

나노클레이의 합성 및 나노복합재료의 응용

정순용* · 정은일

한국화학연구원 응용화학연구부

Synthesis of Nano-Clay and The Application for Nanocomposite

Soon-Yong Jeong* and Eun-Il Jeong

Applied Chemistry & Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

Yusung P.O. Box 107, Taejeon, 305-600, Korea

(Received March 8, 2005; Accepted April 6, 2005)

Abstract Layered silicate was synthesized at hydrothermal condition from silica adding to various materials. Nano-clay was synthesized by intercalation of various amine compounds into synthetic layered silicate. The products were analysed by XRD, SEM, and FT-IR in order to examine the condition of synthesis and intercalation. From the results, it was confirmed that kaolinite was synthesized from precipitated silica and gibbsite at 220°C during 10 days, and hectorite was synthesized from silica sol at 100°C during 48 h. Na-Magadiite was synthesized from silica gel at 150°C during 72 h, and Na-kenyaite was synthesized from silica gel at 160°C during 84 h. Nano-clay was prepared using synthetic layered silicate intercalated with various amine compounds. Kenyaite was easily intercalated by various organic compounds, and has the highest basal-spacing value among other layered silicates. Basal-spacing was changed according to the length of alkyl chain of amine compounds. Polymer can be easily intercalated by dispersion with large space of interlayer. Finally, epoxy/nano-clay nanocomposite can be easily prepared.

Keywords : Nano-clay, Intercalation, Layered silicate, Nanocomposite

1. 서 론

나노클레이는 새로운 기능성 물질로써의 나노복합재의 물성을 획기적으로 증가시킬 수 있어 최근 가장 주목받고 있는 소재이다. 이러한 나노복합재에는 유/무기 물질을 삽입하여 여러 가지 형태로 변형이 쉬운 층상구조를 가진 점토광물을 주로 이용하였다. 나노클레이 분산 유/무기 나노복합재는 실리케이트 층상구조를 가진 점토광물을 나노사이즈로 박리(exfoliation)시켜 고분자수지에 분산시킴으로써 우수한 물성을 가진 신소재를 얻는데 목적이 있다. 이러한 나노복합재는 범용성 고분자에 비해 내충격성, 인성 및 투명성의 손상 없이 강도를 현저하게 증가시킬 수 있으며, 가스 및 액체의 투과 억제 능력, 고온

안정성, 내마모성 등을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾

나노복합재료로 이용되는 나노클레이 연구에서 집중적으로 연구가 되고 있는 층상화합물은 스멕타이트(smectite)계 광물인 몬모릴로나이트(montmorillonite)이다. 몬모릴로나이트는 물속에서 자발적으로 층상간격이 넓어지는 특성을 가지고 있고, 자연계에서 풍부하게 얻을 수 있으므로 경제적인 측면에서 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나 불순물을 함유하고 있고 정제 시 많은 어려움이 따르며, 95% 이상은 정제하기 어려운 단점을 가지고 있다. 반면에 층상화합물의 합성은 고순도로 합성할 수 있고 입자형태, 표면 기능을 조절할 수 있어, 고분자와의 친화력을 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 합성 층상화합물에

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-860-7538; E-mail : syjeong@kRICT.re.kr]

는 여러 종류가 있지만 표면 기능기로서 수산기가 많이 존재하고 비교적 합성조건이 어렵지 않고 aspect ratio 비교적 크고 층간 삽입이 비교적 용이한 카올리나이트, 헥토라이트, 마가다이트, 케나이트 등이 나노복합재용으로 사용 가능성을 가지고 있다. 카올리나이트의 화학조성은 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 로써 기본적인 구조는 하나의 실리카 사면체 시트와 하나의 알루미늄 육면체 시트가 결합되어 층을 형성하는데, 실리카 사면체 구조 끝점의 산소원자가 아래쪽 방향으로 균일하게 배열되어 있으며, 알루미늄 육면체는 실리카 사면체 구조의 끝점과 O 혹은 -OH 원자 두세개 정도를 서로 공유하고 있으며 수산기 반대편에 있는 육면체 구조를 이루고 있다.^{4,5)} 헥토라이트는 약한 층 전하를 가진 2:1형 광물로 두 층의 tetrahedral silica sheet에 한 층의 octahedral sheet가 샌드위치 되어있는 구조로써 층간에 교환성 양이온과 물 분자를 가지고 있으며,⁶⁾ 높은 점성을 및 용액상에서 높은 투명도를 가지고 있다.⁷⁾ 마가다이트의 화학조성은 $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 로써 3개의 실리카 사면체 시트가 결합되어 있으며, 케나이트의 화학조성은 $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 로써 5개의 실리카 사면체 시트가 결합되어 있는데, 실리카 사면체 구조 끝점의 산소 원자가 아래쪽 방향으로 균일하게 배열되어 있으며, 실리카 사면체 구조의 끝점과 O 혹은 -OH 원자 두 세 개 정도를 서로 공유하고 있으며 수산기 반대편에 있는 육면체 구조를 이루고 있다.^{8,9)} 합성 층상화합물은 고순도로 합성 가능하고, 입자형태나 표면 기능기 등을 합성 시 반응 전후의 원료물질 및 유기물 처리를 통하여 쉽게 조절하여 고분자와의 친화력을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.^{10,11)}

이런 특성들은 층간거리가 쉽게 확장 가능하며 여러 가지 기능기가 층 내부 표면에 결합되어 에폭시 같은 고분자를 비롯하여 의약품, 효소 등에 대한 뛰어난 친화성을 나타내기 때문에 그 응용범위가 매우 넓은 것으로 기대된다.

본 연구에서는 실리카를 주성분으로하여 다양한 원료를 첨가하여 각기 다른 물성의 층상 화합물을 수열조건에서 합성하였고 합성된 층상화합물에 각기 다른 알킬기를 가진 아민계 화합물을 층간 삽입시켜 나노클레이를 합성하였다. 합성된 층상 화합물 및 유기 층상 화합물은 XRD, SEM, FT-IR 등의 분석기기를 이용하여 물리화학적 성질 및 형상을 조사하였다. 합

성된 유기 층상 화합물은 나노복합재료의 성능을 측정하기 위해서 에폭시를 사용하여 나노복합재를 제조하고 박리 및 분산이 잘 되었는가를 TEM으로 확인하였다.

2. 실험

2.1. 원료 물질

층상 화합물의 합성 시 실리카의 원료로는 precipitated silica (Zeosile-155, Rhodia Silica, 91%), Ludox-40 (Dupont, 40 wt%), silica gel (Wakogel Q-63, Wako pure chemical, 325mesh)이 사용되었으며, 첨가된 알루미늄 원료로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 gibbsite (Duksan Pharmaceutical, 99%)이 사용되었다. 그리고 brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, Aldrich, 95%), Na_2CO_3 (Oriental chemical, 99%), NaOH (DC chemical, 98%)를 사용하였다. 합성된 층상 화합물의 전처리를 위해 0.1N-HCl(Samchun pure chemical), dimethylsulfoxide (Junsei, 99%)를 이용하였다. 또한 유기물질로는 octylamine (Lancaster, 98%), dodecylamine (Junsei, 98%), hexadecylamine (TK Chem, 90%), octadecylamine (Aldrich, 97%), Ethanol (Jin Chem, 95%), Methanol (Jin Chem, 95%)을 사용하였고, lauryldimethylbenzylammonium chloride (LDBAC, Miwon, 50%), stearyldimethylbenzylammonium chloride (SDBAC, Miwon, 25%), distearyldimethylammoniumchloride (DDAC, Miwon, 75%)를 이용하였다. 나노클레이를 이용한 나노복합재 제조실험에서는 epoxy resins (YD-128, Kukdo chemical)와 curing agent(D-230, Kukdo chemical)를 사용하였다.

2.2. 층상 화합물의 합성

2.2.1 카올리나이트(kaolinite)의 합성

출발물질은 실리카 원료로는 precipitated silica가 이용되었으며 알루미늄 원료로는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 사용되었고, Si/Al 원자비는 1.0으로 고정되었다. 수열합성은 3.30 g의 precipitated silica와 3.94 g의 gibbsite를 혼합하여 65.2 ml의 0.2~2 M HCl 수용액과 함께 몰 비를 $\text{SiO}_2 : \text{Al}(\text{OH})_3 : \text{H}_2\text{O} = 1:1:72$ 로 맞추어서 teflon 압력용기에 넣어 220°C에서 10일 반응하였다. 결정 생성물은 여과 후, 증류수로 세척하고 100°C의 건조기에서 24 h 건조하였다.

2.2.2 헤кто라이트(hectorite)의 합성

출발물질은 실리카 원료로는 Ludox HS-40이 사용되었으며 마그네슘 원료로는 $Mg(OH)_2$ 가 사용되었다. 수열 합성 시 원료의 몰비는 $Mg(OH)_2 : SiO_2 = 1.00 : 1.52$ 가 되도록 하였다. $Mg(OH)_2$ 30.7 g을 증류수 1000 mL에 분산시킨 후 5000 mL round-bottom flask에 넣어 30 min 교반시켰다. 그 후 114 g의 Ludox HS-40을 한 시간 동안 천천히 첨가한 후, solid가 2~5 wt% 정도가 되도록 증류수 2000 mL를 더 첨가하였다. 위 용액을 100°C에서 48 h 동안 가열하면서 reflux 시켰다. 생성된 gel은 여과, 세척하여 120°C 상압에서 2 h 건조하였다.

2.2.3 마가다이트(Na-Magadiite)와 케냐이트(Na-Kenyaite)의 합성

Na형 마가다이트와 케냐이트는 NaOH- Na_2CO_3 수용액 중에 silica gel을 분산시키고 수열 조건에서 합성 하였다. Na형 마가다이트는 합성 조성비를 $SiO_2 / (NaOH + Na_2CO_3) = 5$, $H_2O / (NaOH + Na_2CO_3) = 100$ 으로 하고 Stainless steel autoclave에 반응물을 넣고 150°C에서 72 h 동안 수열합성 하였으며, Na형 케냐이트는 조성비를 $SiO_2 / (NaOH + Na_2CO_3) = 3$, $H_2O / (NaOH + Na_2CO_3) = 200$ 으로 하고 160°C에서 84 h 동안 수열합성 하였다. 이 때 필요한 총 alkali중 2/3는 Na_2CO_3 를 이용하였다. 수열합성 한 후, 여과하고 과잉으로 남아있는 NaOH- Na_2CO_3 를 제거하기 위하여 증류수로 3회 세척하여 60°C에서 건조하여 제조하였다.¹²⁾

2.3 나노클레이의 합성

2.3.1 카올리나이트(KA)를 이용한 나노클레이의 합성

카올리나이트에 dimethylsulfoxide(DMSO)를 이용하여 전처리 실험을 진행하였다. KA/DMSO 시료 제조는 9 g의 카올리나이트에 60 ml의 DMSO와 5.5 ml의 증류수를 유리 반응기에 넣어 교반하지 않고 60°C로 16 h 반응시켜 제조하였다. 카올리나이트의 층간삽입은 KA/DMSO 1 g에 octylamine을 20 ml 취하여 유리 반응기에 첨가하여 60°C에서 24 h 반응하였다. Dodecylamine은 메탄올에 녹여 1 M용액을 만든 후 20 ml를 취하여 유리 반응기에서 60°C로 24 h 반응하였으며 상온에서 24 h 건조하였다.

2.3.2 헤кто라이트(HE)를 이용한 나노클레이의 합성

헤кто라이트를 이용하여 octylamine, dodecylamine, octadecylamine 등의 알킬아민을 이용하여 층간삽입 하였다. 제조된 헤кто라이트 1 g을 80 g의 증류수에 분산시켰다. 다른 용기를 이용하여 알킬아민 5.6 mmol과 1 당량의 HCl을 50 g의 증류수에 분산시켜 알킬아민을 알킬암모늄염으로 변화시켰다. 두 용액을 혼합한 후 충분히 교반 시켜주고 이 혼합액을 70°C의 건조기에서 48 h 동안 숙성시켰다. 숙성된 gel은 여과, 세척하여 공기 중에서 120°C의 상압에서 2 h 건조하였다.

2.3.3 케냐이트(KE)를 이용한 나노클레이의 합성

Na형 케냐이트에 HCl을 이용하여 전처리를 하였다. 이들의 산 처리는 증류수 500 ml에 케냐이트를 40 g을 분산시키고, 0.10 N-HCl 용액을 12 h에 걸쳐 서서히 적하하여 pH가 1.9로 되도록 한 후, 12 h 동안 유지하면서 더 이상의 pH 변화가 없으면 여과하고, 증류수로 세척하고 40°C에서 건조하였다. 각각의 아민화합물을 에탄올 용액에 녹여 0.50 M의 농도로 제조하여 산 처리된 케냐이트에 층간 삽입하여 나노클레이를 합성하였다. 아민이 층간 삽입된 나노클레이는 아민 용액 25 ml에 산 처리된 케냐이트 2.5 g을 가하고 ultrasonic을 이용하여 20 min 동안 상온에서 분산시킨 후, 50°C의 오븐에서 증발 건조하여 제조하였다.¹³⁾ 또한 각각의 4급 암모늄염을 65°C의 증류수에 녹여 각각 0.03 M 농도가 되도록 하였다. 각각의 4급 암모늄염 용액 800 g에 Na형 케냐이트 10 g을 넣고 48 h 동안 교반과 함께 이온 교환시킨 후 2500 rpm으로 원심 분리하였다. 남아있는 Cl⁻이온을 제거하기 위하여 뜨거운 증류수로 침전물을 다시 분산시키고 원심분리를 4회 반복한 후 50°C에서 건조 시켰다.¹⁴⁾

2.4 나노복합재의 제조

층상간격이 확장된 나노클레이 5 wt%를 YD-128 (epoxy resin) 10 g에 넣고 60°C의 Ultrasonic (Elma)에서 2 h 동안 분산시킨 후 60°C에서 4 h 동안 유지한 후, D-230 (curing agent) 3.2 g을 첨가하여 실리콘 고무판 형틀에 붓고 vaccum oven에서 40 min 동안 기포를 제거한 후 80°C에서 2 h 동안, 125°C에서 3 h 동안 경화시켜 제조하였다.

2.5 특성 분석

각각의 시료들은 X-ray powder diffractometer (Rigaku, D/MAX-IIIB)를 이용하여 분석하였으며 CuK α , 40kV, 25mA, Ni-filter 조건의 광원을 사용하였다. 합성된 층상 화합물의 시료는 $2\theta = 1.5\sim 60^\circ$ 의 범위에서 0.02° 간격으로 얻어졌으며 주사속도는 $4^\circ/\text{min}$ 이었다. 또한 나노클레이는 각기 다른 범위에서 0.01° 간격으로 얻어졌으며 주사속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이었다. Scanning electron microscopes (Philips, XL 30S FEG, XL V.5.50)를 사용하여 형상을 확인하였다. 그리고 합성된 클레이와 나노클레이의 결합구조를 조사하기 위하여 FT-IR (Jasco, FT/IR-610) 분석을 하였다. 또한 에폭시 나노클레이 나노복합재내에 분산된 나노클레이의 박리유무를 확인하기 위하여 Transmission electron micrographs (EM 912 Omega, Carl Zeiss, 독일, Ac Val.=120kV)를 사용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 층상 화합물의 합성

층상 화합물은 실리카를 원료로 하여 각기 다른 물질을 첨가하여 각각의 반응온도와 반응시간에서 수열합성을 하였다.

그림 1(a)는 원료로써 precipitated silica와 gibbsite 및 2.0 M HCl 용액을 사용하여 카올리나이트를 수열 합성한 결과를 나타내고 있다. 2.0 M HCl 용액은 kaolinite의 반응 과정에서 pH 조절제로 사용하였

다. 수열 합성 결과 반응온도 220°C 에서 반응시간이 10일의 반응 조건에서 순수한 결정이 생성됨을 확인할 수 있었으며 XRD 피크가 문헌^(4),5)과 일치함을 보였다. 또한 2.0 M HCl를 이용하였을 경우에 순수한 결정이 생성됨을 확인할 수 있듯이 카올리나이트는 강한 산성에서 잘 합성됨을 알 수 있다. 헥토라이트는 silica sol을 이용하여 100°C 에서 48 h 동안 수열합성을 통하여 합성하였다. 합성된 헥토라이트의 특성피크(4.54, 2.56Å)는 천연 헥토라이트와 거의 같은 그림 1(b)에서 확인할 수 있었고, 또한 Carrado 등¹⁵⁾의 결과와 유사함을 보여 주었다. 이러한 결과로부터 헥토라이트의 합성이 잘 진행되었음을 추측할 수 있다. 그림 1(c), (d)는 NaOH-Na₂CO₃ 수용액 중에 실리카겔을 분산시켜 150°C 에서 72 h 동안 수열 합성하여 얻은 Na형 마가다이트와 160°C 에서 84 h 동안 수열 합성하여 얻은 Na형 케냐이트의 XRD 피크를 보여준다. 이들의 d-spacing값이 각각 15.7 Å 과 20.0 Å를 나타내어 문헌^(8),9)의 값과 일치함을 보여 주었다. 이 결과들로부터 실리카를 원료로 하여 다양한 층상 화합물을 수열 조건에 의해 쉽게 합성할 수 있었다.

합성 카올리나이트의 SEM 사진을 통하여 구조를 살펴보면 기본적으로 판상형 구조가 잘 발달되었음을 그림 2(a)에서 보여 주고 있으며, 결정의 크기는 약 90-160 Å정도로 결정화시간, 결정화촉진제에 따라 그리고 원료에 따라 입자의 크기가 달라질 수 있다. 합성된 헥토라이트는 SEM image를 이용하여 5만 배의 배율로 확대하여 형상을 확인하였다(그림 2(b)). 헥토라이트의 경우 비교적 작은 입자들이 서로 뭉쳐 있는 현상을 보여주며, 이들은 층상구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 그림 2(c), (d)는 개개의 옆들이 장미꽃 다발 모양으로 포개져 있는 형상을 나타내는 Na형 마가다이트와 케냐이트의 전형적인 결정 형상이다. 입자의 크기는 SEM 사진을 기초로 볼 때 2~3 μm 정도로 사료되며 반응시간이 길어지면서 박리되기 쉬운 결정 상태인 꽃잎 형태가 분리된 모양으로 결정화시킬 수 있다. 케냐이트의 경우 기존의 장미꽃 모양의 결정에서 더 발달하여 날날이 분리되어 있는 것처럼 보이는 옆 상은 유기화 처리의 목적에 일치적으로 부합되며 또한 유기화 처리가 보다 쉽고 용이하게 이루어질 것으로 예상된다.

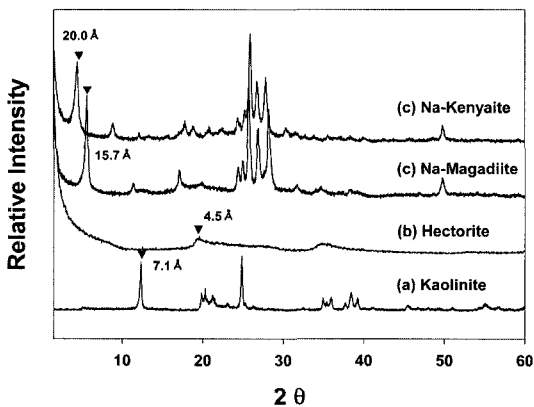


Fig. 1. XRD of synthetic layered silicates; (a) Kaolinite (b) Hectorite (c) Na-Magadiite (d) Na-Kenyaite.

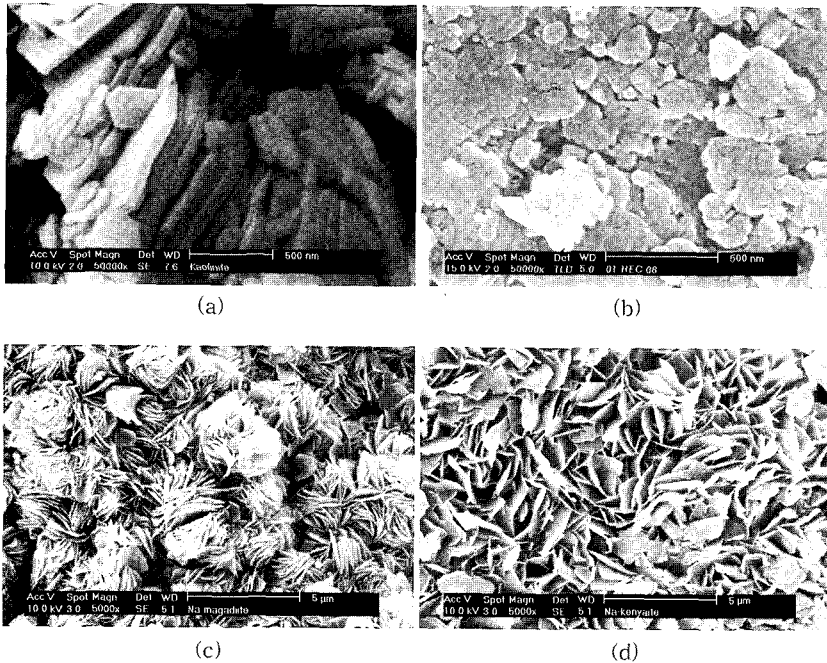


Fig. 2. SEM of synthetic layered silicate; (a) Kaolinite (b) Hectorite (c) Na-Magadiite (d) Na-Kenyaite.

3.2 나노클레이의 합성

결정이 잘 발달된 카올리나이트는 강력한 반데르 발스 인력으로 인하여 유기물을 층간에 직접 삽입시키기 매우 힘들기 때문에 분자량이 작고 극성을 띄고 있는 DMSO를 사용하여 먼저 층간 삽입하여 전처리 시료를 만든 후에 알킬아민을 층간 삽입시켜 유기층상 카올리나이트를 제조하였다. 이러한 전처리 층간삽입시료는 층간 간격이 11.3 Å으로 약 4 Å정도 증가하는 경향을 보여준다. 제조된 KA/DMSO에 알킬아민을 층간 삽입하였으며 알킬아민의 종류에 따른 XRD 패턴을 그림 3에 나타내었다. octylamine의 경우 d-spacing 값이 27.1 Å정도로 증가하였다. 이처럼 KA/DMSO 피크의 강도가 강한 것은 카올리나이트와 DMSO의 결합이 강하여 octylamine과의 분자 교환에 영향을 끼치는 것으로 사료된다. Dodecylamine을 사용한 경우 d-spacing 값이 38.2 Å으로 크게 증가하였으며 Dodecylamine이 층간 삽입 시료의 basal spacing 값이 octylamine을 층간 삽입시킨 시료의 값보다 큰 이유는 알킬 체인의 길이 때문으로 추측된다.

합성된 헥트라이트를 이용하여 제조된 나노 클레이의 XRD 피크는 그림 4에서 나타내었다. 먼저 5.6

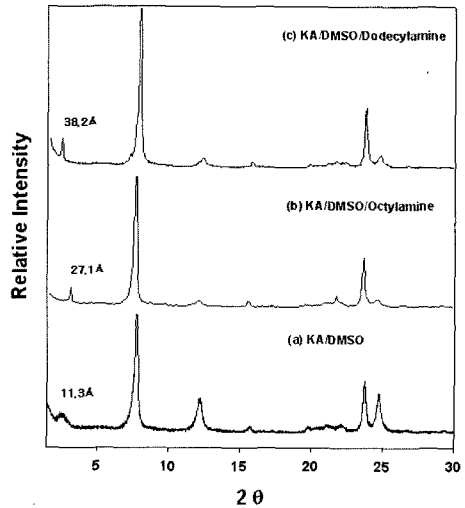


Fig. 3. XRD of synthetic nano-clay(kaolinite) treated with amine in methanol; (a) KA/DMSO (b) KA/DMSO/Octylamine (c) KA/DMSO/Dodecylamine.

mmol의 octylamine을 염산 처리하여 octylammonium을 만들어 층간 삽입을 시켰으나 층간 간격의 증가가 거의 일어나지 않았다. 반면에 5.6 mmol 농도의 dodecylamine을 염산으로 처리하여 dodecylammonium을 만들어 층간 삽입 실험을 한 결과 층간 간격이

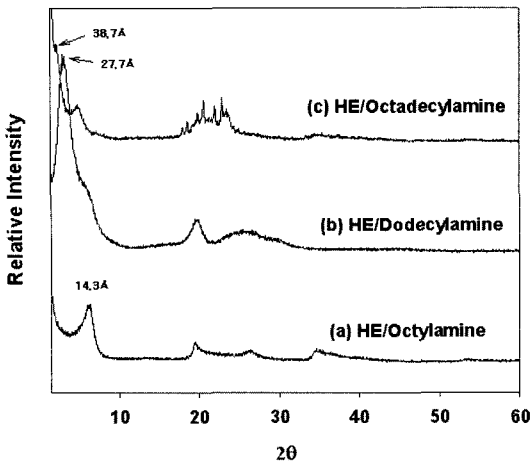


Fig. 4. XRD of synthetic nano-clay(hectorite) treated with amine in water; (a) Hectorite (b) HE/Octylamine (c) HE/Dodecylamine (d) HE/Octadecylamine.

27.7 Å으로 증가하였다. 결과적으로 층간 간격이 약 23 Å정도 증가한 것으로 보아 dodecylamine 알킬기가 층 안에서 긴 체인이 가로로 드리워진 상태로 있는 것으로 생각된다. 또한 octadecylamine을 염산으로 처리하여 층간 삽입 시켰을 경우 층간 간격이 38.7 Å으로 증가하였다. 층 안에 있는 octadecylamine의 배열을 예측해 보면 층 안에서 긴 체인이 세로로 위치해 있는 것으로 생각되며, 층상 간격은 알킬 압모늄의 체인 길이와 깊은 관련이 있으며, 일반적으로 알킬체인이 길수록 층간 간격이 넓어짐을 알 수 있었다.

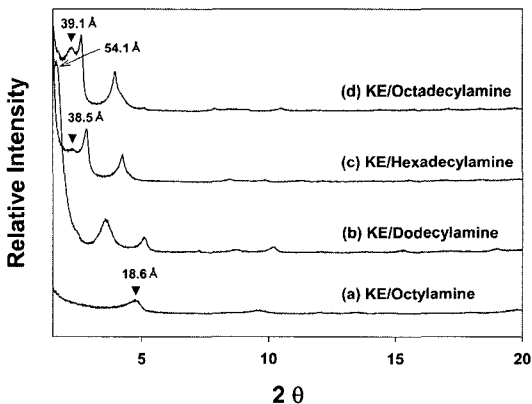


Fig. 5. XRD of synthetic nano-clay(kenyaite) treated with amines in ethanol; (a) KE/Octylamine (b) KE/Dodecylamine (c) KE/Hexadecylamine (d) KE/Octadecylamine.

그림 5는 합성된 케냐이트를 이용하여 일정한 농도에서 아민의 사슬 길이, 즉 탄소 수의 변화에 따른 d-spacing 변화를 나타낸 것이다. 0.5 M에서 octylamine, dodecylamine, hexadecylamine, octadecylamine의 d-spacing값은 각각 18.6, 54.1, 38.5, 39.1 Å으로 나타났다. 흥미로운 사실은 아민의 사슬 길이가 길다 해서 층간 거리가 더 크게 확장되지 않는다는 사실이다. Dodecylamine보다 더 긴 알킬기를 가지고 있는 hexadecylamine과 octadecylamine의 경우 층간 거리 확장은 이루어 졌지만, 오히려 dodecylamine 보다 작은 값을 나타냄을 알 수 있다. 이는 층간 거리 확장이 단지 알킬기의 길이가 증가할수록 커지는 것은 아니며, dodecyl기만이 가지는 특성이라 볼 수 있으며 이는 층 내에서 아민의 분자 배향이 층간 거리 확장에 결정적인 기여를 하고 있음을 보여준다. 분자 배향이 층간 삽입된 아민 분자 수에 의존함을 상기할 때, 분자길이가 dodecylamine보다 더 긴 hexadecylamine과 octadecylamine은 입체장애로 인하여 lipid bilayer 배향에 필요한 만큼 층간 삽입이 이루어지지 않았으며 층간 아민 분자의 배향이 층간 거리확장에 결정적 영향을 미치는 것으로 생각된다. 상기의 결과들은 케냐이트의 층간 거리 확장제로서 dodecylamine이 최적임을 보여준다. 특히 장쇄 아민에 의한 큰 층간 거리 확장은 에폭시의 층간 삽입에 이은 경화 과정에서 케냐이트 층들의 박리를 용이하게 할 뿐만 아니라, 층 내에 삽입 되어 있는 아민이 에폭시와 결합 시 경화제 역할을 하여 경화를

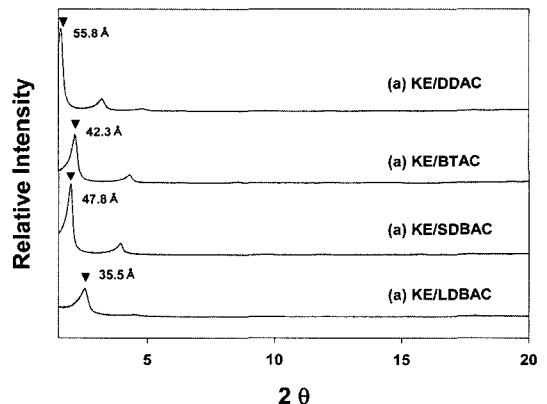


Fig. 6. XRD of synthetic nano-clay(kenyaite) ion-exchange with alkylammonium salt in water;(a) KE/LDBAC (b) KE/SDBAC (c) KE/BTAC (d) KE/DDAC.

축진시키는 것으로 예상된다.

그림 6은 합성된 케냐이트의 층 내에 결합되어 있는 Na^+ 이온과 알킬기가 자기 다른 4급 암모늄 양이온의 이온교환에 의해 층간 삽입된 나노클레이들에 대한 XRD 피크를 나타낸 것이다. 0.03 M 농도의 LDBAC 용액에서 처리한 나노클레이의 d-spacing 값은 거의 35.5 Å으로 확장되었음을 보여준다. 또한 0.03 M 농도에서 탄소수가 6개 더 증가한 SDBAC의 d-spacing 값은 47.8 Å로서 층간 거리가 거의 27.8 Å까지 확장되었고, 0.03 M 농도에서 BTAC의 d-spacing 값은 42.3 Å로서 층간 거리가 거의 22.3 Å까지 확장됨을 보여준다. 또한 두개의 stearyl(C_{18})-기를 가진 DDAC의 경우 d-spacing값이 55.8 Å로서, 층간 거리가 거의 35.8 Å까지 확장됨을 확인할 수 있다. 이 결과는 4급 암모늄염의 경우는 특이하게 dodecyl(C_{12})-기를 가진 LDBAC 보다 stearyl(C_{18})-기를 가진 SDBAC의 층간 간격 확장이 더 용이함을 보여주고 있다. 이런 결과 또한 중요한 점으로 생각된다.

위의 결과들로부터 합성된 층상화합물과 유기 화합물을 이용하여 제조된 나노클레이의 층간 간격의 변화를 Table 1에 나타내었다.

합성된 층상화합물과 유기물이 층간 삽입된 나노클레이의 FT-IR spectrum을 4000-400 cm^{-1} 범위에서 측정하여 층상화합물과 유기물이 층간 삽입된 나노클레이들의 -OH band의 변화와 새로 도입되는 N-H, C-H, CH_3 band의 변화를 관찰하여 층상화합물 표면과의 상호작용을 관찰하였으며 이에 대한 FT-IR spectra를 그림 7에 나타내었다. 그림 (a)에서 나타나듯이 카올리나이트의 -OH band가 3600 cm^{-1} 부근에서 관찰되었으며, 기존의 보고된 문헌과 유사함이 확인되었다^{15,16)}. 또한 낮은 진동수에서는 Si-O가 1100~1000 cm^{-1} , Al-OH는 920~940 cm^{-1} 부근에서 확

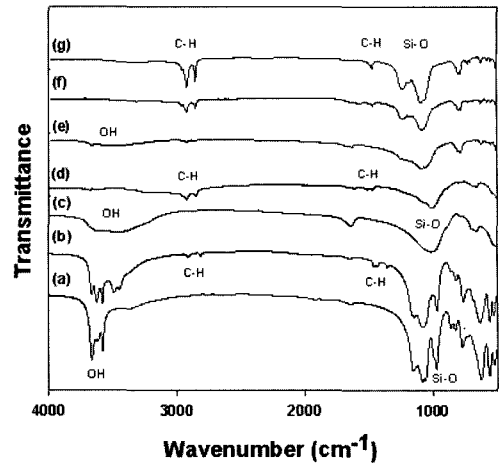


Fig. 7. FT-IR of synthetic nano-clay; (a) Kaolinite (b) KA/DMSO/Dodecylamine (c) Hectorite (d) HE/Octadecylamine (e) Na-Kenyaite (f) KE/Dodecylamine (g) KE/DDAC.

인되었다. DMSO 전처리된 시료에 dodecylamine을 층간 삽입시킨 나노클레이의 C-H band는 methyl group에 의해 나타나게 되며 3000~2800 cm^{-1} 범위의 C-H 흡수 피크가 커지는 경향을 그림 7(d)에서 확인할 수 있으며 1500~1200 cm^{-1} 범위에서는 C-H band가 나타나게 된다^{4,17)}. 또한 카올리나이트 시료에 비해 3504, 3539 cm^{-1} 피크의 강도가 커지고 3675 cm^{-1} 피크 강도가 상대적으로 작아지게 되는데 이는 전처리 층간 삽입 시료와 표면에 있는 -OH기가 결합하여 상대적으로 감소하게 됨을 알 수 있다. 합성된 헥토라이트의 경우 그림 7(c)에서 나타나듯이 -OH band가 3680 cm^{-1} , Si-O band가 1010 cm^{-1} 부근에서 뚜렷이 나타났으며, octadecylamine 층간 삽입시킨 나노클레이의 경우 2925, 2854, 1469 cm^{-1} 에서 C-H band 특성피크를 보이는 것으로 보아 암모늄의 양이온 등으로 이온교환 되어 층상에 존재함

Table 1. Basal-spacing of Synthetic Clays and Synthetic Nano-Clays

Sample	Alkylamine	Solvent	Basal-spacing of synthetic clay	Basal-spacing of synthetic nano-clay
Kaolinite	Dodecylamine	MeOH	7.1 Å	38.2 Å
Hectorite	Octadecylamine	H ₂ O	4.5 Å	38.7 Å
	Dodecylamine	EtOH	20.0 Å	54.1 Å
Kenyaite	Distearyldimethyl ammoniumchloride	H ₂ O	20.0 Å	55.8 Å

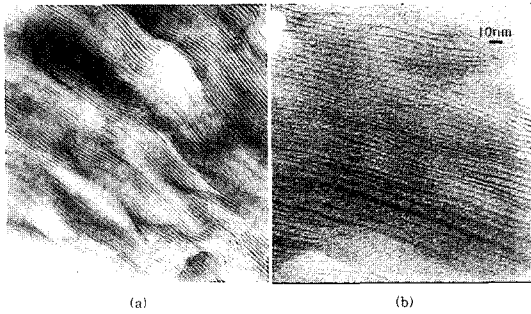


Fig. 8. TEM of epoxy/nano-clay nanocomposite; (a) Epoxy/KE/Dodecylamine (b) Epoxy/KE/DDAC.

을 그림 7(d)에서 확인 할 수 있었다. 그림 7(e)~(g)는 케나이트와 유기화 처리된 나노클레이의 FT-IR 분석 결과를 보여준다. 그림 7(e)에는 케나이트의 -OH band는 3456 cm^{-1} 에서, 그리고 Si-O band는 $1087, 810\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 아민계 화합물이 층간 삽입된 나노클레이의 경우 그림 7(f), (g)에서처럼 CH_2 band가 1465 cm^{-1} 범위에서 나타나며, methyl group의 영향으로 인하여 그림 7(e)에서는 보이지 않던 C-H 흡수 피크가 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 나타난다^{18,19}.

그림 8의 TEM 사진을 통하여 정확한 층상 간격을 확인할 수 있었다. 그림 8(a)의 경우 dodecylamine을 이용해서 제조된 나노클레이를 에폭시에 분산시켜 제조하였다. 에폭시에 나노클레이가 잘 분산되어 있으며 층상구조의 모습이 현저하게 나타남을 알 수 있고, 층과 층 사이는 약 8 nm 정도를 나타내고 있다. 그림 8(b)의 경우는 4급 암모늄염인 DDAC를 이용해서 유기 처리한 KE/DDAC의 경우로 에폭시에 나노클레이가 잘 분산되어 있고 층상 사이에 에폭시가 들어가 공유결합을 이루면서 순수한 층간거리가 약 10 nm 정도로 확장되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

층상 화합물의 합성은 실리카를 원료로 하여 각각의 합성 조건에서 경제적이며 결정성이 높은 층상 화합물의 수열 합성이 용이하였다. 카올리나이트는 precipitated silica와 gibbsite를 이용하여 2.0 M HCl 수용액을 사용하여 22°C 에서 10일 동안 반응시켜 제조하였고, 헥토라이트는 Silica sol을 이용하여 100°C 에서 48 h 동안 수열합성에 의해 쉽게 합성되

었으며, Na형 마가다이트와 케나이트는 NaOH- Na_2CO_3 수용액 내에서 Silica gel을 이용하여 $150\sim 160^\circ\text{C}$ 온도 조건에서 72~84 h 동안 수열 합성하여 쉽게 순도가 높은 결정을 얻었다.

합성된 카올리나이트는 DMSO를 이용하여 전처리한 후에 dodecylamine을 이용하여 나노클레이를 합성한 결과 38 Å정도로 d-spacing 값이 향상되었으며, 합성된 헥토라이트의 경우 octadecylamine을 층간 삽입시켜 나노클레이를 제조한 결과 38.7 Å 정도의 d-spacing 값이 향상되었다. 또한 합성된 Na형 케나이트는 dodecylamine과 DDAC를 이용하여 층간 삽입을 시킨 결과 각각 54.1 Å, 55.8 Å의 d-spacing 값을 가지는 나노클레이를 쉽게 합성하였다.

위에서 제조된 나노클레이를 이용하여 에폭시 수지에 분산시켜 제조된 시료는 TEM 분석 결과 나노크기로 분산이 일어났음을 보여주고 있고 고분자가 층간에 삽입되어 8~10 nm까지 팽창되었음을 보여주고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 합성된 나노클레이는 우수한 나노복합재용 filler로 사용가능성을 제시하고 있다.

참고문헌

1. J. S. Daily and T. J. Pinnavaia : Chem. Mater., **4** (1992) 855.
2. M. Ogawa and K. Kuroda : Bull. Chem. Soc. Jpn., **70** (1997) 2593.
3. S. Y. Jeong, O. Y. Kwon, J. K. Seo, H. Jin and J. M. Lee: J. Colloid and Interface Sci., **175** (1995) 253.
4. J. E. Gardolinski, L. C. M. Carrera, M. P. Cantao and F. Wypyc : J. Mat. Sci., **35** (2000) 3113.
5. R. K. Vempati, M. Y. A. Mollah, G. R. Reddy and D. L. Cocke : J. Materials Science, **31** (1996) 1255.
6. Ralph E. Grim: Appoied Clay Mineralogy, 2, McGraw-Hill Book Company, New York, (1962) 13 .
7. K. A. Carrado : Appl. Clay Sci., **17** (2000) 1.
8. G. Lagaly and K. Beneke : Amer. Mineral., **60** (1975) 650.
9. K. Beneke and G. Lagaly : Amer. Mineral., **68** (1983) 818.
10. Y. Komori and K. Kuroda : Polymer-Clay Science, T. J. Pinanaia, G. W. Beall, 3 Wiley Series in Polymer Science, (2000) 97.
11. T. Lan, P. D. Kaviratna and T. J. Pinnavaia: Chem. Mater., **7** (1995) 2144.
12. O. Y. Kwon, S. Y. Jeong, J. K. Suh and J. M. Lee : Bull.

- Korean Chem. Soc., **16** (1995) 737.
13. O. Y. Kwon and K. W. Park : J. Ind. Eng. Chem., **7** (2001) 44.
14. Z. Wang and T. J. Pinnavaia : Chem. Mater., **10** (1998) 1820.
15. K. A. Carrado : Appl. Clay Sci., **17** (2000) 1.
16. R. K. Vempati, M. Y. A. Mollah, G. R. Reddy and D. L. Cocke : J. Materials Science, **31** (1996) 1255.
17. S. Olejnik, L. A. G. Aylmore, A. M. Posner and J. P. Quirk: J. Phys. Chem., **72** (1968) 241.
18. T. P. Rooney, B. F. Jones and J. T. Neat : Amer. Mineral., **54** (1969) 1034.
19. C. Kato, K. Kuroda and H. Takahara : Clays and Clay Mineral., **29** (1981) 294.