(38.3%)에 비해 PAA/OMT 4wt% composite(40.6%)가 약 2% 증가를 확인 할 수 있었다. 이들 composites의 열적 성질들 및 잔유량은 유기화 Clay의 양을 1 ~ 4wt%로 증가시킴에 따라 소량씩 증가 되는 것을 보여 주었다. 이처럼 소량의 Clay만으로도 열 안정성이 증가하는 현상은 이미 많은 연구자의 결과 의해서 알려져 있는데,[36~39] 이는 유기화 Clay가 PAA와의 상호작용으로 인하여 고분자 사슬의 유동성을 저하시켜주는 역할을 하고, 또한 무기입자인 MMT 자신의 열 저항성에 의한 것으로 판단된다.

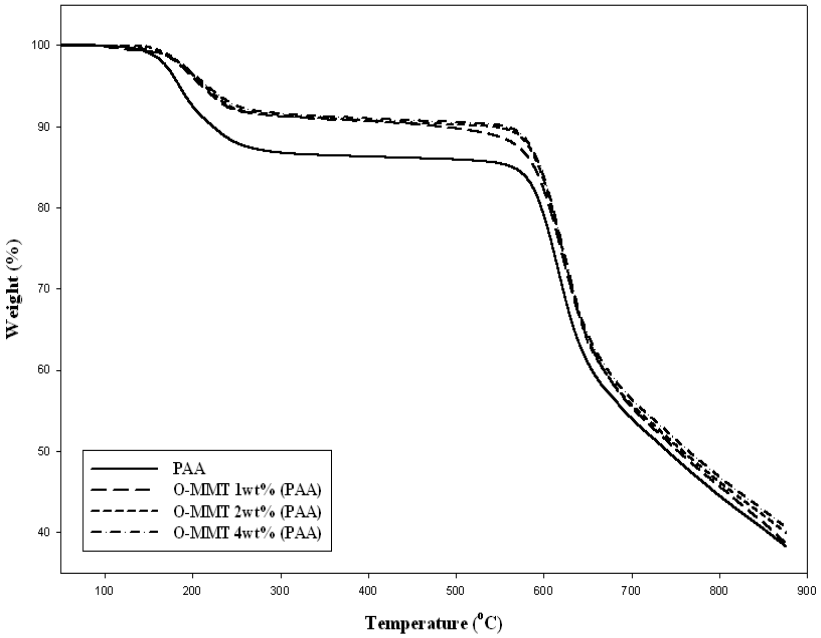


Fig. 15. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2)

Table 6. TGA Data of nanocomposites (in N_2)

Composition	T_d^a	T_d^b	Residue(%) at 900℃
PAA	184	616	38.3
O-MMT 1wt% (PAA)	210	619	38.6
O-MMT 2wt% (PAA)	213	627	39.9
O-MMT 4wt% (PAA)	216	633	40.6

a : 5.0% weight loss temperature

b : maximum degradation temperature in DTG curves.

Fig. 16, 17, 18 과 Table 7 이후에는 오산화인을 0.2, 0.4, 0.6 mole로 변화시키고 포스포릴화된 PAA와 유기화 Clay를 1, 2, 4 wt%로 변화시키면서 블렌드하여 제조된 nanocomposites의 열적 특성 및 잔유량을 비교하였다.

Fig. 16와 Table 7은 오산화인이 0.2 mole 포스포릴화된 PAA와 유기화 Clay를 1, 2, 4 wt%로 변화시켜 제조된 nanocomposites의 열적 특성들을 조사하였다. 순수한PAA 와 PAA($P_2O_5$0.2)/OMT 4wt% composite를 비교하면 초기 분해 온도의 경우 PAA의 경우 184℃ 이고 PAA($P_2O_5$0.2)/OMT 4wt% composite 경우는 261℃ 로서 약 80℃정도 증가함을 보였다. 최대 분해 온도는 후자의 온도가 전자보다 약 10℃ 정도의 작은 증가를 보였으나, 900℃에서의 잔유량은 PAA(38.3%)에 비해 PAA($P_2O_5$0.2)/OMT 4wt% composit(46.9%)가 약 8% 정도로 증가됨을 확인 하였다.

Fig. 17과 Table 7은 오산화인이 0.4 mole 포스포릴화된 PAA와 유기화 Clay를 1, 2, 4 wt%로 변화시켜 제조된 nanocomposites의 열적 특성들을 조사하였다. 순수한PAA 와 PAA($P_2O_5$0.4)/OMT 4wt% composite를 비교하면 초기 분해 온도의 경우 PAA의 경우 184℃ 이고 PAA($P_2O_5$0.4)/OMT 4wt% composite 경우는 311℃ 로서 약 130℃정도 크게 증가함을 보였다. 그러나 최대 분해 온도는 후자의 온도가 전자보다 약 20℃ 정도의 작은 증가를 보였으나, 900℃에서의 잔유량은 PAA(38.3%)에 비해 PAA($P_2O_5$0.4)/OMT 4wt% composit(49.7%)가 약 11% 정도로 크게 증가됨을 확인 하였다.

Fig. 18과 Table 7은 오산화인이 0.6 mole 포스포릴화된 PAA와 유기화 Clay를 1, 2, 4 wt%로 변화시켜 제조된 nanocomposites의 열적 특성들을 조사하였다. 순수한PAA 와 PAA($P_2O_5$0.6)/OMT 4wt% composite를 비교하면 초기 분해 온도의 경우 PAA의 경우 184℃ 이고 PAA($P_2O_5$0.6)/OMT 4wt% composite 경우는 377℃ 로서 약 190℃정도 크게 증가함을 보였다. 최대 분해 온도는 후자의 온도가 전자보다 약 15℃ 정도의 작은 증가를 보였으나, 900℃에서의 잔유량은 PAA(38.3%)에 비해 PAA($P_2O_5$0.6)/OMT 4wt%

composit(50.8%)가 약 12% 정도로 크게 증가됨을 확인 하였다.

이들 composites 들은 앞의 table 6에서 보여 주었던 PAA/O-MMT composites 의 결과와 마찬 가지로 유기화 Clay 함량 증가에 따라서 열적 성질 및 잔유량이 증가됨을 보여주었다. 첫 번째 중량손실에서 보여준 수분 감량은 대체로 약 5% 정도로, 순수한 PAA의 이론값인 8.8% 보다 낮은 값을 보였다. 이러한 이유는 Scheme 에서 보인바와 같이 PAA의 카르복시그룹에 반응된 오산화인은 열에 의한 고리화 반응단계에서 이미드 고리를 형성하면서 축합되는데, 일부분이 축합되지 않고 그대로 존재하기 때문으로 생각된다. Table 6에서 보여준 PAA/OMT composites 와 Table 7에서 보여준 PAA($P_2O_5$0.4)/OMT composites와의 값들을 비교해 보면, 유기화 Clay 4wt%의 경우 초기분해온도를 비교하면 전자의 경우 216℃ 이고 후자의 경우 311℃ 로서 약 100℃의 차이를 보였으며, 잔유량의 경우 전자의 경우 40.6% 이고 후자의 경우 49.7% 로서 약 9% 차이를 보였다. 그러나 이들의 최대 열분해속도의 경우는 거의 같은 값을 보여 첨가된 인이 최대 분해속도를 증가시키는 데는 영향을 미치지 못 함을 보여주었다. 이들 두 composites 계를 비교해 보면 앞에서 언급한 바와 같이 단지 후자의 PAA에 오산화인을 0.4 mole 반응 시킨 것 외에는 모두 같은 조성의 composites이나, 초기분해 온도는 후자가 약 100℃ 증가하였음을, 잔유량은 후자가 약 9% 증가하였음을 보였다. 이러한 열적 성질의 증가는 위에서 언급한 바와 같이 유기화 Clay의 상호작용에 의한 고분자 사슬의 유동성 저하와 함께 인 화합물의 방염 효과 때문인 것으로 판단된다. 인 화합물은 고분자의 가교(Crosslink)를 촉진시키고 불연성의 Carbonaceous char 생성을 통해 방염 효과를 주는 것으로 알려져 있다.[40)~41)] 필름 내부적으로는 유기화 Clay의 상호 작용에 의해 사슬의 움직임을 제한하고, 외부적으로는 인 화합물의 Char에 의해 열 차단 및 산소의 유입을 막아 열 안정성의 향상하는 것으로 판단한다.

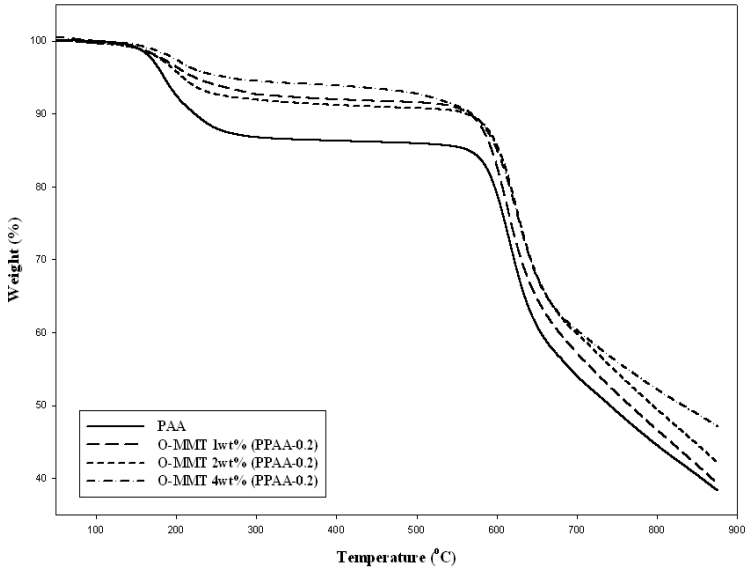


Fig. 16. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2)

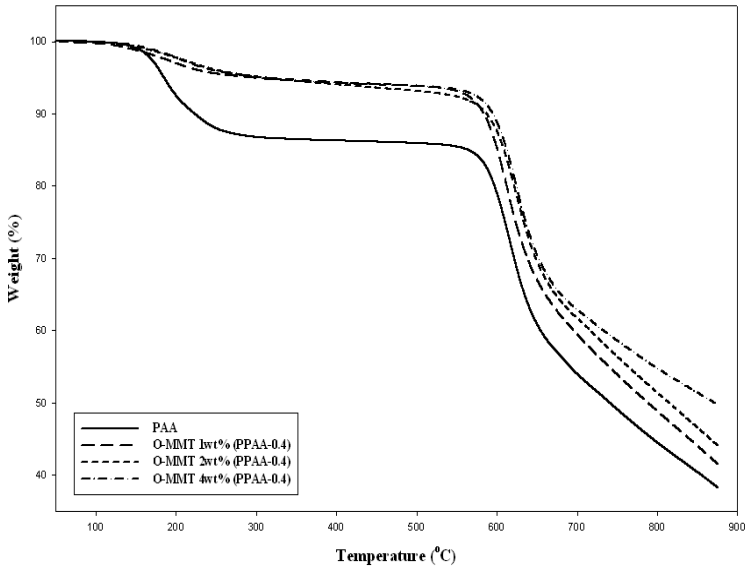


Fig. 17. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2)

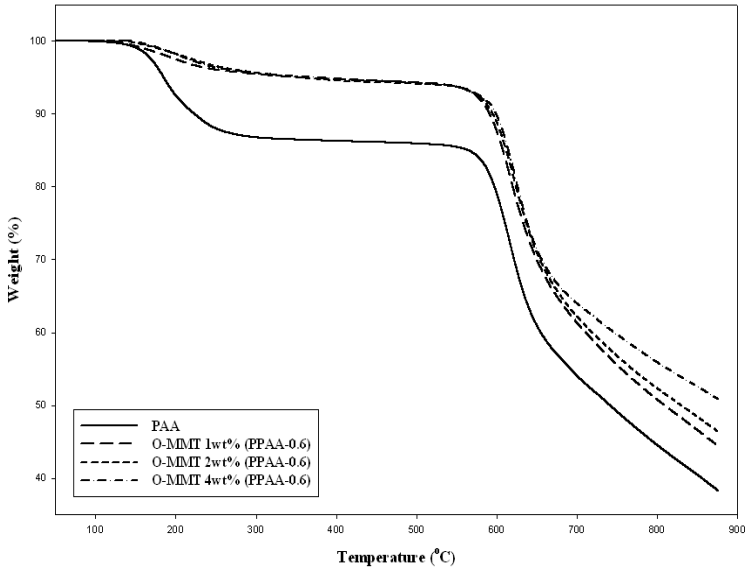


Fig. 18. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2)

Table 7. TGA Data of nanocomposites (in N_2)

Composition	T_d^a	T_d^b	Residue(%) at 900℃
PAA	184	616	38.3
O-MMT 1wt% (PPAA-0.2)	208	618	39.3
O-MMT 2wt% (PPAA-0.2)	222	624	42.2
O-MMT 4wt% (PPAA-0.2)	261	628	46.9
O-MMT 1wt% (PPAA-0.4)	294	618	41.5
O-MMT 2wt% (PPAA-0.4)	309	628	44.0
O-MMT 4wt% (PPAA-0.4)	311	637	49.7
O-MMT 1wt% (PPAA-0.6)	342	620	44.4
O-MMT 2wt% (PPAA-0.6)	354	627	46.4
O-MMT 4wt% (PPAA-0.6)	377	630	50.8

a : 5.0% weight loss temperature

b : maximum degradation temperature in DTG curves.

앞에서 설명 하였던, PAA($P_2O_5$0.4)/OMT composites 필름들을 본 실험실에서 제작된 진공 챔버에서 100℃, 200℃ 그리고 300℃에서 각각 1시간씩 열처리한 후 이들의 열적성질들을 TGA를 이용하여 조사하였다. 이들의 TGA 그림과 열적 성질들을 Fig. 19과 Table 8에 보였다. 순수한 PAA의 열 곡선을 보면 열처리 전에는 185℃에서 초기 분해온도를 보였었으나, 열처리 후에는 300℃ 이후에서 미약하게 중량 손실을 보이기 시작하여 578℃에서 초기분해 온도를 보인 후 616℃에서 최대 분해속도를 보여 주었다. 순수한 PAA 와 nanocomposites의 열 곡선들에서 얻은 값들을 비교해 보면, 유기화 clay의 함량에 따라 순수한 PAA 보다 초기분해온도는 약 10 ~ 30℃, 최대분해속도는 3 ~ 29℃, 그리고 잔유량은 2 ~ 9% 정도 향상 된 것을 알 수 있었다. 열처리 후의 PAA 와 nanocomposites들의 값들을 Table 7의 열처리 전 값들과 비교해 보면, 일반적으로 잔유량 및 초기분해온도들이 향상된 값들을 보여 열처리가 이들 값들을 향상시키는데 영향을 미쳤음을 보여 주었다. 그러나 최대분해속도의 경우는 순수한 PAA와 PAA($P_2O_5$0.4)/OMT 1wt%조성의 경우 열처리 전, 후 각각 616℃ 와 618℃ 로서 같은 값을 보였으며, 나머지 2 와 4 wt% 조성의 경우 각각 7℃ 상승에 머물러, 본 연구에서 제조된 인이 첨가된 nanocomposites 의 경우 열처리는 최대분해속도를 향상시키기는 데는 영향을 미치지 못함을 보여주었다.

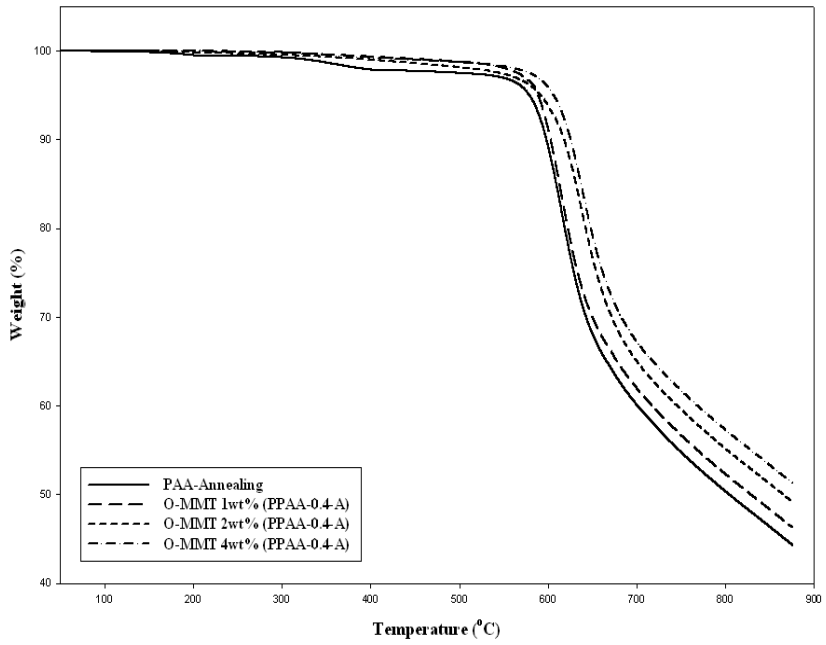


Fig. 19. TGA thermograms of nanocomposites (in N_2)

Table 8. TGA Data of nanocomposites (in N_2)

Composition	T_d^a	T_d^b	Residue(%) at 900℃
PAA-Annealing	578	616	44.3
O-MMT 1wt% (PPAA-0.4-A)	588	618	46.3
O-MMT 2wt% (PPAA-0.4-A)	591	636	49.1
O-MMT 4wt% (PPAA-0.4-A)	606	643	51.2

a : 5.0% weight loss temperature

b : maximum degradation temperature in DTG curves.

Ⅲ. 7. 인을 함유하는 PAA/organo clay Nanocomposites의 모폴로지 분석

Nanocomposites의 모폴로지(유기화된 MMT의 분산, 형상, 크기 등)는 파단면을 관찰하기 위해서 액체 질소 중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering시킨 후 Hitachi사의 SEM을 이용하여 관찰하였고 EDx 분석을 통해 원소 조성을 확인 하였다. Fig. 20는 O-MMT 1wt%(PAA)의 80,000배 사진으로 PAA matrix에 유기화된 MMT의 입자들을 확인 할 수 있었다. EDx 분석에서는 Si 피크가 존재하였고, Pt 피크와의 면적비에 비해 동배 정도임을 확인 할 수 있었다. Fig. 21은 O-MMT 2wt%(PAA)의 80,000배 사진으로 1wt%와 같이 PAA matrix에 유기화된 MMT의 입자들을 확인 할 수 있었다. EDx 분석에서도 Si 피크가 존재하였고, Pt 피크와의 면적비에 비해 2배 정도로, 1wt%에 비해 그 크기가 커지는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 22은 O-MMT 4wt%(PAA)의 80,000배 사진으로 1,2 wt%와 같이 PAA matrix에 유기화된 MMT의 입자들을 확인 할 수 있었다. EDx 분석에서도 Si 피크가 존재하였고, Pt 피크와의 면적비에 비해 3배 정도로, 1, 2wt%에 비해 그 크기가 커지는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 Al 피크의 크기도 유기화된 MMT의 함량에 따라 면적비가 커지는 것을 확인 할 수 있었다.

SEM 사진을 통해서 유기화된 MMT가 필름 내부에 잘 분산된 것을 확인 하였으며, EDx 분석을 통해서 그 함량이 증가함에 따라 Si 피크와 Al 피크도 커지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 유기화된 MMT가 필름내에 많이 존재한다는 것을 보여준다.

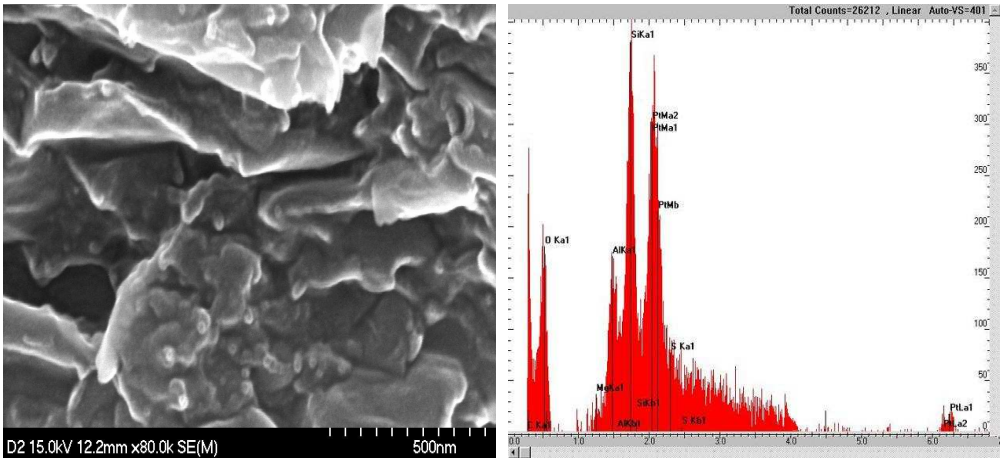


Fig. 20. Scanning electron micrographs of O-MMT 1wt% (PAA)

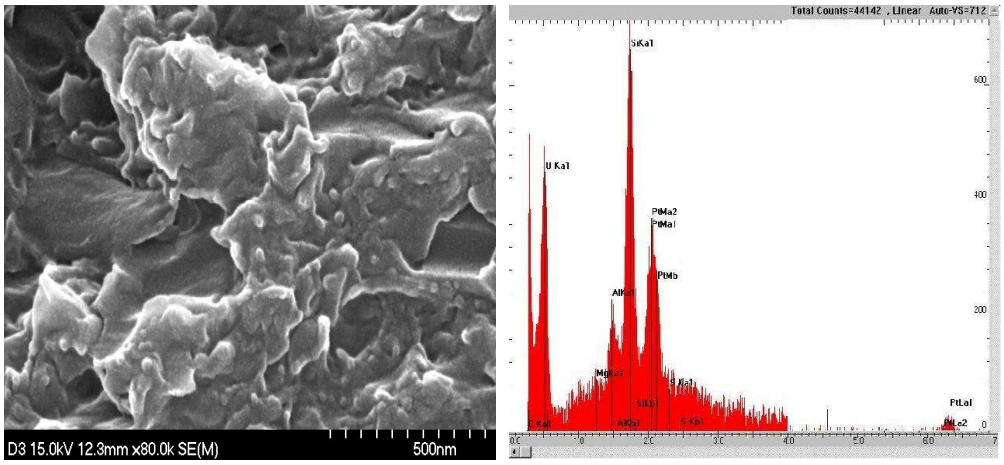


Fig. 21. Scanning electron micrographs of O-MMT 2wt% (PAA)

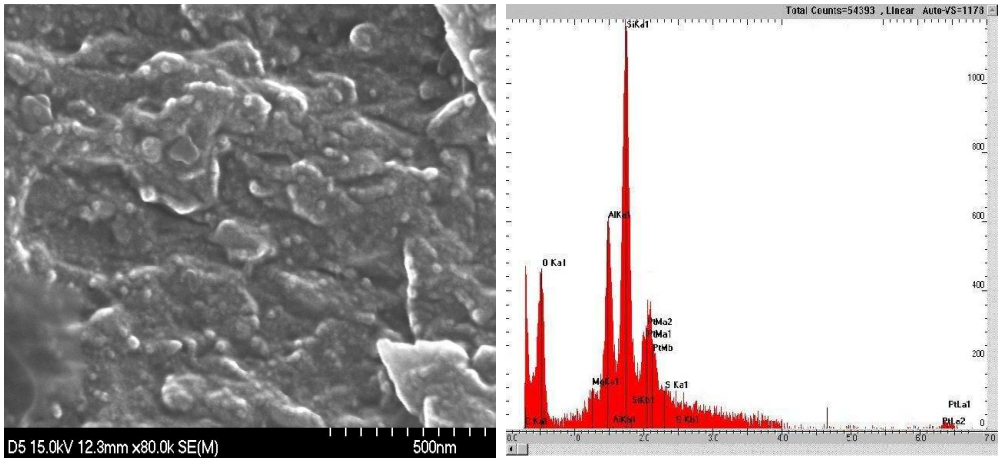


Fig. 22. Scanning electron micrographs of O-MMT 4wt% (PAA)

제 Ⅳ 장 결론

본 연구에서는 Poly(amic acid), 오산화인(P_2O_5) 그리고 유기화된 MMT를 이용하여 인을 함유한 나노 복합 재료를 제조하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

오산화인(P_2O_5)을 이용하여 화학 구조 변화를 통해 Phosphorylated poly(amic acid)를 얻었다. 오산화인(P_2O_5)의 함량이 증가 할수록 고리화 반응이 지연되고 열적특성 및 Char yield가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 모폴로지는 오산화인(P_2O_5)이 필름 전체에 고르게 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있었다.

유기화된 MMT를 이용하여 인을 함유한 나노 복합 재료를 제조 하였다. XRD 결과를 통해 볼 수 있듯이 유기화된 MMT의 고유 회절(5.00°)에 비해서 나노 복합 재료의 고유 회절(4.90 ~ 4.50°)이 저각도로 층간 간격이 증가함을 확인 할 수 있었다. 이는 유기화된 MMT사이로 Phosphorylated poly(amic acid)가 삽입되어 층간간격이 증가하는 것이라 할 수 있겠다. 그리고 유기화된 MMT의 함량이 증가함에 따라 열적특성, Char yield가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

이러한 결과로부터 Phosphorylated poly(amic acid)와 인을 함유한 나노 복합 재료 필름은 fire safe material로써 적용 가능성을 확인 하였다.

참고문헌

1. F. A. King and J. J. King, *"Engineering thermoplastics",* Marcel Dekker Inc., N.Y., 31, 1985.
2. K. L. Mittal, Ed, *"Polyimides", **Vol. 1&2,*** Plenum Press, N.Y., 1984.
3. A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, W. S. Slemp, and K. S. Ezzell, NASA TM-87650 report, 1985.
4. J. L. Hedric, J. W. Labadie, T. D. Palmer, and T. P. Russell, *"Polyimides : Material chemistry and characterization",* Ed by C. Feger, Elsevier Sci, publisher B. V., Amsterdam, ***25,*** 61, 1989.
5. 최길영, 이재흥, 박인환, 신동근 등: *고온구조용 고분자 개발연구 · 고내열성 고분자 소재개발연구*: 과학기술처, 50-70, 1994.
6. J. H. Lee, Y. J. Yoo, K. Y. Choi, "Polymer Nanocomposite", *News & Information for Chemical Engineers*, 21, 3, 377, 2003.
7. LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ, "Polymer layered silicate Nanocomposite; an overview", *Appl Clay Sci*, 15, 11-29, 1999
8. Alexandre M, Dubois Ph., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, propertiesand uses of a new class of materials", *Mater. Sci. Engineer.*, 28: 1., 2000
9. E. P. Giannelis, "Polymer Layered Silicate Nanocomposite", *Adv. Mater.*, 8(1), 29, 1996
10. M. B. Ko, J. K. Kim, "Clay-dispersed Polymer Nanocomposites", *고분자과학과 기술*, 10, 451-464, 1999
11. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, “Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposite”, *Chemistry of Materials*, 8, 1728, 1996
12. G. Lagaly, "Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds", *Solid State Ionics*, 22, 43, 1986

13. H. W. Chen, C. Y. Chin, F. C. Chang, "Conductivity enhancement mechanism of the Poly(ethylene oxide)/modified-clay/$LiClO_4$ systems", *Poly. Physics.*, 40, 1342-1353, 2002
14. W. B. Xu, S. P. Bao, P. S. He, "Intercalation and exfoliation behavior of epoxy resin/curing agent/MMT nanocomposite", *J. of Appl. Poly. Sci.*, 84, 842-849, 2002
15. L. Liu, Z. Qi, X. Zhu, "Studies on Nylon 6/clay nanocomposites by melt intercalation process", J. of Appl. Poly. Sci., 71, 1133-1138, 2002
16. T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula and D. R. Paul, "Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties", *Polymer*, 43, 5915-5933, 2002
17. X. Liu, Q. Wu, "PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation," *Polymer*, 42, 10013-10019, 2001
18. Hu Y, Song L, JXu L, Chen Zuyao, Fan Weichemg. "Synthesis of polyurethane/clay intercalated nanocomposites", *Colloid Polym Sc*i, Vol 279, pp819-822, 2001
19. M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, J. M. Garces, R. Jerome, "Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique : synthesis and mechanical properties", *Polymer,* Vol 43, 2123-2132, 2002
20. K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, M. Xu, I. J. Chung, M. C. Jang, S. W. Choi, and H. H. Song, "Morphology and Physical Properties of Polyethylene/Silicate Nannocomposite Prepared by Melt Intercalation", *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Physic.*, Vol 40, pp 1454-1463, 2002
21. T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent, "Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite /polyethylene composites", *Polymer*, vol 43, pp5483-5491, 2002

22. M. Alexandre, G. Beyer, "One-pot Preparation of Polymer/clay Nanocomposites Starting from Na^+ Montmorillonite. 1. Melt Intercalation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer", *Chem. Mater.*, Vol 13, pp3830-3832, 2001
23. A. Riva, M. Zanetti, M. Braglia, G. Camino, L. Falqui, "Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites", *Polym. Degradation and Stability*, Vol 77, pp299-304, 2002
24. D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas, "Nanocomposite fire retardants a review", *Fire Mater.*24, 45-52, 2000
25. J. Zhu, C. A. Wilkie, "Thermal and fire studies on Polystyrene-clay nanocomposite", *Poly. Inter.*, 49, 1158-1163, 2002
26. Zanetti, M., Camino, G., Canavese, D., Morgan, A. B., Lamelas, F. J., Wilkie, C. A., "Fire Retardant Halogen-Antimony-Clay Synergism in Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites, Chem. Mater. 14, 189-193, 2002
27. Jeffrey W. Gilman, "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites", *Appl Clay Sci*, Vol 15, pp31-49, 1999
28. G. Beyer, "Flame Retardant Properties of EVA-nanocomposites and Improvements by Combination of Nanofillers with Aluminium Trihydrate", *Fire Mater.*, Vol 25, pp193-197, 2001
29. G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. D. Lazzaro, M. Zammarano, "Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer", *Polym. Degradation and Stability*, Vol 74, pp457-464, 2001
30. J. S. Bergman, H. Chen, E. P. Giannelis, M. G. Thomas, G. W. Coates,

"Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites : a catalyst intercalation and in situ polymerization approach", *Chem. Commun.*, pp 2179-2180, 1999

31. Y. Kim, E. Kang, Y. S. Kon, W. J. Cho, M. Chang, M. Ree, T. Chang,and C. S. Ha, *Synthetic metals,* ***85,*** 1399, 1997.
32. C. U. Lee, K. S. Pae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, Polymer(Korea), Vol. 24, No. 2, 228~236, 2000.
33. Stevens, M. P., Polymer Chemistry An Introdution, Oxford University Press, New York, 1990
34. W. C. Kuryla and A. J. Papa. "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 3, pp. 1-61, Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.
35. Yeong Uk Han, Jin-Hae Chang, Yun Heum Park, and Jung Min Park Polymer(Korea) Vol. 26, No. 3, pp 381~388, 2002.
36. H. R. Fisher, L. H. Gielgens, and T. P. M. Koster, *Acta. Polym.*, 50, 122 , 1999.
37. K. A. Carrado and L. Xu. *Chem. Mater.*, 10, 1440, 1998.
38. X. S. Petrovic, L. Javni, A. Waddong, and G. J. Banhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 133, 2000.
39. Z. K. Zhu, Y Yang, J. Yin, X. Wang, Y. Ke, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 2063, 1999.
40. C. F. Cullis and M. M. Hirshier, "The Combution of Organic Polymers:, Clarendon Press, Oxford, pp241-254, 1981 and References
41. "Flame Retardancy of Polymer Materials", vols 1-4