Polymer (Korea), Vol. 27, No. 4, pp 392-395 (2003)

단신(Notes)

에폭시-점토 나노복합체의 제조 및 성질

이충로 · 인교진* · 공명선†

단국대학교 화학과, *강원대학교 화학공학과

(2003년 5월 9일 접수, 2003년 7월 11일 채택)

Synthesis and Properties of Epoxy-Clay Nanocomposites

Chung-Ro Lee, Kyo-Jin Ihn†, and Myoung-Seon Gong*

Department of Chemistry, Dankook University, San #29, Anseo-dong, Cheonan-si, Chungnam 330-714, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kangwon National University,*

192-1, Hyoja2-dong, Chunchon, Kangwon 200-701, Korea

†*e-mail : msgong@dankook.ac.kr*

(Received May 9, 2003;accepted July 11, 2003)

초록 : 포스포늄 염으로 교환된 몬모릴로나이트를 alkyl triphenyl phosponium bromide과 Na^+-몬모릴로나이트로부터 제조하였다. 에폭시-점토 나노복합체는 cycloaliphtic epoxy, 산무수물 경화제 그리고 triphenyl butyl phosphonium bromide를 촉진제로 사용하여 제조하였다. TEM과 XRD 자료로부터 점토가 에폭시-몬모릴로나이트 복합체 속에 층간삽입되었음을 확인하였다. 그 밖에 기계적 성질로서 인장율과 인장 강도를 측정하였으며 그 특성을 평가하였다.

ABSTRACT : Phosphonium salt exchanged montmorillonites were prepared from a reaction between alkyl triphenyl phosponium bromide and Na^+-montmorillonite. Epoxy-clay nanocomposites were also prepared by using cycloaliphtic epoxy, methyl tetrahydrophthalic anhydride as a hardener, and triphenyl butyl phosphonium bromide as an accelerator. TEM and XRD results suggested that clay minerals in the epoxy-montmorillonites composite were intercalated. Mechanical properties such as tensile modulus and strength were measured and the effect of nanocomposite formation was also discussed.

Keywords : *Na^+-montmorillonite, nanocomposite, clay, intercalation, phosphonium salts, epoxy.*

1. 서론

점토는 자연계에서 가장 풍부하게 얻을 수 있는 무기물질로서 가격이 저렴하면서도 우수한 기계적 강도와 내화학성을 가지고 있다. 점토의 우수한 특성은 유기적으로 개질된 층상 규산염 (organically modified layered silicate)의 형태로 고분자와 접목되었을 때 나타나게 된다. 이러한 점토가 적절한 방법으로 열경화성 수지내에 나노미터 크기로 균일하게 분산되면 이른바 열경화성 나노복합체가 형성된다.[1,2] 이때 적은 양의 투입으로 전통적인 복합체에서 얻기가 힘들었던 균형적인 물리적인 성질의 향상이 가능해지기 때문에 고성능을 보유한 신소재로서의 커다란 잠재성을 가지고 있다.[3] 열경화성 나노복합체를 형성하는 방법 중 중합과정에 점토를 투입하는 중합형에 있어서 성공적인 나노복합체의 형성은 여러 가지 조건이 만족되어야 하며 주어진 조성에서 가공조건과 친화도의 정도에 따라 현저한 구조적인 차이가 생기게 된다. 즉, 점토의 분산이 효과적이지 못하면 상 분리가 생기거나, 단량체 또는 고분자가 점토의 중간층으로 확산되어 삽입이 이루어져 층간의 벌어진 정도가 2~3 nm이면서 층들이 규칙적으로 배열되면 층간삽입 구조 (intercalated structure)가 된다. 한편, 중합 또는 용융혼련 중에 점토의 규칙적인 층상구조가 완전히 와해되어 층간거리가 수십~수백 nm에 이르러 매우 임의적으로 고르게 분산되

어 박리된 구조 (exfoliated structure)를 형성한다.[4-7]

최근 많은 주목을 받고 있는 나노복합재료는 Na^+-나 Ca^+-몬모릴로나이트와 같은 smectite계의 팽윤성 점토에 유기분자 이온을 층간삽입해 고분자 매트릭스와 상용성을 부여함으로써 고분자가 삽입된 새로운 고분자-점토 나노복합체를 제조하는 것이다.[8-10] 이러한 나노복합재료는 다른 마이크로 또는 마크로복합재료와는 달리 기계적 강도의 증가, 레올로지 변화, 난연성의 증대, 차단특성 개선 등 독특한 물리, 화학적 특성을 나타낸다.[11-13] 이러한 층간 삽입을 가능케하는 유기분자 이온으로 지금까지 4차 암모늄 이온을 주로 사용하여 왔으나 다양하지는 않지만 포스포늄 염도 같은 목적으로 사용할 수 있으며 본 연구에서는 에폭시의 경화 촉진제로 잘 알려진 triphenylphosphine에 alkylbromide를 반응시킨 두가지 포스포늄 이온을 smectite계 점토인 Na^+-몬모릴로나이트의 층간에 존재하는 나트륨 이온과 반응시켜 몬모릴로나이트의 실리케이트층 사이에 포스포늄 이온의 삽입을 시도해, 이들의 교환이 일어남을 확인하였으며, 이에 에폭시 수지를 삽입하여 경화한 epoxy-exchanged montmorillonite의 나노복합체 제조를 확인하였다.

2. 실험

시약 및 기기. Alkyl triphenylphosphonium 염은 triphenylphosphine (TPP)과 1-bromobutane, 그리고 1-bromohexadecane을 반응하여 합성하였다. 점토는 Na^+-몬모릴로나이트 (Na^+-MMT, Southern Clay Co.) 10.0 g을 증류수에 분산시킨 후, 3일 동안 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl (1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 ℃에서 24시간 동안 교반한 후 원심분리 하였다. 이때 분리액에 0.1 N $AgNO_3$ 용액을 가하여 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수 세척과 원심분리 (속도 : 10000 rpm)를 반복하여 얻은 정제된 Na^+-MMT를 동결 건조하여 다음 실험에 사용하였다. 점토의 양이온 교환능 (cation exchange capacity, CEC)은 90 meq/100 g이었다. 에폭시는 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate (Aldrich Chem. Co. ERL-4221®)와 *bis(3,4-epoxycyclohexyl) adipate (Aldrich Chem.* Co. ERL-4299®)를 사용하였고, 경화제로는 KBH-1085® (Kukdo Chem. Ind. Co.)를 사용하였다.

구조분석은 X-ray diffractometry는 XRD (Rigaku Model D/Max-3C), transmission electron microscopy (TEM, Jeol *Model Jem 2010), 그리고 scanning eletron microscopy* (SEM, Jeol Model Jsm 5200)을 이용하였다. 그리고 경화물의 인장 강도 및 인장율 측정을 위해 universal testing machine (UTM, Instron Model 4204)을 이용하였다.

Alkyl triphenylphosphonium bromide를 이용한 Na^+-MMT 양이온 교환. Na^+-MMT (Southern Clay; CEC ; 90 *meq/100 g ; 2 g)* 그리고 부틸 TPP 염 (1.940 g)을 교반기, 환류냉각기 및 시료주입구가 부착되어 있는 500 mL 삼구 둥근바닥 플라스크에서 에탄올 (50 mL)에 용해시켜 3일 동안 반응시킨 후 증류수로 세척하고 진공오븐에서 건조하였다. 그리고 다른 헥사데실 TPP 염도 상기와 같은 방법으로 양이온을 교환하였다.

개질된 점토와 에폭시의 Intercalation 반응. 비이커 (50 mL)에 ERL-4221/ERL-4299 (1/1, 10 g)을 넣고 부틸 TPP-MMT (0.3 g, 3 wt%)을 25 ℃에서 12, 18 그리고 24시간 교반해 주었다. 상기 얻은 화합물에 에폭시경화제인 KBH-1085를 8 g (80 wt%)을 30분간 교반한 후, 테프론 주형틀에 옮긴 후 오븐에서 1차 경화에서는 80 ℃로 2시간, 2차 경화에서는 120 ℃에서 4시간을 가열한 후 복합체를 제조하였다. 헥사데실 TPP-MMT 염의 경우도 상기와 같은 방법으로 제조하였다.

3. 결과 및 토론

고분자/점토 나노복합재료를 합성하는데 유기양이온 교환이 중요한 이유는 단량체나 고분자가 점토 층안으로 들어갈 때 친유기성 환경을 조성하기 때문이다. 또한 치환된 양이온의 특성에 따라 얻어지는 나노복합재료의 물성은 크게 달라진다. Figure 1에 유기화제로서 알킬포스포늄 염을 사용하여 MMT를 개질시킨 결과를 XRD로 측정한 결과를 제시하였다. Na^+-MMT의 층간거리는 12.01 Å 임을 알 수 있으며, 헥사데실 TPP로 치환된 헥사데실 TPP-MMT의 층간거리는 20.43 Å으로 증가하였다. 이것은 MMT에 치환된 포스포늄에 붙어있는 알킬기 길이의

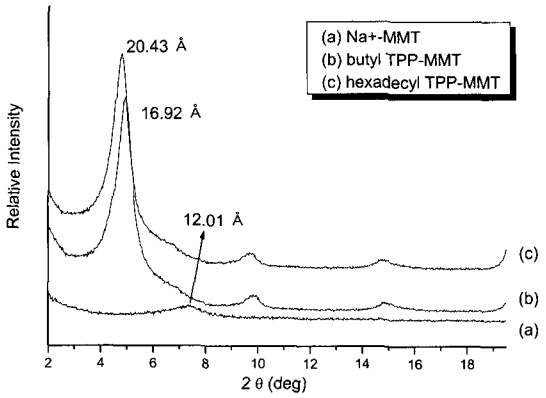

Figure 1. X-ray diffraction patterns of the commercial clay before and after alkylphosphonium treatment. (a) Na^+-MMT, (b) butyl TPP-MMT, and (c) hexadecyl TPP-MMT.

영향에 의한 것으로 보인다. 여러 연구자들에 의해 알킬 암모늄 염으로 MMT를 유기화시킬 경우 알킬기의 사슬 길이가 증가함에 따라 MMT의 층간거리가 증가하는 것으로 보고되었으며,[46] 본 연구 결과를 보면 부피가 큰 TPP 분자도 알킬사슬의 길이의 변화에도 불구하고 MMT의 층간에 삽입이 효과적으로 이루어지는 것으로 보인다. 보통 층간삽입 유기화합물로서 암모늄 염의 경우 트리메틸아민기를 사용하고 있으나 분자량이 큰 TPP는 에폭시수지의 경화 촉진제로서는 장시간 경화시 그 경화 온도에서 승화나 증발 등을 방지하기 위하여 사용되고 있다. 그러나 TPP기가 부피가 크긴하지만 평면 구조를 이루고 있기 때문에 부틸기와 헥사데실기 모두 층간삽입이 효과적으로 진행되어 이루어진 것으로 볼 수 있으며, 삽입 후 층간거리는 대체로 알킬기의 크기와 비례하고 있음을 알 수 있었다.

헥사데실 TPP-MMT에 에폭시의 삽입 반응을 12, 18 그리고 24시간에 걸친 경화시간에 따라 실시한 후, 층간거리의 변화를 XRD로 관찰하였고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 헥사데실 TPP-MMT를 사용시 에폭시의 층간삽입이 진행됨에 따라 층간거리가 멀어짐을 알 수 있었다. 삽입반응 24시간의 XRD 피크에서 층간거리가 62.14 Å인 것으로 보아 에폭시가 층간에 성공적으로 삽입되었음을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 에폭시 화합물은 점도가 낮은 cycloaliphatic epoxy인 ERL-4221과 ERL-4299를 사용하였으며, 층간삽입물이 마침 에폭시-산무수물 시스템의 경화촉진제로 사용되기 때문에 이러한 경화 시스템을 이용하였다. 참고로 가장 일반적인 에폭시 화합물인 bisphenol-A계 에폭시는 점도가 너무 크기 때문에 사용할 수 없었으며 층간삽입이 잘 이루어지지 않았다. 에폭시의 경화제로서는 산 무수물 경화제를 그리고 촉진제로서는 TPP를 사용하였는

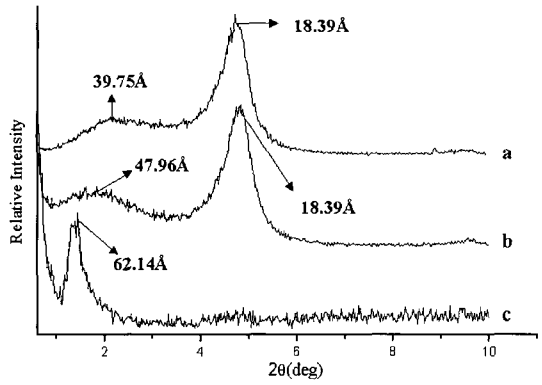

Figure 2. X-ray diffraction patterns of hexadecyl TPP-MMT-epoxy; (a) 12, (b) 18, and (c) 24 hours.

Figure 3. Transmission electron microscopic image (282 k) of nanocomposite obtained from TPP-MMT-epoxy.

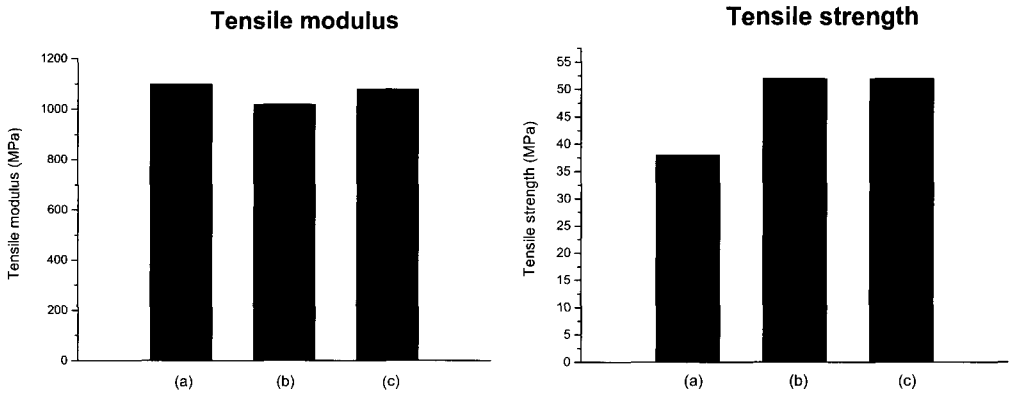

Figure 4. Mechancial properties of epoxy-clay composites (a) without clay, (b) obtained from butyl-clay, and (c) hexadecyl-clay.

데 경화되기 전에 효과적인 층간삽입을 위해서는 에폭시 화합물, 경화제, 그리고 경화 촉진제를 동시에 혼합하여 사용하여야 하나 에폭시 화합물과 산무수물 경화제를 혼합하여 사용할 경우 시간이 지나가면 경화 반응이 진행되어 점도가 증가하여 층간삽입이 곤란하여지기 때문이다. 본 연구에서는 층간삽입 시에는 순수한 에폭시만을 먼저 사용하였기 때문에 효과적인 박리현상은 볼 수 없었던 것이라고 생각된다.

Figure 3의 TEM 사진에서 부틸-TPP MMT로 층간삽입한 점토의 층간사이에 삽입된 구조를 확인할 수 있었으며 그 간격은 평균 62 Å 이상임을 보여주었으며 완전 박리된 형태의 형태구조는 관찰할 수 없었다. 헥사데실-TPP MMT를 층간삽입한 점토의 경우도 비슷한 결과를 보여주었다.

Figure 4에서 보여주는 바와 같이 기계적 성질의 비교에서 점토-에폭시 복합체는 순수한 에폭시보다 인장율은 약간 작은 값을 보여주었는데 이것은 순수한 에폭시 수지보다 취성이 있는 것으로 볼 수 있으나 그 차이는 매우 작았으며 나노복합체가 인장 강도 부분에서 1.3배 이상 증가하는 우수함이 관찰되었다.

결론적으로 에폭시 경화 촉진제로 사용되는 TPP 염을 Na^+-MMT 내에 양이온 교환을 하기 위해 부틸- 그리고 헥사데실-브로마이드를 TPP와 반응하여 합성하였다. XRD를 이용하여 점토내의 Na^+와 알킬-TPP 염 사이에 양이온 교환이 일어났음을 확인하였다. TPP를 에폭시와 혼합시 혼합시간이 24시간 이상이 되면 에폭시가 점토 내에 층간삽입이 됨을 확인하였다. 기계적 성질에서 순수 에폭시보다 나노복합체가 인장강도 부분에 우수함이 관찰되었다.

References

1. Z. Wang, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2200 (1996).
2. T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
3. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 3769 (1998).
4. J. H. Kang, S. G. Lyu, H. K. Choi, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **25**, 414 (2001).
5. S. G. Lyu, D. Y. Park, K. S. Bae, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **25**, 421 (2001).
6. J. H. Kang, S. G. Lyu, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **24**. 571 (2000).
7. K. N. Kim and H. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 374 (2000).
8. G. S. Sur, J. G. Ryu, S. G. Lyu, H. K. Choi, and B. S. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 615 (1999).
9. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
10. X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund, *Antec '99*, 1623 (1999).
11. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31 (1999).
12. P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
13. X. Fu and S. Qutubuddin, *Mater. Lett.*, **42**, 12 (2000).