

알릴 에스터 수지-층상 실리케이트 나노복합재료의 합성과 특성

팽세웅 · 김장엽 · 허완수 · 조길원* · 이상원†
 숭실대학교 환경화학공학과, *포항공대 화학공학과
 (2003년 6월 24일 접수, 2004년 3월 18일 채택)

Synthesis and Characterization of Allyl Ester Resin-Layered Silicate Nanocomposite

Se-Woong Paeng, Jang Yup Kim, Wansoo Huh, Kilwon Cho*, and Sang-Won Lee†

Department of Chemical & Environmental Engineering, Soongsil University,
 1-1, Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-743, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology,
 San31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-784, Korea

†e-mail : wshuh@saint.soongsil.ac.kr

(Received June 24, 2003; accepted March 18, 2004)

초록 : 고분자-점토 나노복합체는 적은 양의 점토 함유만으로도 물리적, 기계적 특성 등의 물성 증대 효과를 기대할 수 있다. 고분자-점토 나노복합체의 일반적인 제조방법으로는 층간 삽입법과 직접 중합법으로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 디알릴테레프탈레이트와 1,3-부탄디올을 단량체로 하여 알릴 에스터 예비 중합체를 합성하고, 점토를 이용하여 층간 삽입법과 직접 중합법으로 나노복합체를 제조하여 점토의 함량, 경화조건, 점토의 혼합 방법에 따른 특성을 분석하였다. 실리케이트 층간 거리는, 30B-점토를 이용하여 직접 중합법으로 제조하였을 때, 40 Å 이상으로 가장 넓게 나타났다. 이는 유기화제의 작용기 (-OH)와 단량체가 실리케이트의 층 사이에서 에스터 교환 반응을 일으켜, 층간 거리가 증가하였기 때문이다. 또한 기계적 특성과 열적 특성 확인으로 점토의 분산 정도가 복합체의 물성 향상의 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : Polymer-clay nanocomposite containing the low amounts of clay shows improved physical, mechanical properties. In this study, allyl ester prepolymer was synthesised by reactions of the diallyl terephthalate monomers and the 1,3-butanediol monomers. Nanocomposites of allyl ester prepolymer and the two kinds of the organically layered silicate were prepared by using the intercalation method as well as the in-situ polymerization method using. By varying the amount of clay content, curing conditions, and feeding conditions, the nanocomposite was studied using X-ray diffraction. From XRD results, allyl ester-Cloisite 30 B nanocomposite made by the in-situ polymerization method shows better exfoliation behavior compared with the intercalation method. It can be said that the transesterification reaction between functional groups (-OH) of intercalant and monomers results in the increased gallery distance. Also mechanical and thermal properties indicate that the dispersity of clay is an important factor for improving physical properties of the nanocomposite.

Keywords : nanocomposite, allyl ester resin, in-situ polymerization, exfoliation, intercalation.

1. 서론

복합재료는 두 가지 이상의 물질을 가진 재료로 원래의 각 성분의 물질보다 우수한 성질을 가진다. 이러한 복합재료는 연속상 (matrix)과 불연속상 (filler)으로 구별되어진다.¹ 고분자 매트릭스에 유리 섬유나 수직 내지 수

백 마이크로미터 크기의 무기충진제를 혼합하여 사용되는 고분자 복합재료는 비교적 낮은 기계적 물성과 내열성 등의 한계를 갖는 플라스틱을 대신하여 범용 소재 및 산업용 소재로 널리 사용되어지고 있다. 이러한 고분자 복합재료는 유리 섬유나 무기 충진제가 거대상 (macrophase)으로 분산되어 있어서 충분한 물성을 얻기 위

해서는 30~50 wt% 정도의 많은 양의 충전제를 사용하여야 하며 인장강도 저하 등의 단점을 지니고 있다.^{2,3} 최근의 보고에 의하면, 나노미터 크기와 층상구조를 이루는 점토 (clay)를 고분자 매트릭스에 분산시켜 나노 스케일의 판상 형태로 박리 (exfoliation)하여 제조하는 나노복합재의 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,6}

점토는 약 1 nm 두께의 음전하를 갖는 판상들이 Van der Waals 인력으로 약 1 nm 정도의 간격으로 쌓여있으며, 층간에는 Na⁺와 같은 양이온이 존재하는 점토 광물이다. 이러한 점토의 층상들을 효과적으로 박리시킬 수 있다면 점토의 고유성질인 200~2000 정도의 높은 종횡비 (aspect ratio)를 활용해 적은 양을 충전하고도 그 이상의 물성 보강효과를 얻을 수 있다.^{4,7} 고분자-점토 나노복합재의 점토로 널리 사용되는 Na⁺-몬모릴로나이트 (MMT)는 물에 의한 팽윤성이 좋고 양이온 교환 능력 (CEC : cation exchange capacity)이 뛰어나다.⁷ 그 구조는 silica tetrahedral sheet에서 Si⁴⁺대신에 원자가가 낮은 Al³⁺가 치환되고, alumina octahedral sheet에서 Al³⁺대신에 원자가가 낮은 Fe²⁺, Mg²⁺ 이온이 치환되어 구조가 전체적으로 음전하를 띄게 되어 양이온이 흡착되게 된다.⁷ 몬모릴로나이트는 약 1 nm 이하의 층간 거리와 친수성 구조를 가지고 있어서 고분자 사슬의 층간 침투가 어렵기 때문에 양이온 성격의 머리 부분과 친유성의 꼬리 부분으로 이루어진 유기화제를 이용하여 층 사이를 친유성으로 개질하고 층간 거리를 증대시켜 고분자 사슬의 삽입을 용이하게 한다.^{5,9,10} 그리고 점토의 분산상태가 삽입상태 (intercalation)와 박리 형태일 때, 표면적이 커져서 좋은 물성 향상을 기대할 수 있다. 고분자-점토 나노복합재의 일반적인 제조 방법으로는 점토에 고분자 사슬을 삽입시키는 층간 삽입법 (intercalation method)과 단량체를 점토와 혼합한 후 중합하는 직접 중합법 (*in-situ* polymerization)의 두 가지로 크게 나눌 수 있다.¹¹ 층간 삽입법은 공정이 간편하나 분자량이 높은 고분자 사슬을 층간 삽입시키기가 어려운 단점이 있으며, 직접 중합법은 상대적으로 저분자량인 단량체를 층간 삽입시키므로 비교적 쉽게 박리가 일어나지만, 사용 가능한 단량체가 한정되어 있고, 제조 공정이 복잡한 단점이 있다.¹² 이러한 방법으로 제조된 고분자-점토 나노복합재의 특징은 3~10 wt%의 점토 함유만으로도 투명성 및 충격강도의 저하 없이 강도나 탄성 계수 등의 기계적 물성의 증가, 열변형 온도 및 난연성 등의 열적 특성 향상 및 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 장벽 성질 등의 물성 증대 효과를 기대할 수 있다.^{12,13}

알릴 에스터 수지는 에스터 교환 반응에 의해 합성된 예비 중합체에 라디칼 개시제를 사용하여 경화시켜 제조하며 기계적 특성, 내후성, 내화학성, 내열성, 내부식성,

광학특성 등이 우수한 것으로 알려져 있다.^{14,15} 이러한 알릴 에스터 수지는 광학재료나 건축재, 인조 대리석, 전선판 등으로 응용되고 있다.^{14,15}

본 연구에서는 디알릴 테레프탈레이트 (diallyl terephthalate)와 1,3-부탄디올 (1,3-butane diol)을 단량체로 하여 알릴 에스터 예비 중합체를 합성하였으며, 알릴 에스터 수지를 고분자 매트릭스로 하여 유기화 처리된 점토를 분산시켜 층간 삽입법과 직접 중합법의 방법으로 고분자-점토 나노복합재를 제조하였다. 또한 점토의 종류와 함량, 분산 조건, 경화 조건을 달리하여 점토의 분산 정도를 확인하였으며, 제조된 나노복합재의 기계적, 열적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험

시료. 본 실험에서 예비 중합체 합성에 사용된 디알릴계 단량체는 DAISO사의 디알릴 테레프탈레이트로 무색 투명한 저점도의 액체이다. 디올 (diol)은 Junsei Chemical Co., Ltd.의 1,3-부탄디올을 사용하였다. 알릴 에스터 예비 중합체를 합성하기 위한 촉매로는 TCI사의 백색, 분말 형태인 모노부틸틴 옥사이드 (monobutyltin oxide)를 사용하였고, 경화를 위한 개시제로 Aldrich Chemical사의 디큐밀 퍼옥사이드 (dicumyl peroxide)를 사용하였다. 점토는 Southern Clay사의 유기화 처리된 점토를 사용하였다. 양이온 교환능력 이 유사하고 유기화제의 종류를 달리하여 개질한 Cloisite 25A, 30B 점토 (이하 25A, 30B)를 선택하였다. 25A는 탄소 18개의 사슬을 1개 가지고 있고, 30B는 -OH기를 포함하고 있다는 특성을 가지고 있다. 모든 시료는 진공 오븐에서 70 °C에서 12시간 이상 건조 후 사용하였다.

알릴 에스터 예비 중합체 합성. 증류 장치를 구비한 1000 mL의 4구 분리 반응조에 디알릴 단량체인 디알릴 테레프탈레이트와 디올인 1,3-부탄디올을 1 : 1.7의 몰 비율로 넣고 촉매 모노부틸틴 옥사이드 1000 ppm을 넣어 합성하였다. 반응 조건은 상온, 상압 상태에서 질소 기류 하에 시간당 20 °C의 승온속도로 190 °C까지 반응기를 가열하였고 190 °C에서 알릴 알코올의 유출량이 감소하여 더 이상 유출되지 않으면 반응기내를 감압하여 미유출된 알릴 알코올과 미반응 단량체를 제거한 후 반응을 완결하였다. 합성된 예비 중합체는 상온으로 냉각하여 점성의 액상으로 회수하였다. 반응이 진행되는 동안 반응물들이 공기와 접촉되지 않도록 하고, 과열되어 1,3-부탄디올이 유출되지 않도록 주의하였다.

층간 삽입법에 의한 제조. 합성한 알릴 에스터 예비 중합체에 30B, 25A의 두 가지 점토 1, 3, 5 phr를 각각 가

하고 교반기로 1시간 이상 교반하여 혼합하였다. 혼합 후 발생한 기포는 진공오븐에서 70 °C로 가열하여 제거하였다. 기포를 제거한 시료에 디큐밀 퍼옥사이드 2 phr를 가하고 130 °C에서 18시간 동안 경화시켰다.

직접 중합법에 의한 제조. 알릴 에스터 예비 중합체를 합성하기 위한 장치에 단량체인 디알릴 테레프탈레이트와 1,3-부탄디올을 1 : 1.7의 몰 비율로 가입하고 30B, 25A의 두 가지 점토를 1, 3, 5 phr의 양을 각각 가한 후, 교반기와 초음파 혼합기 (750 Watt model)를 이용한 두 가지 방법으로 교반하여 혼합하였다. 즉, 기계적 교반 외에 초음파 혼합을 통해 점토의 층상에 단량체가 삽입될 수 있는 조건을 다르게 하였다. 혼합이 끝난 후, 촉매 모노부틸틴 옥사이드 1000 ppm을 가하고 알릴 에스터 예비 중합체를 합성하였다. 합성된 예비 중합체는 경화 조건을 달리하여 경화하였는데, 기포를 제거한 시료에 모노부틸틴 옥사이드 2 phr를 가하고 1 단계로 130 °C에서 18시간 동안 경화하였고, 2 단계로 90 °C에서 10시간 경화 후, 140 °C에서 12시간 경화시켰다.

분석. 디알릴 테레프탈레이트와 1,3-부탄디올을 중합하여 얻은 알릴 에스터 예비 중합체의 점도를 측정하기 위해서 Brookfield 점도계 (DV-II+ Model)을 사용하였다. 시료는 0.5 mL를 정확히 취하여 상온, 상압 하에서 측정하였다. 스피нду는 저점도일 경우 CP-52, 고점도일 경우 CP-40을 사용하였고, 5회 측정한 결과치를 평균하여 나타내었다. 합성된 알릴 에스터 예비 중합체의 합성여부 및 분자구조를 확인하기 위하여 BIO-RAD사의 FTS-3000 분광계를 사용하여 FT-IR 분석을 하였다. 시료는 예비 중합체의 경우 점성이 있는 액체이기 때문에 KBr 펠렛을 제작하여 예비 중합체를 얇게 코팅하여 측정하였다. 분해능은 4 cm⁻¹, 스캔은 32회로 하였다. 점토의 종류와 제조 조건을 달리하여 제조한 나노복합재에서 점토의 실리케이트 층간 거리인 d-spacing의 변화를 측정하기 위하여 X-ray 회절 분석을 수행하였다. Mac Science사의 MXP18 (source : Cu K- α , $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$)를 사용하여 가속 전압 40 kV, 100 mA의 조건 하에서 분당 0.5°의 주사 속도로 1.8~10°까지 측정하였다. 기계적 물성인 탄성률, 항복 강도, 압축 탄성률, 압축 강도는 Hounsfield사의 H10k-S UTM (Universal Testing Machine)을 이용하여 측정하였고 실험은 상온에서 진행하였다. 실험은 탄성률과 항복 강도는 ASTM D638, 압축 탄성률과 압축 강도는 ASTM D695에 따라서 실행하였다. Cross-head speed는 각각 1 mm/min, 0.5 mm/min 이었고, 5 kN의 load-cell을 사용하여 진행하였다. 실험은 시편 당 7회를 측정하여 최대치와 최소치를 제외한 나머지 5회를 평균하여 나타내었다. Teclock사의 GS-710 쇼어 경도계 (Shore hardness tester)를 이용

하여 쇼어 경도 D type으로 실험하였다. 쇼어 경도는 시험재료의 시험면 위에 추를 일정한 높이로부터 낙하시킨 후 추가 다시 튀어 오른 높이에 비례하는 수치로 경도를 측정하는 방법으로, 실험은 추가 떨어지고 10초가 지난 다음 측정하였다. 상온에서 실험을 진행하였고, 시료는 두께 3.5 mm, 가로 세로 각각 19 mm, 14 mm의 크기로 하였고, 한 시료 당 5군데를 정하여 5회 측정하여 평균치를 나타내었다.

시료의 열적 특성 중 유리 전이 온도를 고찰하기 위해서 Mettler Toledo사의 TMA 840을 이용하여 측정하였다. 실험은 ball point probe를 사용하여 dynamic load TMA (DLTMA)의 방법으로 측정하였다. 부하 (load)는 0.05~1 N으로 하였고, 온도범위는 35 °C에서 2분간 안정화시킨 후, 35~250 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 진행하였다. 시료는 두께 3 mm, 가로 세로 각각 9, 6 mm의 크기로 제작하였다. 시료의 열안정성을 고찰하기 위해 Mettler Toledo사의 TG50 model TGA를 사용하여 질소 분위기 하에서 실험하였다. 시료는 10 mg 내외로 하였으며, 30~600 °C의 온도구간에서 10 °C/min의 가열 속도로 시료의 온도에 따른 중량 감소율을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

디알릴 테레프탈레이트와 1,3-부탄디올을 1:1.7의 몰 비율로 하여 촉매 모노부틸틴 옥사이드 1000 ppm을 가한 반응기를 승온하면 디알릴 단량체와 디올의 에스터 교환반응이 진행됨에 따라 알릴 알코올이 생성된다. 생성된 알릴 알코올은 끓는점 (130 °C)보다 다소 높은 140 °C에서부터 분리 컬럼을 거쳐 유출되기 시작했다. 190 °C까지 승온시킨 후 반응 말기에 이르러 더 이상 알릴 알코올의 유출이 없으면 반응기를 상온으로 냉각하고 알릴 에스터 예비 중합체를 회수하였다. 회수한 예비 중합체의 점도를 Brookfield 점도계로 측정된 결과, 디알릴 테레프탈레이트는 13.7 cP, 예비 중합체는 약 1300 cP로 측정되었다. 이것은 디알릴 테레프탈레이트와 1,3-부탄디올이 반응이 진행됨에 따라 부반응으로 생성된 알릴 알코올이 배출되고, 알릴 에스터 예비 중합체가 중합되었음을 알 수 있다.

FT-IR을 통하여 합성한 알릴 에스터 예비 중합체의 특성 피크를 Figure 1에 나타내었다. (A)는 1,3-부탄디올의 C-H 특성 피크 (2850~3000 cm⁻¹)를, (B)는 1,4 위치의 방향족 고리의 특성 피크 (1100~1300 cm⁻¹)를 확인할 수 있다.

알릴 에스터 수지-점토 나노복합재의 제조. 제조된 시편들의 구조적 특성을 XRD 실험을 통하여 고분자가

실리케이트 층간으로 삽입된 정도를 나타내었다. 점토의 층간 거리 (d_{001})는 Bragg식 ($d = n \lambda / 2 \sin \theta$)에 의해 구할 수 있다. 여기서 λ 는 X-선의 파장으로 1.54056 Å이고, θ 는 X-선과 결정면이 이루는 각이며, n 은 임의의 정수로 1을 사용한다. 먼저 실험에 사용된 점토의 구조적 특성을 살펴보면 Figure 2에서 보는 바와 같이 Na^+ -MMT는 $2\theta = 7.5^\circ$ (~ 11 Å)에서 특성 피크를 나타내는 반면 이를 유기화 처리한 25A, 30B는 각각 $2\theta = 4.2^\circ$ (~ 20.6 Å), 5.1° (~ 16.9 Å)에서 그 특성 피크를 확인할 수 있었다. 따라서 점토의 종류와 복합재 제조 방법을 층간삽입법과 직접 중합법으로 각각 달리하여 알릴 에스터-점토 나노복합재를 제조하였을 경우 서로 다른 특성을 나타내는 것으로 관찰되었다.

Figure 3은 알릴 에스터-25A를 층간 삽입법과 직접 중합법에 따라 제조한 시편의 XRD 측정결과이다. (a)는 고분자 사슬을 점토의 층간에 직접 삽입시켜 제조하는 층간 삽입법으로 제조한 경우이며 약 $2\theta = 4.2^\circ$ 에서 보이는 25A의 특성 피크가 사라지고 약 $2\theta = 2.6^\circ$ 와 5.4° 의 두 개의

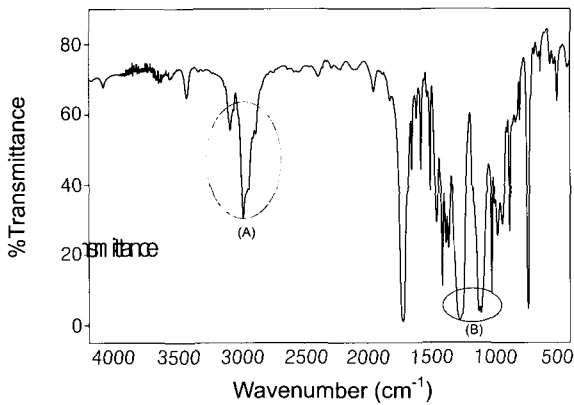


Figure 1. FT-IR transmission spectra for allyl ester prepolymer.

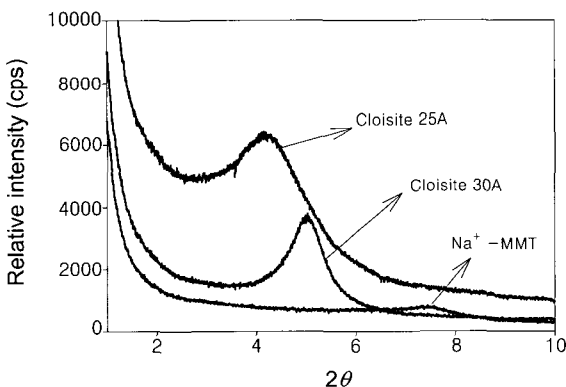


Figure 2. X-ray diffraction patterns of Na^+ -MMT, 25A and 30B.

피크를 볼 수 있다. 이것은 실리케이트 층간에 고분자 사슬이 삽입되면서 d-spacing의 증가를 보이는 부분과 그렇지 못한 부분이 생기면서 불균일하게 층간 거리가 증가함을 알 수 있다. (b)는 단량체를 실리케이트의 층간에 직접 삽입시켜 중합을 시켜 제조하는 직접 중합법으로 제조한 경우이며, 2θ 값이 약 3.2° 에서 특성 피크를 볼 수 있다. 점토의 실리케이트가 완전 박리된 형태는 아니지만 전체적으로 고르게 d-spacing이 증가했음을 알 수 있다.

한편, 30B의 경우는 Figure 4에 나타내었다. (a)는 층간 삽입법으로 제조한 시편인데 2θ 값이 약 5.2° 에서 보이는 30B의 특성 피크가 사라지고 2.3° 와 5.2° 에서 나타남을 알 수 있다. 25A와 마찬가지로 층간 삽입법으로 제조한 경우는 실리케이트 층간에 고분자 사슬이 삽입되면서 d-spacing의 증가를 보이는 부분과 그렇지 못한 부분이 생기면서 불균일하게 층간 거리가 증가함을 알 수

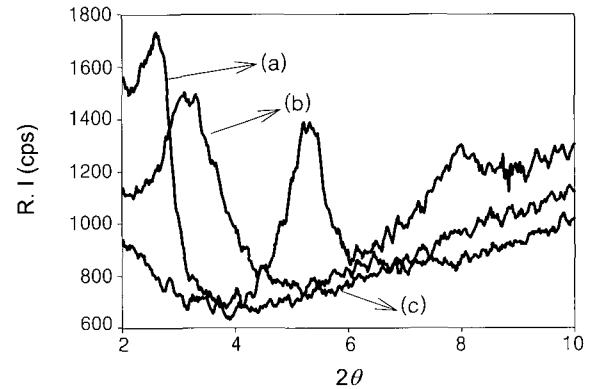


Figure 3. X-ray Diffraction patterns of 25A-AE from synthetic method. (a) 25A-AE(intercalation method), (b) 25A-AE(*in-situ* polymerization), and (c) allyl ester resin.

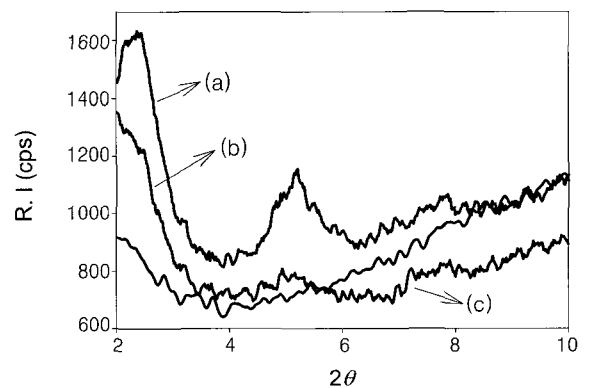


Figure 4. X-ray diffraction patterns of 30B-AE from synthetic method. (a) 30B-AE(intercalation method), (b) 30B-AE(*in-situ* polymerization), and (c) allyl ester resin.

있다. 반면에 (b)는 직접 중합법으로 제조한 시편을 측정 한 그림인데 2θ 값이 2° 이상에서 피크를 볼 수 없음을 알 수 있다. 이것은 실리케이트의 층간 거리인 d-spacing이 40 \AA 이상 증가했음을 알 수 있다. 따라서 알릴 에스터-점토 나노복합재 제조방법 중 단량체를 삽입시킨 후 중합하여 제조하는 직접 중합법으로 제조하였을 때가 점토의 분산 정도가 좋았음을 알 수 있었다.

점토는 25A보다 30B를 사용했을 때 실리케이트의 층간거리가 더 증가함을 알 수 있었는데, 이는 30B에 사용된 유기화제의 작용기 (-OH)가 알릴 에스터와 반응하여 층간거리가 증가하였으므로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 직접 중합법으로 제조한 알릴 에스터-30B 예비 중합체를 Soxhlet 추출 장치 (용매: 콜로로폼)를 사용하여 함유된 점토를 분리하였다. Figure 5는 30B, 분리한 점토, 알릴 에스터 수지의 FT-IR 측정 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 알릴 에스터 수지 (c)의 $1720 \text{ (C=O stretching)}$, $1276 \text{ (aromatic ring stretching)}$ 와 $730 \text{ (out-of plane C-H bending)}$ 의 특성 피크를 추출한 점토 (b)의 스펙트럼에서 볼 수 있다. 이는 점토의 층간에서 에스터 교환반응이 일어나면서 실리케이트의 층과 층 사이의 거리가 증가했음을 알 수 있다.

Figure 6은 점토의 실리케이트 층간에서의 에스터 교환반응을 나타낸 그림이다. 알릴 에스터 수지는 일반적인 열경화성 수지보다 경화반응 속도가 느리며 열안정성과 저장안정성이 좋은 것으로 알려져 있다. 일반적인 경화제로는 유기산화물을 들 수 있으며, 본 실험에서는 디큐밀 퍼옥사이드를 사용하였다. 점토의 실리케이트 층간에 고분자 사슬이 침투하는데 있어 경화 반응 속도의 영향

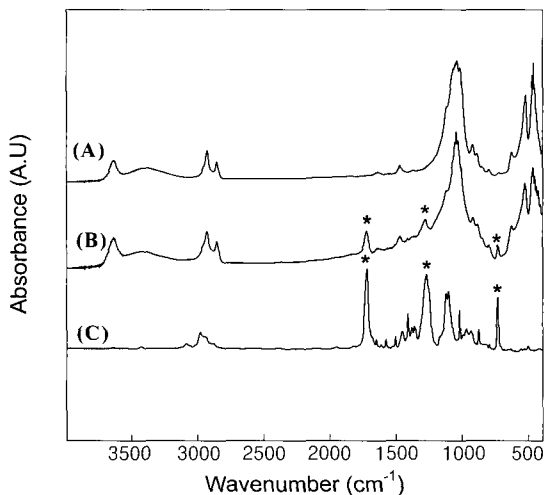


Figure 5. FT-IR transmission spectra. (a) 30B, (b) extracted clay, and (c) allyl ester resin.

을 알아보기 위해 경화 조건을 90°C 에서 10시간 경화 후, 140°C 에서 12시간 후경화시키는 2 step으로 하여 시편을 제조하였다. Figure 7은 2 단계로 경화하여 제조한 시편의 XRD 스펙트럼이다. Figure 3과 비교하였을 때 d-spacing이 더 많이 증가하였음을 알 수 있다.

이는 경화 속도가 빠르면 상대적으로 젤화점 (gelation)의 도달이 빠르기 때문에 점토의 층 사이에 고분자 사슬의 침투가 어렵다는 것을 알 수 있다. 이는 Figure 8의 스펙트럼에서도 볼 수 있다. 특히 직접 중합법 (b)으로 제

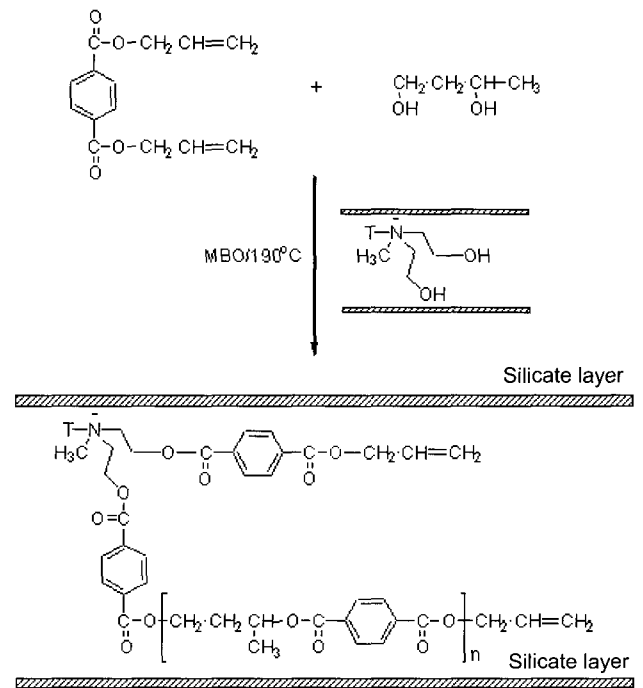


Figure 6. The transesterification reaction scheme in the galleries of layered silicate.

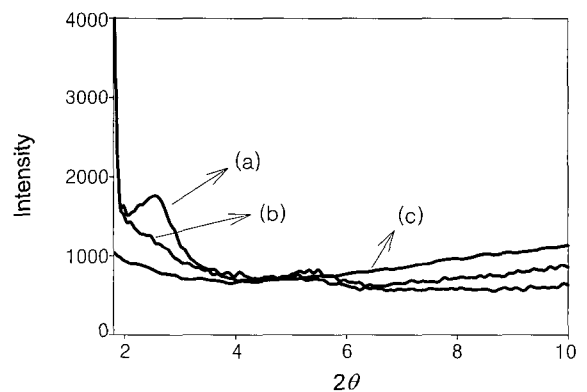


Figure 7. X-ray diffraction patterns of 25A-AE for curing conditions. (a) 25A-AE (intercalation method), (b) 25A-AE (*in-situ* polymerization), and (c) allyl ester resin.

조한 복합재는 $2\theta=1.8^\circ$ 이상에서 피크가 나타나지 않음으로서, 박리형태의 나노복합재의 제조가 이루어졌음을 의미한다.

X-ray 회절실험 결과에서 층간 삽입법으로 제조한 시료보다 직접 중합법으로 제조한 시료의 점토 층간 거리가 더 높았기 때문에 직접 중합법으로 제조한 시료로 실험을 진행하였고, 또한 기계적 혼합과 초음파 혼합법을 사용하여 단량체와 점토를 혼합, 제조한 시료를 실험하여 비교하였다. 그리고 모든 시료의 점토의 함량은 3 phr로 하여 제조하였다.

Table 1과 2에서 알릴 에스터 수지-점토 나노복합재가 알릴 에스터 수지보다 상대적으로 항복 응력과 탄성률이 증가했음을 알 수 있다. 점토는 30B가 25A를 사용했을

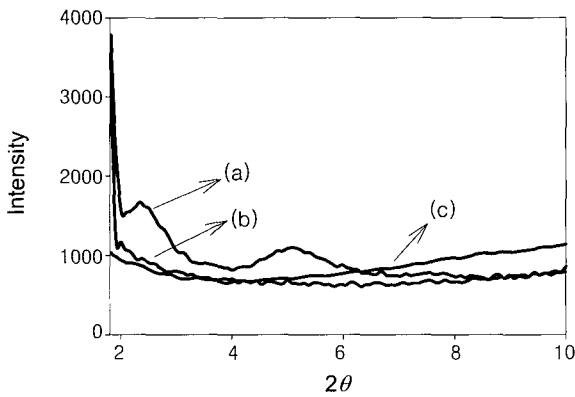


Figure 8. X-ray diffraction patterns of 30B-AE for curing conditions. (a) 30B-AE (intercalation method), (b) 30B-AE(*in-situ* polymerization), and (c) allyl ester resin.

Table 1. The Relative Yield Strength of Allyl Ester Resin-Clay Nanocomposites

sample	yield strength (MPa)	relative yield strength (%)
AE resin	8.14	100
25A-AE	9.17	127
30B-AE	11.40	140
25A-AE-S	8.67	107
30B-AE-S	11.49	141

Table 2. The Relative Modulus of Allyl Ester Resin-Clay Nanocomposite

sample	modulus (MPa)	relative modulus (%)
allyl ester resin	109.4	100
25A-AE	163.0	149
30B-AE	162.8	149
25A-AE-S	143.7	131
30B-AE-S	174.0	159

때보다 증가율이 더 높았다. 그리고 초음파 혼합기를 사용하여 제조한 시료 (-AE-S)는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 항복 응력과 탄성률의 변화는 XRD 분석결과와 거의 일치하는 경향을 보이는데 이는 유기화 처리한 점토의 분산 정도가 복합재의 기계적 물성에 중요한 인자 인 것으로 판단할 수 있다. Table 3과 4는 알릴 에스터 수지와 알릴 에스터 수지-점토 나노복합재의 상대적인 압축강도, 압축 탄성률의 변화를 나타낸다. 압축 강도는 30B로 제조한 시료의 경우 약 38%가 증가했음을 알 수 있다. 대체적으로 인장특성과 거의 비슷한 증가율을 보이는데, 이는 압축 특성 또한 점토 분산 정도의 영향을 받는 것을 알 수 있다.

Table 5에서 볼 수 있듯이 표면 경도 또한, 알릴 에스터 수지-점토 나노복합재와 30B를 사용하여 제조한 시료가 증가율이 높음을 알 수 있다. 하지만 쇼어 경도의 오차 범위 내에서의 증가율을 보이므로 큰 의미가 없음을 확인하였다.

TMA를 이용하여 알릴 에스터 수지와 알릴 에스터-점토 나노복합재의 유리 전이 온도를 구하였다. 실험은 온

Table 3. The Relative Compressive Strength of Allyl Ester Resin-Clay Nanocomposites

sample	compressive strength(MPa)	relative compressive strength (%)
allyl ester resin	97.9	100
25A-AE	107.6	110
30B-AE	110.4	128
25A-AE-S	111.1	135
30B-AE-S	111.4	138

Table 4. The Relative Compressive Modulus of Allyl Ester Resin-Clay Nanocomposite

sample	compressive modulus (MPa)	relative compressive modulus (%)
allyl ester resin	1173.0	100
25A-AE	1216.7	104
30B-AE	1224.8	105
25A-AE-S	1218.5	104
30B-AE-S	1248.5	106

Table 5. The Showa Hardness of Allyl Ester Resin-Clay Nanocomposite

sample	Showa hardness (HS)
allyl ester resin	80.98
30B-AE	82.48
30B-AE-S	82.29
25A-AE	81.22
25A-AE-S	81.37

도가 증가함에 따라 시료에 가해지는 최대 부하와 최소 부하의 차이에 따른 팽창률의 변화를 이용하여 측정하는 dynamic load TMA (DLTMA)의 방법으로 실험하였다. Table 6은 각 시료의 유리 전이 온도를 나타낸 표이다. 점토가 함유 (3 phr)된 복합재가 알릴 에스터 수지보다 전체적으로 유리 전이 온도가 증가하였음을 알 수 있다. 또한 제조 방법과 점토의 종류에 따른 변화는 기계적 특성과 같은 결과를 나타냈는데 이것은 XRD 분석을 통해 나타난 점토의 분산 정도와 관계가 있는 것으로 보여진다. 제조 방법은 직접 중합법으로 제조한 시료가 층간 삽입법으로 제조한 시료보다 다소 증가율이 높음을 확인하였고, 점토혼합 조건에 따른 변화는 크지 않음을 확인하였다.

열분해에 의한 중량 감소를 측정하기 위하여 TGA 실험을 하였으며 고순도의 질소기류 하에서 실험을 수행하였다. Table 7은 복합재 제조 방법과 점토의 종류에 따른 5% 중량 감소 온도 (T_d)를 나타낸 표이다. 시료는 약 350 °C 부근에서 급격하게 중량 감소가 일어났으며 직접 중합법으로 제조한 시료는 알릴 에스터 수지보다 상대적으로 높은 열안정성을 보인다. 그러나 층간 삽입법으로 제조한 복합재는 T_d 가 알릴 에스터 수지보다 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 점토가 고분자 매트릭스에 고르게 분산되지 못하면 불순물로 작용할 수 있는 것으로 생각되어진다. Table 8은 점토의 함량을 각각 1, 3, 5 phr로 달리하여 제조한 시료의 T_d 를 나타낸 표이다. 이 결과를 통해 점토의 첨가량과 열 안정성이 비례하지 않

Table 6. The Glass Temperatures of Allyl Ester Resin-Clay Nanocomposites

sample	T_g (°C)
allyl ester resin	90.6
25A-AE	114.5
30B-AE	115.7
25A-AE-S	115.8
30B-AE-S	121.6
25A-AE(inter)	108.4
30B-AE(inter)	111.0

Table 7. The 5% Weight Loss Temperature of Allyl Ester Resin-Clay Nanocomposites

sample	5% weight loss temperatures (°C)
allyl ester resin	382.2
25A-AE	391.3
30B-AE	403.8
25A-AE(inter)	370.4
30B-AE(inter)	373.5

Table 8. The 5% Weight Loss Temperature of Allyl Ester Resin-Clay Nanocomposites with Different Contents of Clays

sample	5% weight loss temperatures (°C)
allyl ester resin	382.2
30B-1phr-AE	398.4
30B-3phr-AE	391.3
30B-5phr-AE	390.9

음을 알 수 있다. 또한 점토의 첨가량이 1 phr인 시료가 5% T_d 가 가장 높게 나타났다.

4. 결론

디알릴 테레프탈레이트와 1,3-부탄디올을 단량체로 하여 알릴 에스터 수지를 합성하고 유기화 처리된 점토를 알릴 에스터 수지에 분산시켜 알릴 에스터 수지-점토 나노복합재를 제조하였다. 또한 알릴 에스터 수지-점토 나노복합재의 제조 방법과 점토의 종류, 경화 조건, 점토 혼합 방법에 따른 인자가 나노복합재의 특성에 미치는 영향을 비교 분석하였다. 점도 측정과 FT-IR 분석결과로부터 알릴 에스터 예비 중합체가 합성되었음을 확인하였다. 층간 삽입법, 직접 중합법의 제조방법과 유기화 처리된 Cloisite 25A, Cloisite 30B의 점토를 사용하여 알릴 에스터 수지-점토 나노복합재를 제조하고 점토의 실리케이트 분산정도를 XRD 분석을 통해 고찰하였다. 제조방법은 직접 중합법으로 제조한 복합재가 점토의 층간 거리인 d-spacing이 더 높은 증가율을 보였는데 이는 상대적으로 사슬의 길이가 작은 단량체를 점토의 층간에 삽입한 후 중합하여 제조하는 것이 층간 거리를 더 증가시킬 수 있는 것으로 판단되어진다. 점토는 Cloisite 30B를 사용했을 때 층간 거리가 더 증가했음을 알 수 있었는데, Cloisite 30B에 사용된 유기화제의 작용기 (-OH)가 점토의 층간에서 반응에 참여함으로써 실리케이트의 층간 거리를 더 증가시킬 수 있는 것으로 판단되어진다. 시료의 기계적 특성은 XRD의 분석 결과와 거의 일치하는 경향을 보이며 제조한 복합재의 항복 응력, 탄성률, 압축 강도, 압축 탄성률, 표면 경도의 증가를 확인할 수 있었다. TMA 실험을 통해 유리 전이 온도를 분석하였는데 점토의 분산 정도에 따라 유리 전이 온도 역시 증가함을 알 수 있었다. 열안정성은 TGA 실험을 통해 분석하였고 직접 중합법, 층간 삽입법의 순서와 Cloisite 30B, Cloisite 25A의 순서의 증가율을 나타냈다. 또한 TGA 실험을 통하여 복합재의 점토 첨가량이 1 phr일 때가 T_d 가 가장 높았음을 확인하였다.

위 결과를 통해서 알릴 에스터-점토 나노복합재의 제조방법과 제조 조건, 유기화 처리된 점토의 유기화제의 종류에 따라 점토의 층간 거리의 증가율이 달라지고 그에 따라 알릴 에스터 수지-점토 나노복합재의 기계적, 열적 특성 향상에 미치는 영향을 고찰하였다.

감사의 글 : 본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

1. T. J.C Seferis, An Overview in Composite Systems From Natural and Synthetic Polymers, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1986.
2. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
3. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
4. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
5. P. B Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
6. S. G. Lyu, D. Y. Park, Y. S. Kim, Y. C. Lee, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **26**, 375 (2002).
7. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 1820 (1998).
8. B. K. G. Theng, Formation and Properties of Clay-Complexes, Elsevier Scientific, New York, p 3 (1979).
9. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
10. M. B. Ko and J. Kim, *Polymer Science and Technology*, **10**, 451 (1999).
11. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
12. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 2144 (1995).
13. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
14. C. E. Shildknecht, Allyl Compound and their Polymers, John Wiley & Sons, New York, Chapter 11 and 12 (1973).
15. T. Whelan and J. Goff, Molding of Thermosetting Plastics, Van Nostrand Reinhold, New York, p 26 (1990).