

에폭시/유기치환된 실리케이트 나노복합체의 기계적 및 열적 성질에 관한 연구

노진영 · 김진환[†]

성균관대학교 고분자시스템공학과·고분자기술연구소
(2001년 7월 16일 접수)

Mechanical and Thermal Properties of Epoxy/Organically Modified Mica Type Silicate (OMTS) Nanocomposites

Jin Young Noh and Jinhwan Kim[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Kyunggi 440-746, Korea

[†]e-mail : jhkim@skku.ac.kr

(Received July 16, 2001)

요약: 에폭시 (diglycidyl ether of bisphenol A; DGEBA), 경화제 (dicyandiamide; DICY), 촉매 (benzyl dimethyl amine; BDMA), 그리고 유기치환된 실리케이트 (organically modified mica type silicate; OMTS)를 용융법 및 용액법을 이용해 나노복합체를 제조하였고, 170 °C에서 시간에 따라 경화 반응을 진행하면서 X선 회절분석기(XRD)와 소각 X선 산란장치(SAXS)를 이용하여 구조 변화를 관찰하였다. 용융법으로 제조된 시료의 경우 박리된 구조를 관찰할 수 없었으나 용액법에 의해 제조된 경우 박리된 구조를 관찰할 수 있었다. 이는 OMTS 층 내·외부의 경화 속도차이 때문인 것으로 생각된다. 박리된 에폭시 나노복합체의 OMTS 첨가량에 따른 기계적 물성을 동적기계적 분석기(DMA)를 이용해 측정된 결과 OMTS의 첨가량이 증가할수록 모듈러스는 증가하였으나 유리전이온도는 큰 차이가 없었다. OMTS 첨가량에 따른 열적 성질을 열중량분석기(TGA)와 한계산소지수(LOI)를 이용해 측정된 결과 OMTS양이 증가할수록 OMTS 판의 차단 효과로 인해 열분해 시작 온도와 LOI 값이 증가하였다.

ABSTRACT: Nanocomposites based on epoxy and nanoclay were prepared employing organically modified mica type silicate(OMTS), diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) type epoxy, curing agent (dicyandiamide; DICY), and catalyst (benzyl dimethyl amine; BDMA). Both melt mixing and solution mixing were used for the sample preparation and structural developments with curing reaction were analyzed using X-ray diffractometer (XRD) and small angle X-ray scattering (SAXS). Because of the different curing rate between extra-gallery and intra-gallery reactions of epoxy mixtures, only intercalated structure was observed for the sample prepared by melt mixing while fully exfoliated structure was observed for the sample prepared by solution mixing. Mechanical properties of exfoliated epoxy nanocomposite were investigated using a dynamic mechanical analyzer (DMA). The dynamic storage modulus of the nanocomposite in both glass and rubbery plateau regions were increased with increasing OMTS contents, but glass transition temperatures (T_g) remained unchanged. Thermal properties of epoxy nanocomposite were investigated using thermogravimetric (TGA) and limit oxygen index (LOI) methods. Thermal decomposition onset points and LOI values were increased with increasing OMTS contents due to barrier effects of OMTS sheets.

Keywords: epoxy nanocomposite, OMTS, exfoliation, mechanical property, thermal property.

서 론

현재 고분자 복합재료는 고분자 매트릭스에 유리섬유, 탄소섬유, 혹은 아라미드 섬유를 충전제 혹은 보강제로 사용한 제품들이 대부분을 차지하고 있다. 이러한 고분자 복합재료는 섬유 보강제가 마이크로 크기의 거대상(macrophase)으로 분산되어 있어 충분한 물성을 얻기 위해서는 30-40 wt% 정도의 많은 양의 섬유를 보강제로 첨가하여야 하며, 첨가된 보강제의 분산 크기가 수 μm 범위로 크고 고분자 매트릭스와 보강제 사이의 계면 접착력이 약해 효과적인 보강효과를 얻음에 한계가 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 보강제의 표면을 처리하는 방법 등을 통해 물성향상을 시도하고 있으나, 거대상 분리라는 근본적 요인 때문에 많은 한계를 지니고 있다.

최근 나노크기를 가지는 clay를 고분자 매트릭스에 분산시켜 섬유 보강제를 이용하는 것에 비해 적은 양을 사용하고도 보다 우수한 물성을 지니는 고분자 복합체를 만들기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다. Clay는 점토 광물로 약 1 nm 두께의 음전하를 갖는 층들 사이에 Na^+ 와 같은 양이온이 존재하여 전체적으로 전하가 상쇄된 형태를 지니고 있다. 이런 층상들을 효과적으로 박리시킬 수 있다면 clay가 지닌 고유성질인 1000 정도의 aspect ratio와 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 비표면적을 활용해^{1,2} 섬유 보강제를 이용한 계에 비해 적은 양을 충전하고도 동일한 물성 보강효과를 얻을 수 있다. 하지만 이와 같은 목적을 달성기 위해서는 clay층 사이가 너무 좁고 친수성으로 인해 고분자 사슬이 침투하기가 어렵다는 점을 극복해야 한다. 이를 위해 말단에 알킬암모늄과 같은 양이온 유화제로 구성된 유기물로 clay층에 포함된 양이온을 치환해 층 사이의 거리를 증가시켜 고분자와의 친화성을 증대시켜 고분자 사슬의 침투를 가능하게 하는 방법이 사용된다.

이러한 나노복합체에 관한 연구는 1987년 일본 Toyota 연구진들에 의해 In-situ 방법으로 나일론 단량체를 실리케이트 층 사이에 삽입시킨 후 이어 층간 중합을 유도하면 층간 거리가 100 Å 가까이 증가하는 박리현상이 가능함이 보고된 이래,³⁻⁶ 1993년 코넬대 연구팀이 실리케이트에 폴리스티렌 용융체를 직접 삽입시켜 층간 복합체를 제조할 수 있음을 보고

하였고,⁷ 그 후 이 분야의 연구가 일본, 미국 등 선진국에서 매우 활발히 진행 중이다.

나노복합체의 특징으로는 투명성 및 충격강도의 저하없이 strength나 modulus 등의 기계적 물성의 증가, 열변형온도, 치수안정성, 및 난연성 등의 열적 특성 향상, 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 barrier 특성 등을 기대할 수 있다는 점이며,⁸⁻¹⁴ 이 특성들을 이용해 기존 고분자가 보이는 여러 취약한 물성 극복이 기대되고 있다. 나노복합체가 21세기 산업에 중요한 역할을 담당할 소재로서 주목받고 있는 점은 이 재료가 위와 같은 물성을 바탕으로 기존 재료를 대체하여 재료의 고성능화, 경량화, 박막화, 단순화를 가능하게 할 수 있다는 점과, 기존의 일반 복합재료나 다층구조로 이루어진 재료의 사용 후 재활용 문제를 해결할 수 있는 환경 친화적 소재라는 점이다.

본 연구에서는 DGEBA 형태의 에폭시를 유기치환된 실리케이트(OMTS)를 이용하여 나노복합체를 제조하고, 제조된 나노복합체의 구조를 분석한 후 경화 반응에 따른 구조 변화와 기계적 및 열적 성질의 상관관계를 연구하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 에폭시 단량체는 DGEBA 형으로 당량이 450 g/mol인 국도화학제품 YD-011을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 경화제로는 당량이 21 g/mol인 Junsei Chemical사의 dicyandiamide (DICY)를 사용하였다. 촉매인 benzyl dimethyl amine (BDMA) (Aldrich사 제품)는 에폭시 당량 1 mol당 0.015 g을 사용하였으며, 용매로는 b.p.=125 °C인 2-methoxy ethanol (methyl cellosolve) (Yakuri Pure Chemical 제품)을 사용하였다. 유기치환된 montmorillonite (이하 OMTS)는 미국의 Southern Clay Products (SCP)사의 Cloisite 30A 제품을 사용하였으며, 이 물질에 사용된 유기치환체의 구조는 methyl tallow bis-2-hydroxyethyl ammonium ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_3$)이며, 양이온 교환능 (cation exchange capacity, CEC)은 95 meq./100 g으로 알려져 있다.

나노복합체의 제조.

용융법에 의한 나노복합체의 제조: 용융법을 이용하

여 에폭시/OMTS 나노복합체를 제조하기 위해서, 먼저 측정된 에폭시를 반응기에 투입하고 반응기 온도를 120 °C로 상승시켜 기계식 교반기를 이용해 서서히 교반하면서 에폭시를 완전히 용융시켰다. OMTS를 각각 전체 질량의 0, 2, 3, 5 wt%가 되도록 첨가한 후 10분 동안 교반하여 분산시켰다. 교반이 끝난 후 당량의 DICY를 첨가하고 5분 동안 교반을 하였으며, 이어서 촉매인 BDMA를 첨가하고 15초 동안 강력하게 분산한 후, 혼합물을 냉동실에 넣어 급냉시켜 에폭시/OMTS 나노복합체를 제조하였다.

용액법에 의한 나노복합체의 제조: 용액법을 이용하여 에폭시/OMTS 나노복합체를 제조하기 위해서, 먼저 DICY를 2-methoxy ethanol에 용해해 10 wt% 용액을 제조하였고, 촉매인 BDMA도 같은 용매를 사용하여 10 wt% 용액을 제조하였다. 용액법에서 행한 방법과 같은 방법으로 반응기에 에폭시를 투입하고 반응기 온도를 120 °C로 상승시켜 기계식 교반기를 이용해 서서히 교반을 하면서 에폭시를 완전히 용융시켰다. OMTS를 각각 전체 질량의 0, 2, 3, 5 wt%가 되도록 첨가하여 10분 동안 교반하여 잘 분산된 에폭시/OMTS 혼합물을 만들고 이에 DICY 용액을 첨가한 후 5분 동안 교반을 하였으며, 이어서 촉매인 BDMA 용액을 첨가하고 15초 동안 분산한 후 혼합물을 냉동실에 넣어 급냉시켰다. 이렇게 제조된 에폭시/OMTS 혼합물에 포함된 용매는 60 °C의 진공 상태에서 6시간 동안 건조하여 제거하였다.

용매가 제거된 혼합물을 실리콘 몰드에 넣어 hot press를 이용하여 170 °C에서 10분 경화 후 진공 오븐 175 °C에서 6시간 후경화하여 기계적 물성 및 산소지수 측정용 시편을 제조하였다. 기계적 물성 측정 (dynamic mechanical analyzer; DMA) 시편은 50 × 10 × 2 mm의 크기, 산소지수 (LOI) 시편은 125 × 6.5 × 3 mm 크기로 제조하여 실험을 실시하였다.

나노복합체의 구조 분석 및 모폴로지 관찰. 나노복합체의 구조를 X선 회절분석기 (XRD)와 소각 X선 산란장치 (SAXS)를 이용해 분석하였다. XRD는 Cu K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku rotareflex를 사용해 측정하였으며, scanning rate는 1°/min로, scattering angle은 $2\theta=1\sim 10^\circ$ 의 영역에서 실험을 실시하였다. SAXS는 파장이 1.608 Å, 출력이

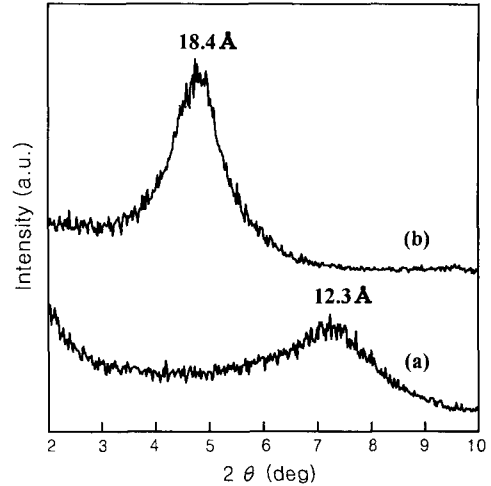


Figure 1. XRD profiles of (a) Pristine montmorillonite (MMT) and (b) OMTS (Cloisite 30A).

8000 KW인 포항가속기센터 4C1을 사용하였으며, SDD는 400 mm, 시료당 노출시간은 1분이었다. 최종 모폴로지는 투과전자현미경 (TEM; JEM2000 EXII)을 이용하여 확인하였다.

나노복합체의 기계적 성질. 나노복합체의 구조에 따른 기계적 물성을 측정하기 위하여 TA사의 DMA 983를 이용하였으며, 질소 분위기 하에서 승온속도는 5 °C/min로 상온부터 200 °C까지 측정하였다.

나노복합체의 열적 성질. 나노복합체의 열적 성질 중 열분해 거동과 난연성을 살펴보기 위해 TGA와 LOI를 이용하였다. 열분해 거동은 TA사의 TGA 2050을 이용하여 혼합 공기 분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 실험을 실시하였다. 난연성은 Fire Testing Technology사의 산소지수 측정기 (LOI)를 이용하였으며 3분 안에 불꽃이 꺼지지 않는 산소 값을 취하였다.

결과 및 고찰

OMTS의 구조 분석. 일반적으로 판상 실리케이트와 유기 고분자와의 나노복합체를 제조하기 위해서는 유기 고분자와 상용성이 없는 자연에서 얻어진 실리케이트의 층간 양이온을 이온교환 반응을 통해서 알킬암모늄 이온으로 치환해 유기 고분자와의 친화력을

부여해야 하며, 이 경우 판상 실리케이트의 층간 거리가 늘어나게 된다. 본 실험에 사용된 유기치환된 실리케이트(OMTS)의 구조를 XRD로 관찰한 결과를 Figure 1에 제시하였다. (a)는 유기치환되지 않은 montmorillonite (MMT)의 결과로서 산란 피크가 $2\theta=7.20^\circ$ 에서 관찰되고 있어 실리케이트 층 사이의 거리가 약 12.3 Å임을 나타내고 있으며, 실리케이트 판만의 두께(약 9.2)를 제외하면 판 사이의 간격은 약 3.1 Å임을 알 수 있다. 그러나 (b)에 제시된 유기치환된 실리케이트(OMTS)의 특성 피크는 $2\theta=4.80^\circ$ 에서 나타나고 있으며, 이는 반복 단위가 18.4 Å에 해당되어 층 사이의 간격이 유기물 치환에 의해 9.2 Å만큼 증가했음을 알 수 있다. 이처럼 유기치환에 의해 판상 사이의 간격이 6.1 Å만큼 증가한 것과 치환에 사용된 유기치환체의 구조와 함께 고려해 볼 때, 유기치환체는 2줄로 누워있는 bilayer 구조를 가지는 것으로 결론지을 수 있다.

에폭시/OMTS 나노복합체의 구조 분석. 용융방법에 의해 제조된 에폭시/OMTS 나노복합체의 경화 반응에 따른 구조 변화를 XRD와 SAXS를 이용해 관찰하였다. Figure 2와 3에 OMTS가 5 wt% 첨가된 에폭시 나노복합체의 경화 온도 170 °C에서 경화 시간에 따른 XRD와 SAXS 실험 결과를 제시하였다. Figure 2(a)에서 경화 시작 전 제조된 나노복합체는 $2\theta=2.22, 4.80^\circ$ 에서 특성 피크가 관찰되고 있다. 이를 Figure 1(b)에 제시된 OMTS의 피크와 비교하면 주 피크의 위치가 $2\theta=4.80^\circ$ 에서 $2\theta=2.22^\circ$ 로 감소해 에폭시 혼합물이 판상 실리케이트 사이로 삽입이 이루어진 것을 알 수 있으며, 이는 판 사이의 간격이 9.2에서 30.5 Å으로 21.3 Å만큼 증가했음을 뜻한다. 경화 반응이 진행됨에 따른 구조 변화를 살펴보면, Figure 2(a)의 $2\theta=2.22^\circ$ 에서 관찰되는 삽입된 OMTS의 피크는 2(b)에서 경화에 의해 $2\theta=2.16^\circ$ 로 감소하며, 이는 판 사이의 간격이 1 Å 증가함을 뜻한다. 또한 피크의 강도가 줄어들면서 조금 넓어지는, 즉 OMTS의 규칙적인 구조가 조금씩 무너지면서 박리구조로 발달하려는 현상을 관찰할 수 있었으며, 2(c)에서 경화 시간이 길어져도 더 이상의 변화는 나타나지 않았다. 이러한 현상은 SAXS를 이용하여 연속적으로 관찰한 실험에서도 동일하게 관찰되었다. Figure 3에 제시된 SAXS 결과를 보면 피

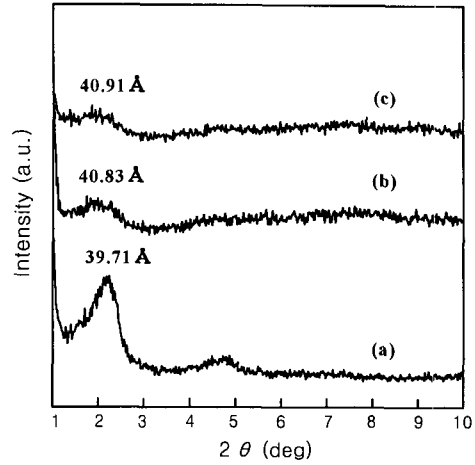


Figure 2. XRD profiles of 95/5 epoxy/OMTS nanocomposite prepared by melt mixing when cured at 170 °C with curing time of; (a) 0 min, (b) 10 min, and (c) 20 min.

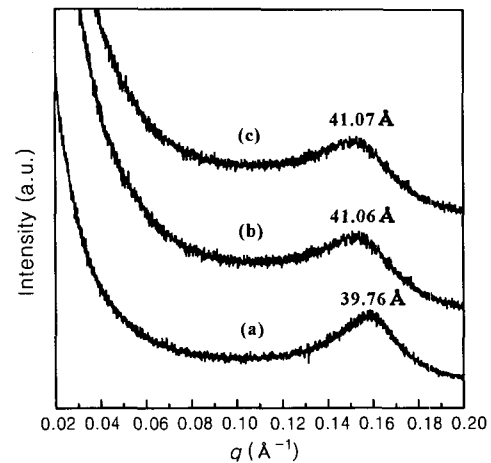


Figure 3. SAXS profiles of 95/5 epoxy/OMTS nanocomposite prepared by melt mixing when cured at 170 °C with curing time of; (a) 0 min, (b) 10 min, and (c) 20 min.

크 위치가 낮은 q 로 이동하면서 넓어지는 같은 결과를 관찰할 수 있다. 이처럼 OMTS의 층이 경화 초기에는 박리 구조로 발달하다가 경화 시간 10분 이후에는 별다른 변화를 보이지 못하는 이유는 경화 반응이 진행됨에 따라 초기에는 에폭시, 경화제, 촉매가 열에 의해 움직임이 활발해져 OMTS 층 사이로 확

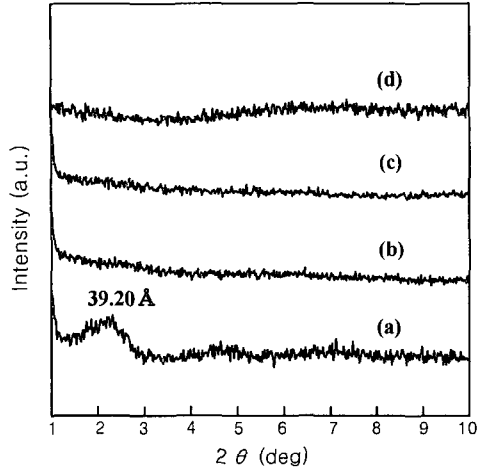


Figure 4. XRD profiles of 95/5 epoxy/OMTS nanocomposite when cured at 170 °C with curing time of; (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, and (d) 20 min.

산이 진행되다가 일정 경화 시간이 지나면 OMTS 외부에서 겔화가 일어나 더 이상의 구조 변화를 일으키지 못하기 때문인 것으로 판단된다. 이런 문제, 즉 OMTS 내부에서의 경화 속도가 느려 박리구조를 얻지 못하는 문제를 극복하기 위해서는 OMTS 내부에서 충분한 경화제와 촉매가 확보되는 방법이 필요하며, 이를 위해서는 용액법을 이용하여 반응물을 충분히 분산 후 경화 반응을 진행해 나노복합체를 제조하는 것이 유리하다고 판단된다.

위에서 언급한 관점에서 용액법을 이용하여 에폭시/OMTS 나노복합체를 제조한 후 경화 반응에 따른 구조 변화를 XRD를 이용하여 관찰하였다. Figure 4는 OMTS가 5 wt%가 첨가된 에폭시 나노복합체를 같은 경화 온도인 170 °C에서 경화시키면서 경화 시간에 따른 구조를 XRD로 분석한 결과를 보여주고 있다. (a)의 경화가 시작되기 전 나노복합체의 특성 피크는 $2\theta=2.25^\circ, 4.80^\circ$ 에 관찰되며, 판 사이의 간격은 20.8 Å로 용액법에 의해 제조된 시료도 용액법에 의해 제조된 시료와 같은 정도로 층간 간격이 벌어져 있음을 뜻한다. 이러한 판 사이의 거리는 용액법과 용액법 모두 시료 제조시 혼합에 의해 에폭시 혼합물이 OMTS 내부로 삽입되면서 판 사이에 누워 있던 유기치환체가 완전히 일어서서 뒷판을 받치는 형태일 때의 길이, 즉 유기치환체가 완전히 트랜스



Figure 5. TEM micrographs of 95/5 epoxy/OMTS nanocomposite. Scale bar = 500 Å.

conformation을 하는 길이만큼 증가한다는 것을 보여주고 있다. 경화 반응이 진행됨에 따른 구조 변화를 살펴보면, 우선 (b)에서 보듯이 경화 반응이 시작한지 5분만에 (a)의 $2\theta=2.25^\circ$ 에서 관찰된 피크가 거의 사라지며, (c)에서 경화 반응이 10분 경과한 후에는 피크가 완전히 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 OMTS 내부로 삽입되어 있던 에폭시 혼합물이 경화가 진행되면서 OMTS 층 사이의 거리를 80 Å 이상 벌리는, 즉 OMTS가 에폭시 매트릭스에 잘 분산된 박리형 나노복합체가 형성되었음을 의미한다. 이렇게 박리된 나노복합체의 구조를 TEM으로 직접 확인하였으며, Figure 5에 제시된 TEM 결과에서도 층간 거리가 80 Å 이상 박리된 나노복합체가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

경화 시간에 따라 OMTS 층 구조가 변화하는 과정을 보다 자세하게 살펴보기 위해 앞의 실험보다 낮은 경화 온도인 130 °C에서 수행한 실험 결과를 Figure 6에 제시하였다. (a)에서 경화가 시작되기 전에 관찰되던 피크는 (b)의 경화 시간 10분만에 피크의 강도는 줄고 보다 낮은 각인 1.5° 로 이동함을, 즉 층 사이의 간격이 60 Å로 벌어짐을 볼 수 있다. 이는

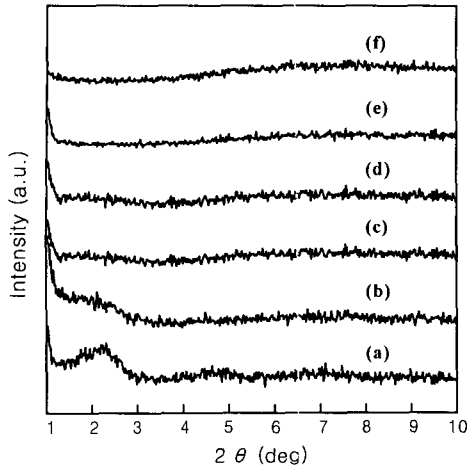


Figure 6. XRD profiles of 95/5 epoxy/OMTS nanocomposite when cured at 130 °C with curing time of; (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min (d) 30 min (e) 40 min, and (f) 50 min.

OMTS 층 내부에 삽입된 에폭시 혼합물에서 경화 반응이 진행되면서 외부의 에폭시 혼합물이 OMTS 내부로 계속 삽입이 되면서 윗 판을 밀어내어 층 사이의 거리를 계속 증가시키며 박리가 진행됨을 뜻한다. (c)의 경화 시간 20분 후에는 박리가 더욱 진행되어 1.5°에서의 피크는 거의 사라지며, (d)의 경화 시간 40분 후에는 완전히 사라진 것을 볼 수 있다.

이처럼 용융법에 의해서 제조된 시료에서는 박리된 구조를 관찰할 수 없었지만 용액법에 의해 제조된 시료에서는 OMTS의 층간 거리가 점점 늘어나 박리된 구조가 관찰됨은 열경화성 수지와 nanoclay로 이루어진 나노복합체에서 OMTS 층 내부와 외부의 경화 속도 차이가 구조를 결정하는 가장 주요한 요인이기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 박리된 구조를 유도하기 위해서는 OMTS 층 내부에서의 경화 속도를 외부에서 보다 빠르게 진행시키는 것이 중요하며, 이를 위해서는 OMTS의 내부와 외부에 반응물이 고르게 분산될 수 있는 방법을 사용하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

DMA를 통한 기계적 성질. Figure 7에 OMTS 첨가량에 따른 DMA 실험 결과를 제시하였다. 결과에서 OMTS 함량이 증가함에 따라 glassy 및 rubbery plateau 영역에서의 modulus가 점차 증가하는 것을

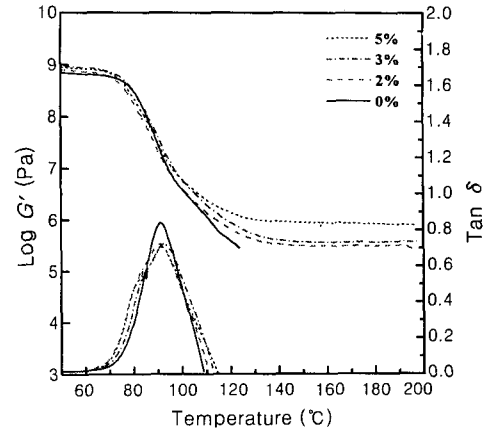


Figure 7. DMA thermograms of epoxy nanocomposite with different OMTS amounts.

관찰할 수 있으며, 특히 rubbery plateau에서의 modulus 증가폭이 두드러짐을 볼 수 있다. 이와 같이 modulus 증가가 관찰되는 이유는 aspect ratio와 비표면적이 큰 실리케이트가 에폭시 매트릭스에 박리된 구조로 고르게 분산되어 에폭시 분자의 움직임을 방해하는 강화 효과 때문인 것으로 판단되어진다. 반면 OMTS의 함량에 따라 유리전이온도는 큰 변화가 없으나 tan δ 피크가 넓어짐이 관찰되었다. 이는 매트릭스를 이루는 에폭시와 층간 에폭시의 분자거동에 차이가 있기 때문인 것으로 사료되며, 이에 관해서는 향후 좀 더 심도있는 연구가 필요하다.

TGA와 LOI를 통한 열적 성질. 박리된 에폭시 나노복합체의 열분해 특성과 난연성을 TGA와 LOI를 이용하여 측정하였다. Figure 8은 공기 분위기 하에서 TGA를 이용해 측정한 OMTS 첨가량에 따른 에폭시 나노복합체의 열분해 거동을 보여주고 있다. 에폭시 나노복합체에서 OMTS 첨가량이 0, 2, 3, 5 wt%로 증가함에 따라 열분해 시작 온도는 358, 365, 370, 372 °C로 순차적으로 증가하고 있음을 볼 수 있으며, 열분해 시작 온도 이상의 온도에서의 열분해 속도도 순차적으로 지연되는 경향을 보이고 있다. 특히 500 °C이상의 온도에서는 OMTS를 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때의 차이가 더 커지는 것을 볼 수 있다.

Figure 9는 에폭시 나노복합체의 OMTS의 첨가량에 따른 난연성을 LOI로 측정한 결과이다. 박리된

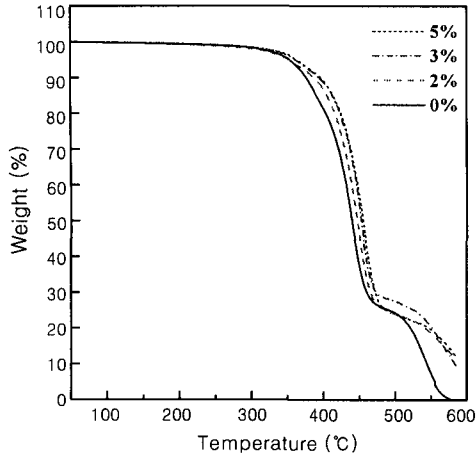


Figure 8. TGA thermograms of epoxy nanocomposite with different OMTS amounts.

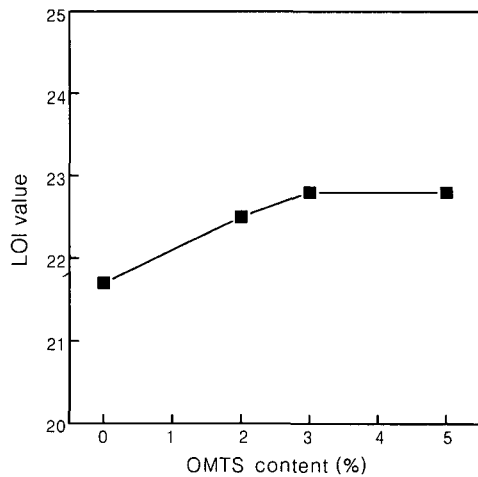


Figure 9. LOI values of epoxy nanocomposite with different OMTS amounts.

에폭시 나노복합체에서 OMTS 첨가량이 0, 2, 3, 5 wt%로 증가함에 따라 LOI값이 21.7, 22.5, 22.8, 22.8로 증가하며 3 wt% 이상에서는 일정한 값을 보이고 있다.

이처럼 OMTS 첨가에 따라 열적 특성이 향상되는 것은 실리케이트 판이 외부로부터 시편 내부로 전달되는 열과 공기를 차단해 줄 뿐 아니라, 연소에서 생성되는 기체가 외부로 유출되는 것을 막아주는 효과¹⁵⁻¹⁸ 때문인 것으로 생각된다.

결론

유기치환된 실리케이트 (OMTS)에 에폭시, 경화제, 촉매를 용융 삽입 후, 에폭시 혼합물의 경화 반응을 이용해 박리를 유도하고자 하였다. 하지만 OMTS 층 내부로의 에폭시, 경화제와 촉매 혼합물의 확산보다 OMTS 외부에서의 겔화가 먼저 진행되어, 경화시간 10분 후에는 층 구조 변화가 멈추어 박리 구조를 얻지 못하였다. OMTS 층 내부에서의 경화 속도를 외부보다 빠르게 하기 위해 용액법에 의해서 나노복합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 나노복합체를 용융법과 동일한 경화 온도에서 경화시켰을 경우, 같은 10분 경화에 의해 박리된 나노복합체를 제조할 수 있었다. 이러한 결과로부터 열경화성 수지와 nanoclay로 이루어진 나노복합체에서 박리 구조를 유도하기 위해서는 OMTS 층 내부의 경화 속도를 외부보다 빠르게 진행시켜야 하며, 이를 위해서는 OMTS의 내부와 외부에 반응물이 고르게 분산될 수 있는 방법을 사용하는 것이 중요하다는 결론을 내릴 수 있다. 향후 이를 정량적으로 입증하기 위해서 심도있는 연구가 수행되어야 한다.

이렇게 박리된 나노복합체의 기계적 성질을 DMA를 이용하여 측정한 결과, OMTS 첨가량이 증가함에 따라 glassy 및 rubbery plateau 영역에서 modulus가 증가하는 것을 확인하였으며, 특히 rubbery plateau 영역에서는 큰 증가를 보였는데 이는 aspect ratio와 표면적의 큰 OMTS의 보강효과 때문으로 판단된다.

박리된 나노복합체의 열분해 거동을 TGA를 이용해 관찰한 결과 OMTS 첨가량이 증가함에 따라 열분해 온도가 조금씩 증가하였으며, OMTS가 3 wt% 이상 첨가되면 일정한 값을 가졌다. LOI를 이용한 난연성 실험에서도 OMTS 첨가량 3 wt%까지는 산소지수가 증가하는 것을 확인하였다. 이처럼 OMTS의 첨가에 의해 열적 특성이 향상되는 것은 실리케이트 판이 외부로부터의 열과 공기의 전달을 막아줄 뿐 아니라, 내부에서 연소된 기체가 외부로 유출되는 것을 막아주기 때문으로 사려된다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (97-05-02-03-01-3)에 의해 수행되었으며 이에 감

사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 1, 29 (1996).
2. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
3. X. Kornmann, H. Linderg, and L. A. Berglurd, *ANTEC '99*, 1623 (1999).
4. Z. Wang and T. J. Pinnavia, *Chem. Mater.*, **10**, 1820 (1998).
5. M. W. Cho and Y. W. Chang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 517 (2000).
6. E. P. Giannelis, *ANTEC '96*, 2999 (1996).
7. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8005 (1997).
8. T. Lan, P. D. Kavirata, and T. J. Pinnavia, *Chem. Mater.*, **7**, 2144 (1995).
9. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
10. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawies, L. G. Seanlon, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995).
11. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).
12. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 724 (1999).
13. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1994).
14. M. Holmes, *Plastics Additives & Compounding*, July/August, 36 (2000).
15. E. P. Giannelis, *ATEC '96*, 3000 (1996).
16. F. W. Gilman and T. Kashiwagi, *42nd International SAMPE Symposium*, 1080 (1997).
17. J. W. Gilman, A. Morgan, E. P. Giannelis, M. Wuthernow, and E. Manias, *Flame Retardancy 10th Annual BCC Conference*, 3 (1999).
18. J. W. Gilman, *Applied Clay Science*, **15**, 34 (1999).