

여러종류 분산법을 이용한 에폭시-층상실리케이트 나노복합재료 구조적특성

박재준, 김정호, 오충연, 박현수, 박기룡, 백관현*
 중부대학교 전기전자공학과, *두원공과대학*

Morphology Characteristics of Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites using Various Types Dispersion Methode

Park-Jae Jun, Kim-Jung Ho, O-Chung Yon, Park-Hyun Su, Park-Ki Ryung, Baek-Kwan Hyun*
 Department of Electrical Electronic Engineering, Joongbu University, Doowon College*

Abstract - 본 연구는 에폭시-층상실리케이트 나노복합재료 분산을 위해 여러 분산기법을 적용한 경우이다. 층상실리케이트는 층상과 층상사이로 고분자체인 삽입으로 층과 층사이가 팽창되어 지는 특성을 갖고 있다. 층상실리케이트 나노복합재료가 완전한 박리가 일어나게 되면 전 반적인 물성의 향상이 동반 상승되는 특성을 갖고 있다. 이런 이유로 homogenizer를 이용한 분산특성실험에서는 삽입되는 정도만을 확인할 수 있었고, 최적 시간/속도특성을 구할 수 있었다. 또한 초음파 분산법으로 나노복합재료가 박리가 일어나는 경우 존재하였고, 그 조건에 대한 최적특성을 구할 수 있었다.

1. 서 론

최근 몇 년내 고분자-clay 나노복합재료는 많은 연구자들에 의해 큰 관심을 끌어들였다. 나노복합재료는 100nm이하의 적어도 1차원을 갖는 분산상 입자크기에 의해 정의되어졌다. 재료과학이나 공학적 견지로부터 주된 장점은 극적인 향상 특성에 있다. clay가 고분자매트릭스에 분산되어졌을 때 그들은 거대분자에 의해 intercalated 또는 exfoliated 된 최근의 퍼포먼스는 공통적으로 박리된 나노복합재료를 의해 관찰되어졌다. 그렇지만 단순한 혼합방법에 의해 도달하기는 매우 어렵다. 그래서 우리는 현존하는 한계를 극복하기위해서 melting으로 높은 강도의 초음파를 사용하였다. 효과적 혼합을 위해서 초음파 발생기를 갖는 설치된 특별하게 강력한 믹서가 사용되어졌다. 그래서 melt 처리에 도움된 초음파는 유익한 여러 가지 고분자-clay 나노복합재료를 생산하는 층상실리케이트의 응집된 클레이 효과적 intercalation 와 exfoliation을 얻기 위해 기대 된 것이다.

2. 본 론

2.1 X-RD 특성

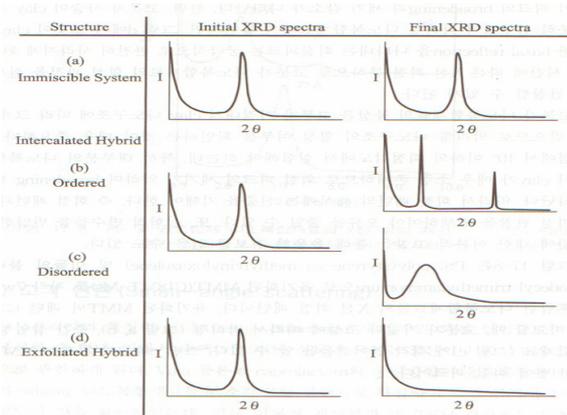


그림.1 고분자 나노복합재료들의 X선 회절패턴 모식도 [1]

현미경은 상 구조 및 결합의 공간적 분포에 관한 직접적인 정보를 제공한다. 실시간 구조형성과정을 연구하기위해서 회절 또는 산란현상을 이용하고 있다. 층상실리케이트 Clay들을 분석하기 위해 분말회절을 이용하고 있다. 회절을 이용하여 실리케이트 층에 수직방향의 규칙적인 반복구조에 기인하는 (001) basal reflection 피크위치, 폭(full width at half maximum), 그리고 세기를 얻을 수 있는 $\sin\theta = n\lambda/2d$ 여기서 θ 는 회절각도, λ 는 X선의 파장, d 는 층간거리, n 는 회절

차수(order of diffraction)이다. 고분자 사슬에 의한 층간 삽입이나 박리현상이 일어나면 실리케이트 층간의 간격이 변화되는데, 층간 거리의 확장은 나노복합재료 재료가 형성되었음을 의미한다. 층간거리가 확장되면 위식에서 회절각도는 감소하게 된다. 그림1에서는 여러 가지 유형의 나노복합체에 대한 X선 회절패턴을 도식적으로 보여주고 있다. 최종적으로 얻어지는 나노복합체의 구조에 관계없이 초기에는 Clay의 basal reflection을 공동적으로 관찰할 수 있다. 고분자와 유기화된 clay가 서로 섞이지 않으면(immiscible)고분자와 clay를 혼합한 후에도 그림1(a)에서 보듯이 clay의 basal reflection에는 전혀 변화가 없으나, 층간 삽입형 나노구조가 형성되면 회절피크의 위치(각도)가 이동하게 된다. 즉, 층간거리는 증가하며 그림1(b)와같이 clay의 삽입 나노구조의 규칙성 정도에 따라 2차 회절 피크도 나타날 수 있다. 반대로 삽입 나노구조 층들의 stacking이 무질서하면 그림1(c)와같이 피크의 broadening과 세기 감소가 나타난다. 한편 고분자 사슬이 clay 층간에 충분히 침투하여 박리형 나노복합재료가 만들어진다면, 그림1(d)에서 보듯이 clay 층에 의한 basal reflection을 나타내는 회절 피크는 궁극적으로 완전히 사라지게 된다. 또한, 시간에 따른 X선 회절분석으로 고분자 나노복합재료의 형성과정을 실시간으로 관찰 할 수 있게 된다. 고분자 나노복합재료의 물성은 고분자 기질내의 Clay나노 구조에 따라 크게 영향을 받으므로 박리형 나노구조의 형성여부를 확인 하는 것이 매우 중요하다. 이런 관점에서 10°이하 회절각도에서 실험을 하게 되는데, 특히 대부분의 나노복합재료에서 clay가 매우소량 존재하므로 회절피크의 세기가 약하며 broadening 현상도 나타난다. 따라서 회절패턴의 해석에는 신중을 기해야 한다. 즉, 회절패턴과 함께 현미경 관찰을 병행해야 오류를 줄일 수 있다.

2.2 Homogenizer에의해 분산된 나노복합재료의 X-RD 특성

2.2.1. RPM 속도에 따른 XRD 특성

에폭시 매트릭스에서 충전된 Layered Silicate Nanoparticles분말 나노입자로서 측정된 XRD결과는 19.2Å로 제공되었다. 그러나 자체적으로 측정된 결과는 Intensity가 100%인 $2\theta=4.82^\circ$ 로서 d -spacing는 18.865Å의 피크를 나타내었다. 제공된 자료와 약간의 차이는 있지만 거의 같은 정도로 판단된다. 에폭시-유기화된 층상실리케이트_5wt%을 충전시킨 나노복합재료를 제조하였다. Homogenizer의 분산속도 4가지(4000, 6000, 10000, 15000rpm)를 통하여 제조된 나노복합재료를 XRD특성을 연구하였다. 6000,10000,15000RPM의 경우는 d -spacing은 약간의 차이는 존재하지만 큰 차이는 나타나지 않았다. 원형에 비하여 29Å이 저각 쪽으로 이동되었다. 또한 4000rpm의 경우는 층상간격이 적게 벌어진 경우로 6000rpm이상의 경우와 비교하여 볼 때 약 15Å이 작은 삽입이 이루어진 결과를 나타내었다. 이는 어느 일정속도를 가하였을 때 층상나노입자의 층간에 고분자 측쇄의 삽입이 더욱 이루어진 것으로 여겨진다. 이상의 결과는 그림2에서 나타내었다.

2.2.2 Homogenizer의 RPM 적용시간에 대한 XRD 특성

현재의 연구에서 homogenizer의 rpm적용속도를 통하여 우리는 분산에 필요한 최적의 적용속도를 6000rpm으로 평가하였다. homogenizer의 RPM적용시간에 최적의 분산조건을 연구하기 위하여 유기화된 층상실리케이트 5wt%를 동일한 조건으로 하여 적용시간을 10, 20, 30, 60분 4가지의 시간으로 구분하였다. XRD분석 결과를 그림3에서 나타내었다. 시간의 변화에대한 특

성으로 30분까지는 Bragg's 방정식의 회절 피크 d_{001} 의 위치가 크게 변화 되지 않았다. 10,20,30분의 경우 32.41, 33.88, 33.8Å로 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 60분의 경우는 다른 XRD 패턴을 나타내고 있다. d_{001} 의 위치가 저각 쪽으로 이동되어 49.61Å의 피크를 나타내었다. 그러나 d_{002} 의 위치는 변화되지 않았다. 30분의 경우에 비하여 d-spacing의 차이는 15.81Å로 층간 사이간격이 더욱 넓어지는 경우로서 고분자쇄 삽입량이 증가된 모폴로지라 볼 수 있다. Derrick Dean [2]는 에폭시수지 나노복합체에 MMT함량이 2,4,6wt%의 증가에 따라 XRD피크가 고각으로 이동되고, 반대로 함량이 작아지면 오히려 저각으로 이동되는 경우를 상분리 영역에 기인되어 갤러리 사이공간이 증가함으로 basal spacing의 특성으로 저각으로 이동되어진다. 2wt%에서는 피크가 사라지는 경우 역시 설명이 가능하다. 원형나노입자의 경우 Cloisite@10A의 층간거리는 18.865Å 이고 001 회절에서 비교하면 60분의 경우는 30.76Å 이 증가되는 결과를 가져왔다.

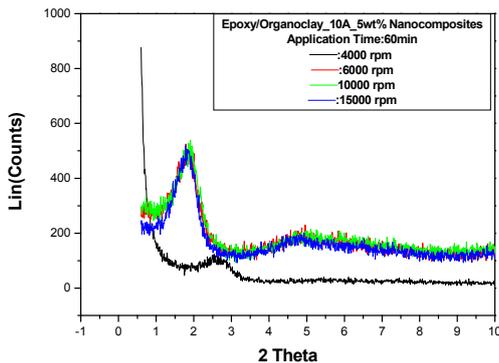


그림2. Homogenizer 적용속도 변화에 대한 XRD특성

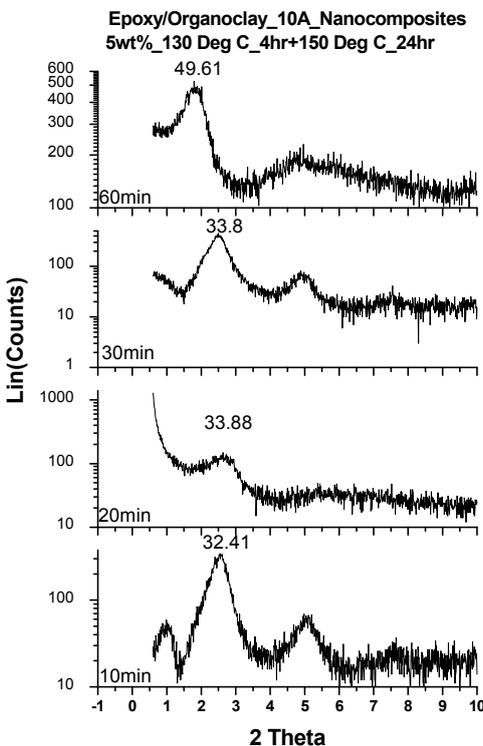


그림3. Homogenizer의 적용시간 변화에 대한 XRD특성 (속도는 6000rpm 일정)

2.3 Power Ultrasonic에 의한 X-RD 특성

2.3.1 초음파 적용시간에 대한 에폭시-나노복합체 XRD 분석
 강력한 세기의 20kHz Ultrasound가 용액 속으로 방출되면 용액 내부에 수많은 microcavity가 생성되는데 이 microcavity들이 파쇄될 때 높은 온도와 압력이 발생된다. 이 충격파 에너지에 의해 분산대상물의 입자가 매우 작게 부서지게 되는 원리를 이용한 것이 초음파이다. 초음파를 이용한 분산은 매우 효과적이어서 나노크기의 분산에 매우 용이하다. 에폭시 수지에 유기화된 층상실리케이트 10A_3wt%을 충전 시켜 몰드화된 나노복합체에 대한 초음파 적용시간의 XRD특성은 10, 20, 30분으로 적용시간을 증가함으로 발생한 피크 위치는 $2\theta=2.76^\circ(31.989\text{\AA})$, $2.543^\circ(34.71\text{\AA})$, $2.343^\circ(37.68\text{\AA})$ 가 저각으로 이동된 특성을 나타내고 있다. 이는 층상내로 고분자쇄가 삽입되어 무질서한 상태로 되어지는 특성으로 보여진다. 그러나 60분과 120분 적용시간이 크게 증가됨으로 적용시간이 짧은 동안에 나타난 피크가 사라져 나타나지 않은 경우이다. 시간이 증가될수록 갤러리 내로 삽입된 고분자량이 증가 되어 무질서를 지나 박리되는 경우이다. 참으로 층과 층사이 공간이 매우 넓으면 XRD 스펙트럼 내 distinct 피크 보다 더 smooth shoulder의 결과를 가져 오게 된다 [3]. 그때의 d-spacing은 $0.659^\circ(133.89\text{\AA})$ 로 보인다. 초음파를 통하여 분산할 때 용액 속으로 방출되면서 고온과 고압이 발생되어 지속적인 초음파를 적용하게 되면 고온의 상태에 도달되기 때문에 냉각수를 순환하면서 혼합물의 온도를 일정하게 유지하였다. 그때의 온도는 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 범위에서 실시하였다. 연구결과로부터 발생된 XRD피크의 위치는 10분,20분,30분 동안 적용시 $2.76^\circ\sim 2.34^\circ$ 의 범위인 단일피크가 저각으로 이동되고 있는 것이다. T. Lan 역시 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) 수지는 Clay에서 alkylammonium이온에 의해 촉매적인 역할을 한다 [4]. 그러나 더욱 초음파 시간이 증가 되어 층상실리케이트 층이 부풀어 오를 때 에폭시 monomer의 확산을 돕다가 Clay 층상을 더욱더 분리시키는 정도를 크게 하여 균질 고분자 반응(homopolymerization)을 허용하게 하는 것이 역시 증가의 원인이 된다.

3. 결 론

본 연구는 여러 가지 종류의 분산기술을 이용하여 에폭시-층상실리케이트 나노복합체의 분산 즉, 삽입과 박리의 특성연구를 위해 3가지 분산기법에 대한 특성을 연구하기위해 나노복합체 샘플을 제조하였다. 그와같은 나노복합체 분산특성을 연구하기위해 해석기법으로 X-Ray Diffraction을 이용하였다. 연구된 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.
 1. homogeizer을 이용한 분산기법으로 rpm 속도와 적용시간에 대한 연구결과로서 4가지 적용 rpm속도에서 최적의 조건은 6000rpm임을 알 수 있었다. 또한 적용시간은 4가지 시간조건 중 60분이 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 homogenizer의 경우 층간사이 삽입은 가능하지만 박리는 일어나지 못한 결과이다.
 2. ultrasonics을 분산기법으로 적용한 경우 5가지 시간조건(10,20,30,60,120분)에서 분산결과 60분 이상에서는 박리된 결과를 얻을 수 있었다.

[참 고 문 헌]

[1] 진인주의 19명, "Nanomaterials", 대영사, pp.486-512, 2006
 [2] Derrick Dean, Apollo M. Obore, Sylvester Richmond, Elijah Nyairo, "Multiscale fiber-reinforced nanocomposites: Synthesis, processing and properties", Composites Science and Technology 66 (2006) 2135 - 2142
 [3]. W.P. Liu, S.V. Ho, M. Pugh, Compos. Sci. Technol. 65 (2005) 2364.
 [4]. T. Lan, T.J. Pinnavaia, Chem. Mater. 6 (1994) 2216.
 [5] Jinwei Wang, Shuchao Qin, "Study on the thermal and mechanical properties of epoxy - nanoclay composites: The effect of ultrasonic stirring time", Materials Letters 61 (2007) 4222 - 4224