

에폭시 나노복합재료 제조 및 물성에 미치는 유기화제의 영향

강재현 · 유성구 · 최현국* · 서길수†

영남대학교 응용화학공학부, *상주대학교 화학공학과
(2000년 9월 27일 접수)

Effect of Intercalant on the Synthesis and Properties of Epoxy Nanocomposites

Jae Hyun Kang, Sung Gyu Lyu, Hyun-Kuk Choi*, and Gil Soo Sur†

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

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

†e-mail : gssur@yucc.yeungnam.ac.kr

(Received September 27, 2000)

요약: 유기화제의 종류에 따른 에폭시 나노복합재료에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 알킬암모늄 염으로서 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 (CTMA)와 알킬포스포늄 염으로서 세틸트리부틸포스포늄 브로마이드 (CTBP)를 각각 Na-몬토릴로나이트에 삽입시켰다. 유기화제로서 CTMA로 치환된 MMT의 층간거리는 약 18.8 Å이었으며, CTBP로 치환되었을 경우 MMT의 층간거리 (23.8 Å)는 CTMA로 치환되었을 경우 보다 증가하였다. 이것으로부터 MMT의 층간거리는 유기화제의 종류에 많은 영향이 있음을 알 수 있었다. 그리고 치환된 MMT의 열안정성은 유기화제의 종류에 영향이 있었으나, 이것으로부터 제조된 에폭시 나노복합재료의 경우는 아무런 영향이 없었다. 그리고 CTBP로 치환된 MMT로 제조된 에폭시 나노복합재료의 경우가 재료의 인장강도와 신장율이 CTMA로 치환된 MMT로부터 제조된 나노복합재료보다 증가하였다.

ABSTRACT: In this study, the effect of type of intercalant on properties of epoxy nanocomposites was investigated. Cetyltrimethylammoniumbromide (CTMA) as an alkylammonium salt and cetyltributylphosphoniumbromide (CTBP) as an alkylphosphonium salt were used to modify sodium montmorillonite. In the case of using the CTMA as an intercalant, the long spacing of the silicate layer was about 18.8 Å. When CTBP was used, the long spacing of the silicate layer (23.8 Å) was higher than that of CTMA. From these results, the characteristic length of the modified silicate was found to be significantly affected by the type of intercalant. We also noted that the thermal stability of modified MMT were affected by the type of intercalant, but in the epoxy nanocomposites prepared from the modified MMT, the thermal stability remains almost the same regardless of the type of intercalant. Tensile strength and elongation of epoxy nanocomposites prepared from MMT modified with CTBT were found to be higher than those of the epoxy nanocomposite prepared with MMT modified with CTMA.

Keywords: sodium montmorillonite, epoxy, cetyltrimethylammonium bromide, cetyltributylphosphonium bromide, nanocomposites.

서 론

최근에 많이 보고되고 있는 나노복합재료는 기존의 복합재료에 비하여 물성이 매우 우수하여 각각의 고분자에 대한 나노복합재료 제조에 관하여 많이 연구되고 있다. 나노복합재료를 제조하는 방법은 우선 충상물질을 개질한 후, 단량체나 고분자를 삽입하여 나노복합재료를 제조한다. 이때 충상물질을 개질하기 위해서 많이 사용되고 있는 유기화제는 알킬암모늄염(alkylammonium salt)이 많이 사용되고 있다. Polycaprolactone^{1,2} polypropylene,³ poly(ether-amine),^{4,5} nylon 6,⁶ poly(N-vinylcarbazole),⁷ poly(ethylene oxide),⁸ polyester,⁹ polyimide,¹⁰ poly(methyl methacrylate),¹¹ polyurethane,¹² polystyrene,¹³ epoxy에^{19,20} 5 wt% 미만의 clay를 혼합하여 제조한 나노복합재료 등이 그 예이며, 이러한 나노복합재료는 난연성 증가, 기계적 물성 증가, 기체투과 차단특성 증가, 치수 안정성 증가, 투명성 증가, 열변형 온도 증가, 밀도 감소 등 다양한 물성이 향상된다는 사실이 보고되고 있다.

에폭시 나노복합재료를 제조하기 위해서는 우선 충상물질로서 가장 많이 사용되고 있는 몬토릴로나이트(montmorillonite, MMT)에는 에폭시수지의 단량체인 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)의 삽입이 용이하지 않기 때문에 알킬암모늄 염으로 개질시킨다. 개질된 MMT의 층간거리는 유기화제 알킬기의 사슬길이가 증가함에 따라 많이 증가하여 단량체의 삽입이 용이하다고 보고하고 있다.¹⁴ 이와 같이 유기화제의 사슬길이가 증가함에 따라 MMT의 층간거리가 증가하는 이유는 MMT의 층간에 존재하는 유기화제의 알킬기의 입체형태 배열이 사슬길이에 따라서 많은 차이가 있기 때문으로 보고되고 있다. 즉, 유기화제 알킬기의 사슬길이가 증가함에 따라 알킬기의 배열이 고쉬/트랜스 형태이성질체 비가 감소하기 때문에 MMT의 층간거리가 증가한다고 설명하고 있으며, MMT의 층간에 삽입된 유기화제의 양이 증가함에 따라서도 MMT의 층간거리가 증가한다고 보고하고 있다.¹⁴ 이와 같이 유기화제는 나노복합재료 제조에 있어서 충상물질의 개질뿐만 아니라 층간의 간격을 넓혀 주어 단량체의 삽입을 용이하게 하는 등 매우 중요한 역할을 하며, 유기화제의 종류에 따라

개질된 MMT의 특성이 달라진다.

지금까지 나노복합재료의 제조에 있어서 유기화제의 종류가 미치는 영향에 관한 연구는 대부분이 알킬암모늄 염에 관한 것이다. 즉, 유기화제로서 알킬포스포늄을 이용하여 에폭시 나노복합재료 제조법과 기존의 알킬암모늄 염을 이용하여 제조된 에폭시 나노복합재료의 제조법, 그리고 물성을 각각 비교하기 위하여 유기화제로서 알킬암모늄 염으로서는 cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMA)를 그리고 알킬포스포늄 염으로서는 cetyltributyl-phosphonium bromide (CTBP)를 사용하여 sodium montmorillonite (Na⁺-MMT)에 치환시켜 각각의 유기화제에 따른 에폭시 나노복합재료를 제조하였다.

실 험

재료. Na⁺-MMT는 일본 Kunimine사의 Kunipia F를 전보와⁴⁵ 같이 정제하여 사용했다. 에폭시 단량체로 사용한 DGEBA는 국도화학(YD-128)으로부터 공급받아 사용했고, MMT를 개질시킬 유기기로 CTMA 염과 CTBP 염, *o*-phenylenediamine (PDA), 그리고 분자량이 2000인 poly(propyleneglycol)-bis(2-aminopropylether)은 Aldrich사로부터 공급받아 정제하지 않고 바로 사용했다.

MMT의 개질. 앞서 언급한 방법과 동일하게 정제된 Na⁺-MMT를 3 g 준비하여 증류수 150 mL에 분산시킨 후 에탄올 50 mL에서 CTMA 1.56 g을 반응시켜 ethanol과 물을 1:2의 비율로 된 용액으로 세척하고 원심 분리하는 과정을 3-4회 반복한 후 건조시켜 CTMA-MMT를 합성하였다. 그리고 CTBP 1.83 g을 CTMA의 경우와 동일하게 Na⁺-MMT에 반응시켜 CTBP-MMT를 합성하였고, CTMA 0.78 g과 *o*-phenylenediammonium bromide (*o*-PDA) 0.23 g 그리고 CTBP 0.92 g과 *o*-PDA를 동시에 같은 방법으로 Na⁺-MMT와 반응시켜 CTMA-PDA-MMT 그리고 CTBP-PDA-MMT를 각각 합성하였다.

나노복합재료 합성. 에폭시 나노복합재료는 DGEBA와 poly(propyleneglycol)-bis(2-aminopropyl ether)을 2:1의 몰비로 상온에서 30분간 교반시켰다. 교반된 용액에 개질된 MMT를 2, 5 wt% 그리고

10 wt%로 하여 상온에서 1시간 동안 교반시켜 물드에 부어 진공 오븐에서 3시간 동안 75 °C로 유지한 후, 125 °C에서 3시간 동안 경화반응시켜 에폭시 나노복합재료를 제조하였다.

분석. 열중량분석기(TGA) (Polymer Laboratories, TGA 1500)는 질소기류 하에서 20 °C/min으로 승온시키면서 분석하였다. 그리고 X-선 회절패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 1°에서 20°까지 X-선 회절패턴으로 얻었다. TEM용 샘플은 embedding 시약(Hard-Spurr)과 함께 캡슐 내에 넣은 후 24시간 동안 60 °C에서 중합한 후 다이아몬드 칼이 부착된 microtome을 이용하여 두께가 약 70-90 nm로 자른 TEM용 사진은 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-600로부터 얻었다. 그리고 기계적 특성은 TESTOMETRIC사의 인장시험기(material testing machine Micro 350)를 이용하였다. 시료는 KS규격 2호에 맞춘 dog-bone 형태로 두께는 약 0.5 mm로 준비하였다. 본 논문에서 보고하는 물성치는 6개의 시료의 평균값을 나타내었다.

결과 및 고찰

MMT 개질. 고분자/clay 나노복합재료를 합성하는데 유기양이온 교환이 중요한 이유는 단량체나 고분자가 clay 층안으로 들어갈 때 친유기성 환경을 조성하기 때문이다. 또한 치환된 양이온의 특성에 따라 얻어지는 나노복합재료의 물성은 크게 달라진다.¹⁵ Figure 1은 유기화제로서 알킬암모늄 염과 알킬 인산 염을 사용하여 MMT를 개질시킨 결과를 나타낸 것이다. 이미 많이 보고된 것과 같이 Na⁺-MMT의 층간거리는 12.2 Å임을 알 수 있으며,^{5,8} CTMA가 치환된 CTMA-MMT의 층간거리는 18.8 Å으로 증가하였고, CTBP가 치환된 CTBP-MMT의 층간거리는 23.8 Å으로 증가하였으며, CTMA-MMT 보다 CTBP-MMT의 층간거리가 증가하였다. 이것은 MMT에 삽입된 알킬기의 배열형태가 서로 다르기 때문으로 사료되며, 이에 대한 비슷한 결과도 보고되고 있다. 즉, 알킬암모늄 염으로 MMT를 유기화시킬 경우 알킬기의 사슬길이가 증가함에 따라 MMT의

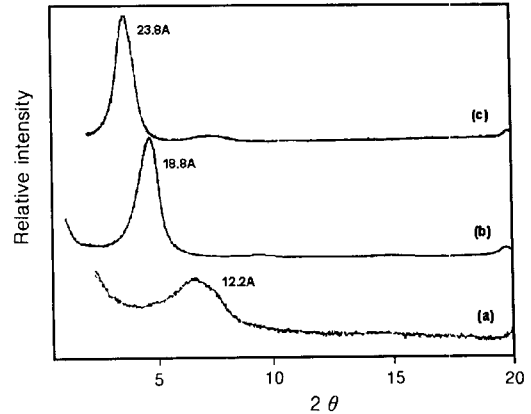


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) Na⁺-MMT, (b) CTMA-MMT, and (c) CTBP-MMT.

층간거리가 증가하는 것으로 보고되었으며, 이것은 MMT의 층간에 삽입된 알킬기의 형태배열 중 트란스가 많으면 MMT의 층간거리가 증가한다고 보고하고 있다.¹⁶ 또한 알킬기의 배열형태는 FT-IR로서 연구 발표된 결과에 의하면 트란스가 많을수록 약 1466-1472 cm⁻¹에서 관찰되는 CH₂ 굽힘진동의 특성 밴드가 위쪽으로 이동하며, 강도는 증가하며 폭은 좁아지는데, MMT의 층간에 삽입된 알킬기의 사슬 길이가 증가함에 따라 이런 현상이 관찰된다.¹⁴ 즉, MMT에 존재하는 알킬기의 배열은 알킬기의 사슬 길이가 증가할수록 트란스 형태의 배열이 많기 때문에 MMT의 층간거리가 증가한다. 이에 CTMA-MMT와 CTBP-MMT에 존재하는 알킬기의 배열형태를 관찰하기 위하여 FT-IR로 관찰하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 CTMA-MMT와 CTBP-MMT 모두 약 1466 cm⁻¹에서 CH₂ 굽힘진동의 진동수는 거의 비슷하였으나 CTBP-MMT의 CH₂ 굽힘진동의 특성 밴드가 CTMA-MMT의 경우보다 강도가 크며 폭이 적음을 알 수 있다. 따라서 CTBP-MMT의 층간거리가 CTMA-MMT의 층간거리보다 증가한 것은 CTBP-MMT에 존재하는 알킬기의 배열형태가 CTMA-MMT에 존재하는 알킬기보다 트란스 형태의 배열이 많기 때문이다.

나노복합재료 제조. 일반적으로 1차와 2차 암모늄 염으로 개질된 MMT로 에폭시 나노복합재료 제조시 DGEBA의 경화제로서 사용하여 에폭시 나노복합재

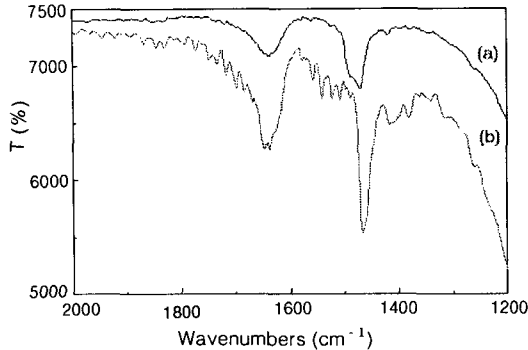


Figure 2. FT-IR spectra of (a) CTMA-MMT and (b) CTBP-MMT.

료를 제조할 수 있으나 4차 암모늄 염으로 개질된 MMT는 DGEBA의 경화제 역할을 할 수 없기 때문에 에폭시 나노복합재료를 제조할 수 없다고 보고하고 있다.⁴ 4차 암모늄 염인 CTMA와 CTBP만으로 개질된 MMT로는 에폭시 나노복합재료를 제조할 수 없기 때문에 경화제로서 PDA를 동시에 MMT의 층간에 삽입시켜 각각 CTMA-PDA-MMT와 CTBP-PDA-MMT를 합성하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 PDA가 동시에 삽입됨에 따라 MMT의 층간 거리가 약간 감소함을 알 수 있다. 이것은 PDA만 MMT에 삽입시킨 결과 MMT의 층간거리가 약 15.1 Å¹⁶ CTMA-MMT와 CTBP-MMT의 층간거리보다 적기 때문으로 사료된다. 다음은 CTMA-PDA-MMT에 단량체인 DGEBA를 삽입하여 경화반응시킨 결과를 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 에폭시 매트릭스에 분산되어 있는 MMT의 양에 관계 없이 MMT의 특성피크를 관찰할 수 없었다. 이것은 층상구조인 MMT가 단일층으로 분산되어 층간거리가 100 Å 이상으로 떨어졌기 때문이다. 즉, 에폭시 매트릭스에 실리케이트 층이 단일층으로 분산되어 있는 박리형 나노복합재료가 제조되었음을 보여주고 있다. 그리고 CTBP-PDA-MMT에 같은 방법으로 DGEBA를 삽입하여 경화반응시킨 결과를 Figure 5에 나타내었는데, CTMA-PDA-MMT의 경우처럼 박리형 에폭시 나노복합재료가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 박리형 에폭시 나노복합재료를 확인하기 위하여 CTMA-PDA-MMT와 CTBP-PDA-MMT를 각각 5 wt %

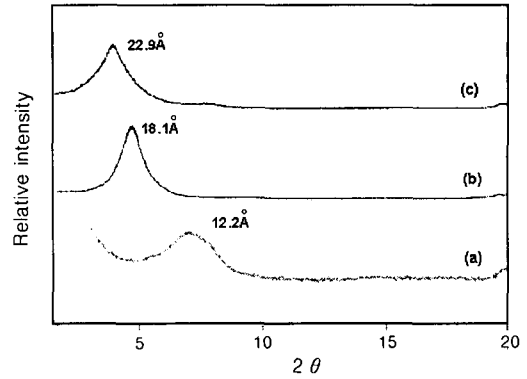


Figure 3. X-ray diffraction patterns of (a) Na⁺-MMT, (b) CTMA-PDA-MMT, and (c) CTBP-PDA-MMT.

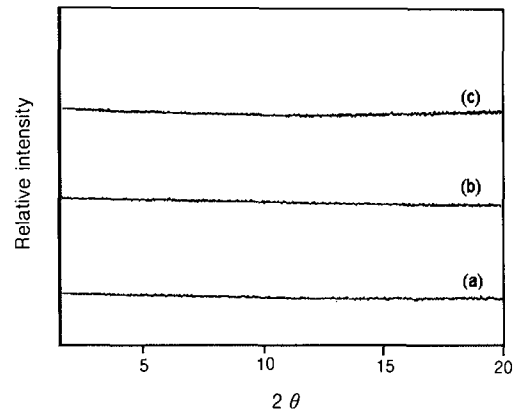
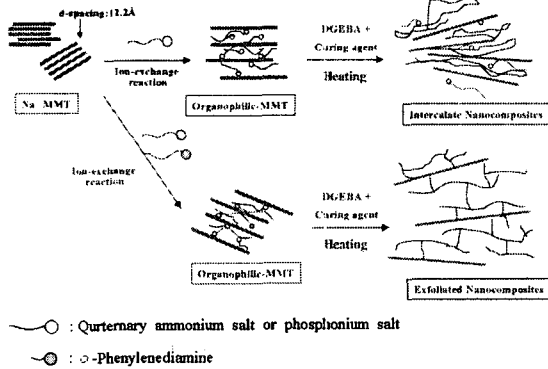


Figure 4. X-ray diffraction patterns of epoxy nanocomposite containing (a) 2 wt%, (b) 5 wt%, and (c) 10 wt% CTMA-PDA-MMT.

로 DGEBA를 경화시킨 박리형 에폭시 나노복합재료를 TEM으로 관찰하여 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 에폭시 매트릭스에 실리케이트 층이 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 지금까지 에폭시 나노복합재료의 제조과정을 Scheme 1에 나타내었다.

나노복합재료의 물성. CTMA-PDA-MMT와 CTBP-PDA-MMT의 열적 특성을 TGA로 관찰하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 CTBP-PDA-MMT의 열적 안정성이 CTMA-PDA-MMT보다 우수함을 알 수 있으며,



Scheme 1

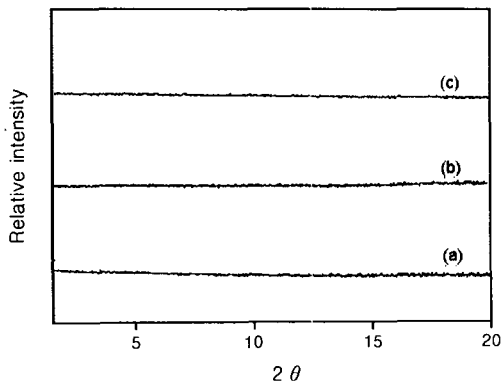
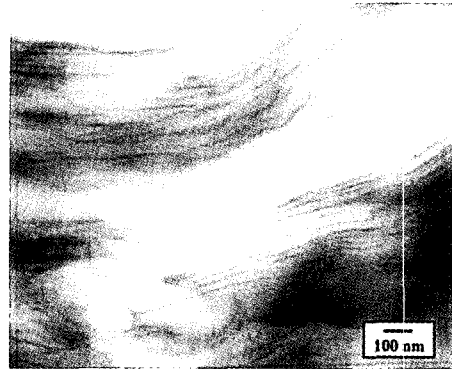
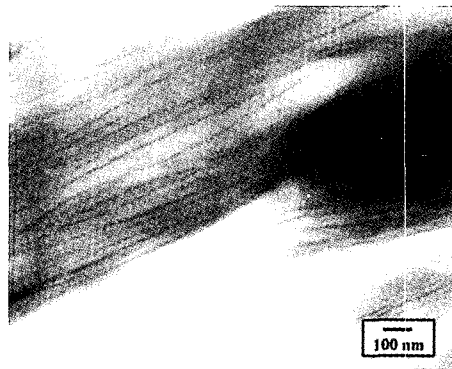


Figure 5. X-ray diffraction patterns of epoxy nanocomposite containing (a) 2 wt%, (b) 5 wt%, and (c) 10 wt% CTBP-PDA-MMT.

CTBP-PDA-MMT의 잔류물이 CTMA-PDA-MMT의 잔류물보다 적은 것은 MMT의 층간에 CTMA보다 CTBP가 많이 삽입되었음을 보여주고 있다. 다음은 CTMA-PDA-MMT와 CTBP-PDA-MMT로부터 제조된 에폭시 나노복합재료의 열적 특성을 각각 Figure 8과 9에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 유기화제로 치환된 MMT의 종류에 관계없이 에폭시 수지의 열적 특성에는 아무런 영향이 없음을 알 수 있다. 이것은 MMT의 층간이 완전히 박리됨으로써 MMT의 층과 층사이에 존재하던 유기화제의 열적 특성이 사라지며, 또한 유기화제에 있는 알킬기보다 에폭시 수지의 열안정성이 우수하기 때문에 유기화제가 에폭시 수지의 열안정성에 미치는 영향은 거의 없기 때문이다. 그러나 MMT의 양이 증가



(a)



(b)

Figure 6. TEM micrograph of epoxy nanocomposites containing 5 wt% (a) CTMA-PDA-MMT and (b) CTBP-PDA-MMT.

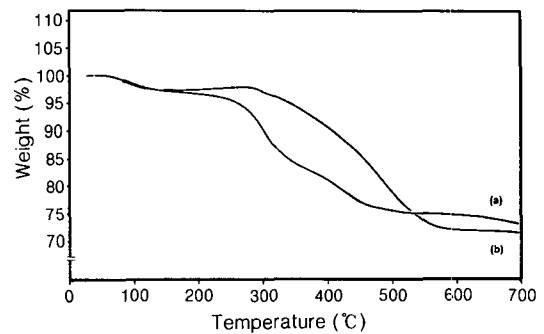


Figure 7. Thermogravimetric analysis of (a) CTMA-PDA-MMT and (b) CTBP-PDA-MMT.

함에 따라 에폭시 수지의 열안정성이 우수함을 알 수 있는데, 이것은 에폭시 매트릭스에 분산되어 있는 실

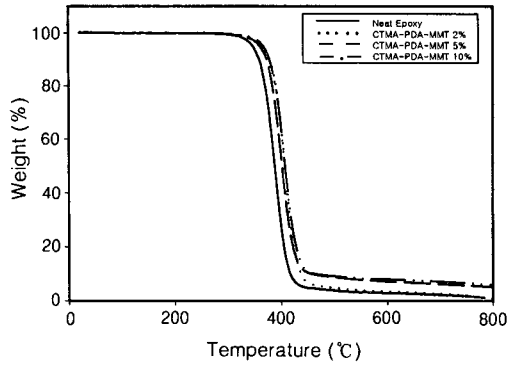


Figure 8. Thermogravimetric analysis of epoxy nanocomposites with a CTMA-PDA- MMT content.

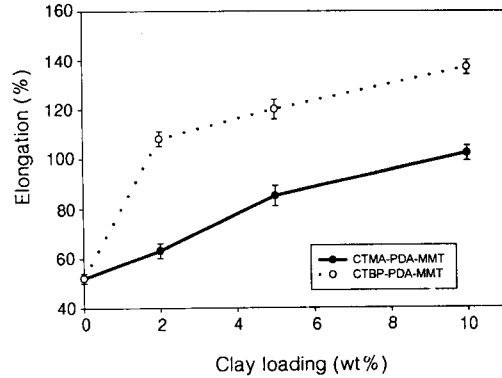


Figure 11. Elongation of epoxy nanocomposites prepared from CTMA-PDA-MMT and CTBP-PDA-MMT.

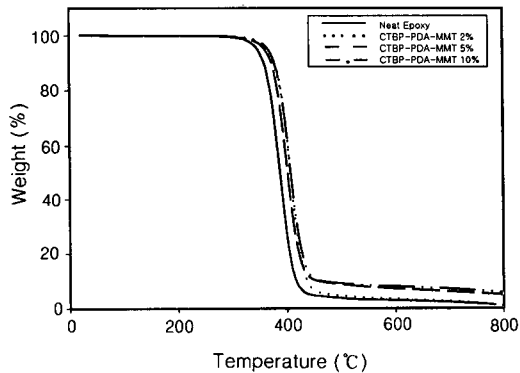


Figure 9. Thermogravimetric analysis of epoxy nanocomposites with a CTBP-PDA-MMT content.

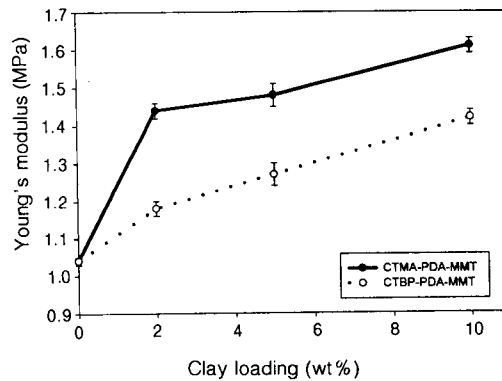


Figure 12. Young's modulus of epoxy nanocomposites prepared from CTMA-PDA-MMT and CTBP-PDA-MMT.

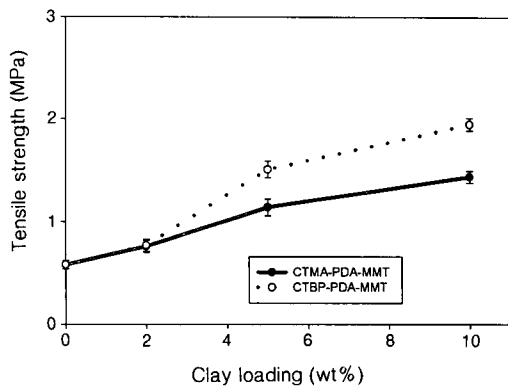


Figure 10. Tensile strength of epoxy nanocomposites prepared from CTMA-PDA-MMT and CTBP-PDA-MMT.

리케이트 층이 단일효과를 나타내기 때문으로 사료된다.¹⁷

제조된 에폭시 나노복합재료의 인장강도와 신장을 그리고 영율을 측정하여 그 결과를 Figure 10, 11 그리고 12에 각각 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 MMT의 양이 증가함에 따라 에폭시 수지의 인장강도, 신장을 그리고 영율이 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 박리된 에폭시 나노복합재료의 인장강도와 신장을 그리고 영율은 순수한 에폭시 수지의 경우보다 증가한다는 보고와 일치함을 알 수 있다.^{15,17,18} 이것은 에폭시 매트릭스에 단일층으로 분산되어 있는 실리케이트 층은 종횡비 (aspect ratio)가 크며, 외

부에서 변형을 가하면 변형이 작용하는 방향으로 실리케이트가 재배열되어 용력이 실리케이트 층으로 분산되기 때문이다. 그리고 유기화제의 종류에 의한 영향은 CTBP-PDA-MMT로 제조된 에폭시 나노복합재료의 인장강도가 높은 값을 보이고 있으나, 영율은 감소함을 알 수 있다. 이것은 에폭시 매트릭스에 분산되어 있는 CTBP-PDA-MMT가 CTMA-PDA-MMT의 경우보다 가소제 효과를^{15,17} 많이 나타내기 때문에 사료된다.

결론

유기화제로서 CTBP로 치환된 MMT의 경우가 CTMA로 치환된 MMT보다 실리케이트의 층간거리가 증가하였으며, 열안정성이 우수하였다. 이것은 유기화제의 종류에 따라 MMT의 층간에 삽입된 유기화제의 알킬기의 배열형태가 다르기 때문이며, CTBP로 개질되었을 경우가 알킬사슬의 트랜스 배열형태가 많기 때문에 MMT의 층간거리가 증가하였다. 서로 다른 유기화제로부터 제조된 박리형 에폭시 나노복합재료의 열적 성질은 유기화제의 종류에 관계없이 비슷함을 보였다. 그러나 유기화제의 종류에 관계없이 MMT가 증가함에 따라 기계적 성질이 우수하였으며, CTBP로 치환된 MMT로부터 제조된 에폭시 나노복합재료의 인장강도와 신장율이 CTMA로부터 치환된 MMT의 경우보다 증가하였다.

감사의 글: 이 논문은 2000학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

참고문헌

1. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 456 (1999).
2. S. G. Lyu, K. S. Bae, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 29 (2000).
3. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
4. G. S. Sur, J. G. Ryu, S. G. Lyu, H. K. Choi and B. S. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 615 (1999).
5. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
6. L. J. Mathias, R. D. Davis, and W. L. Jarrett, *Macromolecules*, **32**, 7958 (1999).
7. M. Biswas and S. Ray, *Polymer*, **39**, 6423 (1998).
8. H. K. Choi, J. G. Ryu, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 960 (1999).
9. Y. Ke, C. Long, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).
10. C. U. Lee, K. S. Bae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **24**, 228 (2000).
11. F. R. Colomer, *Macromolecules*, **30**, 3612 (1997).
12. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 3769 (1998).
13. M. Sikka, L. N. Cerini, S. S. Ghosh, and K. I. Winey, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics*, **34**, 1443 (1996).
14. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).
15. T. Lan P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 2144 (1995).
16. J. G. Ryu, "A Study for Structure and Characterization of Epoxy-Clay Nanocomposite", M. S. Thesis, Dept. Chem. Eng., Yeungnam University, Kyongsan, Korea (1999).
17. Z. Wang, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2200 (1996).
18. T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
19. A. Lee and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **31**, 4970 (1998).
20. N. T. Whilton, S. L. Burkett, and S. Mann, *Chem. Mater.*, **8**, 1927 (1998).