

몬모릴로나이트-에폭시 나노복합재료 합성 및 특성

류정걸 · 박근록 · 유성구 · 류종하* · 서길수†

영남대학교 화공학부 및 고분자 소재 연구센터, *영남전문대학 화학공업과
(1997년 12월 9일 접수)

Synthesis and Characterization of Montmorillonite-Epoxy Nanocomposites

Joung Gul Ryu, Geun Rok Park, Sung Gyu Lyu, Jong Ha Rhew*, and Gil Soo Sur†

School of Chemical Engineering & Research Center for Polymer Materials,

Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

*Department of Chem. Indus., Yeungnam Junior College, Taegu 705-037, Korea

†e-mail : gssur@ynucc.yeungnam.ac.kr

(Received December 9, 1997)

요약: 스테아릴암모늄 브로마이드와 반응시킨 몬모릴로나이트를 에폭시수지 단량체 (diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA))와 혼합한 후, 고온 경화 반응시켜 몬모릴로나이트-에폭시 나노복합재료를 합성하였다. 합성한 나노복합재료를 X-선 회절 실험과 투과전자현미경을 통하여 관찰한 결과 에폭시 매트릭스내에 몬모릴로나이트의 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산되어 있음을 확인하였다. 그리고 각각의 층간거리는 100~150 Å 정도였다. 열시차분석기를 이용하여 5 wt%의 스테아릴암모늄-몬모릴로나이트가 분산되어 있는 나노복합재료 합성시 중합열과 중합반응시 활성화 에너지를 확인한 결과 각각 462 J/g과 98.2 kJ/mol였다.

ABSTRACT: A montmorillonite-epoxy nanocomposite has been prepared by dispersing organically modified montmorillonite in an epoxy resin (diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)) at elevated temperatures. Molecular dispersion of montmorillonite within the crosslinked epoxy matrix was verified using X-ray diffraction and transmission electron microscopy indicated that the final product contains a uniform dispersion of exfoliated 10 Å thin clay layers separated by 100~150 Å of polyether polymer, thus verifying the nanocomposite structure. Differential scanning calorimetry studies of a nanocomposite containing 5 wt% stearylammmonium-montmorillonite indicated the heat of reaction and activation energy for the polymerization reaction to be 462 J/g and 98.2 kJ/mol, respectively.

Keywords: nanocomposite, intercalation, exfoliation, montmorillonite, epoxy.

서론

Na나 Ca-montmorillonite (이하 Na- 혹은 Ca-MMT)와 같은 팽윤성 점토는 층간에 이온이나 분자를 받아들여 층간복합체를 형성하는 성질이 있기 때문에, 학문적으로나 실용적인 면에서 많은 주목을 받고 있다.¹ 일반적으로 층간복합체를 이룰 수 있는 화종은 단량체와 저분자에 한정되어 있고, 고분자는

그 자체의 크기로 말미암아 층간에 삽입 (intercalation)되기 어려워 층간중합을 거쳐 복합화시켜 왔다. 종래의 층간복합체의 대부분의 연구는 주로 팽윤성 점토에 각종 유기 분자 이온을 삽입시키는 연구로, 많은 연구 결과에 의하면 유기 분자 이온이 삽입되면 층간거리가 증가하며 스멕타이트 (smectite)계의 팽윤성 점토인 몬모릴로나이트 경우는 층간거리가 약 10-20 Å 정도 증가하는 것으로 보고되고 있다.²⁻⁶

1993년, Toyota연구진들은⁷⁻⁹ 아미노라우릴산이 삽입된 스펙타이트계 점토인 몬모릴로나이트를 아미드 중합 중에 분산시킨 결과, 몬모릴로나이트의 층간에 폴리아미드가 도입되어 실리케이트 층간거리가 100 Å 이상이나 되고 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 고분자 매트릭스에 분산되는 현상을 발견하였다. 또 이렇게 합성된 고분자 복합체는 종횡비 (aspect ratio)가 매우 큰 실리케이트층이 고분자 매트릭스에 한층 한층 균일하게 분산되어 있기 때문에, 고분자 복합체의 기계적 강도나 고온 특성이 현저히 향상된다는 점도 함께 보고하였다. 이 후, 이런 류의 복합재료를 나노복합재료라고 부를 만큼 많은 연구가 현재 진행 중이다.¹⁰⁻¹⁸

그러나 최근까지의 많은 연구에도 불구하고, 고분자 매트릭스내에서 스펙타이트계 점토의 실리케이트층을 한층 한층 균일하게 분산시키는 것은 쉽지 않고, 고분자가 단지 스펙타이트계 점토에 삽입된 나노복합재료를 보고하는 경우가 많다. 이는 고분자 반응시 스펙타이트계 점토의 실리케이트층을 균일하게 분리하기 위한 추진력을 얻기가 용이하지 않기 때문이다.

본 연구에서는 먼저 스펙타이트계 점토인 Na-MMT의 층간에 존재하는 나트륨이온과 양이온 계면활성제로 잘 알려진 stearylammmonium bromide (이하 스테아릴암모늄 브로마이드)와 반응시켜 몬모릴로나이트의 실리케이트층 사이에 onium이온을 도입한 후, 다시 에폭시 단량체인 diglycidyl ether of bisphenol A (이하 DGEBA)를 삽입시키고, 끝으로 이것을 경화시켜 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산된 나노복합재료의 합성을 추구하였다. 특히 본 연구에서는 투과전자현미경 (이하 TEM)과 X-선 회절 (이하 XRD)장치를 이용하여 에폭시수지내에 MMT의 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산된 정도를 규명하였으며, 열시차분석기 (이하 DSC)를 이용하여 경화 반응시의 열적 변화를 규명하였다.

실 험

재 료. Na-MMT는 Kunipia F (일본 Kunimine 사 제품)를 정제하여 사용하였다. 이것의 양이온교환능 (cationic exchange capacity ; 이하 CEC)은

119 mequiv/100 g이었다. 에폭시 단량체로 사용한 diglycidyl ether of bisphenol A (이하 DGEBA)는 국도화학 (YD-128)으로부터 공급받았다. 그 외 본 연구에서 사용된 모든 시약은 Aldrich사로부터 공급받아 정제하지 않고 곧장 사용하였으며, 스테아릴암모늄 브로마이드는 스테아릴아민과 HBr로 합성하였다.

sa-MMT합성. 먼저 Na-MMT 10.0 g을 1 L 증류수에 분산시킨 후, 3일 동안 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl (1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 °C에서 24시간 동안 교반한 후 원심분리 하였다. 이때 분리액에 0.1 N AgNO₃ 용액을 가하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수 세척과 원심분리 (속도 : 10000 rpm)를 반복하여 얻은 정제된 Na-MMT를 동결건조하여 다음 실험에 사용하였다. 정제된 Na-MMT 2 g을 증류수 100 mL에 분산시킨 후 에탄올 50 mL속에서 스테아릴암모늄 브로마이드를 합성하여 이것을 첨가하고, 75 °C에서 24시간동안 반응시킨 후 원심분리하여 스테아릴암모늄이온이 삽입된 MMT (이하 sa-MMT)를 얻었다. 그리고 에탄올 : 물 (1 : 1) 혼합물로 미반응물의 세척과 원심분리를 반복적으로 시도한 후, 동결건조 하였다. 이를 다시 상온에서 24시간동안 진공건조 하여 정제된 sa-MMT를 얻고 이를 분급하여 53 μm 이하 부분만 다음 반응에 이용하였다.

나노복합재료의 합성. 먼저 DGEBA에 대하여 일정한 양의 sa-MMT를 75 °C에서 30분간 잘 교반하여 DGEBA를 sa-MMT에 삽입시켰다 (이하 DGEBA-MMT). 이후 이것을 승온온도 10 °C/min으로 하여 에폭시수지의 나노복합재료를 합성하였다. 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산되는 현상이 일어나는 온도에 이르면, 에폭시 단량체인 DGEBA가 sa-MMT내부로 빨려 들어가면서 계 전체가 순식간에 가루로 변하였다.

XRD 및 TEM. X-선 회절패턴은 Cu Kα radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 얻었다.

분말인 sa-MMT은 통상의 수법으로 X-ray 회절패턴을 얻었으며, DGEBA가 삽입된 MMT의 경우는 DGEBA-sa-MMT 혼합물을 유리판 위에 얇은

막으로 만들어 X-선 회절 패턴을 얻었다. 한편, TEM용 샘플은 embedding 시약(Hard-Spurr)과 함께 캡슐 내에 넣은 후, 24시간동안 60 °C로 중합한 후 다이아몬드 칼이 부착된 microtome을 이용하여 두께가 약 70-90 nm로 잘라 만들었다. TEM용 사진은 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-600로부터 얻었다.

DSC 및 TGA. DSC 분석용 clay-epoxy혼합물(2.0-2.5 mg)을 먼저 알루미늄 샘플 pan에 넣고 봉합한 후, 질소(50 mL/min)하에서, DSC (Polymer Laboratories, DSC 700)로 승온속도 20 °C/min으로 올리면서 분석하였다. 보정은 Indium (m.p : 156.6 °C, Hm : 28.42 J/g)을 사용하였다.

열무게분석기 (Thermogravimetric analyzer, 이하 TGA) (Polymer Laboratories, TGA 1500)는 질소 기류하에서 20 °C/min으로 올리면서 분석하였다.

결과 및 고찰

고분자 매트릭스내에서 Na-MMT의 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산되기 위해서는 음전하를 띤 실리케이트층과 층간의 나트륨 양이온사이의 전기적 인력을 극복할 수 있는 추진력이 있어야 하는데, 이 효과를 얻을 수 있는 한가지 방법이 층간중합 소위 intragallery 중합 반응의 에너지를 이용하는 것이다.

Fig. 1에서는 Na-MMT, sa-MMT, DGEBA-MMT, 그리고 이것이 경화된 에폭시 복합체의 XRD 패턴을 도시하였다. Fig. 1(a)는 Na-MMT로 $2\theta = 7.06^\circ$ 즉 기준 d -spacing값이 12.5 Å에서 primary 실리케이트(001)의 피크가 나타났으며, Fig. 1(b)는 sa-MMT으로 기준 d -spacing값은 20.1 Å이었다. 이는 스테아릴암모늄 이온이 삽입되면 실리케이트 d -spacing값이 약 7.6 Å 증가함을 보여주고 있다.¹⁹ 스테아릴아민의 반 데르 발스 크기를 고려한다면, 층간에는 스테아릴아민이 2중층으로 들어 있다고 추정된다. Fig. 1(c)는 sa-MMT에 DGEBA를 혼합한 것으로 실리케이트 d -spacing값이 33.8 Å이었다. Fig. 1(b)와 비교하면 기준 d -spacing값이 약 13.7 Å 증가하였고 이는 층간에 DGEBA가 삽입되었음을 의미하는 것이다. 또 컴퓨터 시뮬레이션 결과²⁰

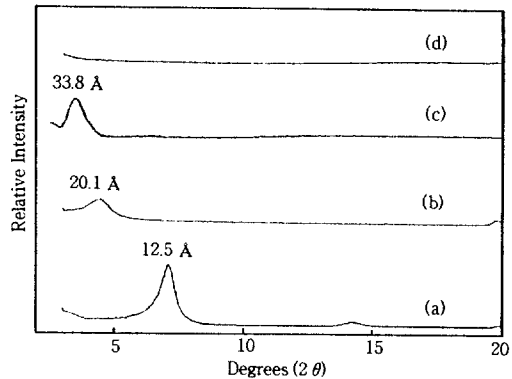


Figure 1. X-ray diffraction patterns of montmorillonite in different physical states : (a) Na-montmorillonite, (b) stearylammmonium-montmorillonite, (c) 5 wt% MMT in DGEBA suspension, and (d) exfoliated MMT in epoxy nanocomposite.

DGEBA의 크기는 $14.6 \times 4.4 \times 3.5$ Å이므로 실리케이트 층간에는 DGEBA가 여러 층으로 들어있다고 판단된다. 이와 같이 DGEBA가 삽입된 MMT를 DGEBA-MMT로 표기하였다. DGEBA-MMT : DGEBA를 5 : 95 (w/w)로 혼합한 후, 10 °C/min으로 승온하여 221 °C가 되면, Fig. 1(d)에서 보듯이 Bragg scattering이 없어졌다. 이것은 에폭시가 경화 반응이 진행됨에 따라, MMT의 층간 거리가 약 100 Å 이상으로 상당히 멀어지고, MMT의 결정구조가 부서지면서 10 Å 정도 두께의 MMT의 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 고분자 매트릭스에 잘 분산된 나노복합재료가 형성되었음을 의미한다.

실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산되어 있는 나노복합재료와 무기입자가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 통상적인 복합재료는 X선 회절 패턴과 더불어 TEM 사진으로부터 구별할 수 있다. Fig. 2(a)는 Na-MMT가 분산된 통상적인 에폭시 복합체의 TEM 사진이다. 이 사진에서 알 수 있는 바와 같이 에폭시수지가 Na-MMT의 층간으로 삽입되지 않고, 다만 Na-MMT외부를 에폭시수지가 감싸고 있음을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 5 wt%의 sa-MMT가 DGEBA에 분산시킨 후 경화시켜 얻은 에폭시수지의 나노복합재료 사진이다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이, 완전히 분리된 MMT의 각 층이 에폭시수지내에 분산되어 있으며, 각 실리케이트 층간거리는 약

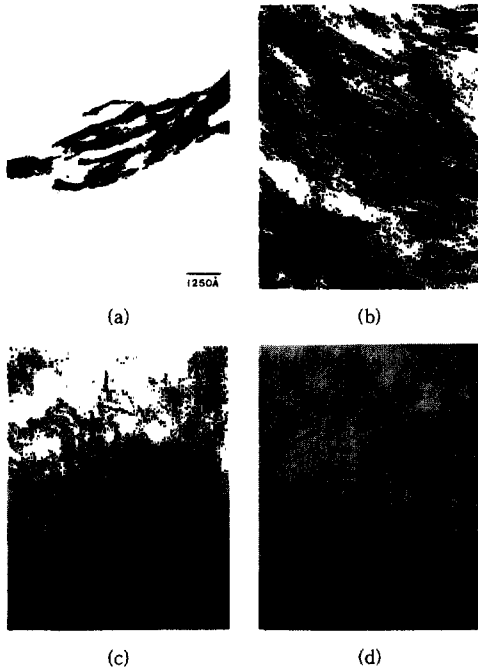


Figure 2. TEM images of nanocomposite with MMT content of several different amount. (a) composite without exfoliation, (b) 5 wt%, (c) 0.25 wt%, and (d) 0.0125 wt%.

100-150 Å 정도되는 완전한 나노복합재료가 형성되었음을 알 수 있었다. Fig. 2(c)는 5 wt%의 Fig. 2 (b) 샘플을 DGEBA에 분산시킨 후 경화시킨 에폭시 수지의 나노복합재료이며, Fig. 2(d)는 다시 5 wt%의 Fig. 2(c) 샘플을 DGEBA에 분산 후 경화시킨 에폭시 수지의 나노복합재료이다. 사진에서 보는 바와 같이, 반복적인 경화반응을 함에 따라, MMT 층이 완전히 부서지고, 이것이 에폭시 수지에 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 (a) DGEBA, (b) 스테아릴아민, (c) sa-MMT, (d) DGEBA-MMT, (e) 나노복합재료의 적외선분광 스펙트럼이다. DGEBA-MMT의 적외선분광 스펙트럼은 Fig. 3(d)로 918 cm^{-1} 에서 에폭시 밴드를 볼 수 있는 반면, $221\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 경화시켜 얻은 나노복합재료는 918 cm^{-1} 에서 나타나는 에폭시의 특성밴드가 사라졌다. 즉, 나노복합재료 형성시, 에폭시 환이 개환됨을 알 수 있다.

나노복합재료 형성시의 반응열을 DSC로부터 구하

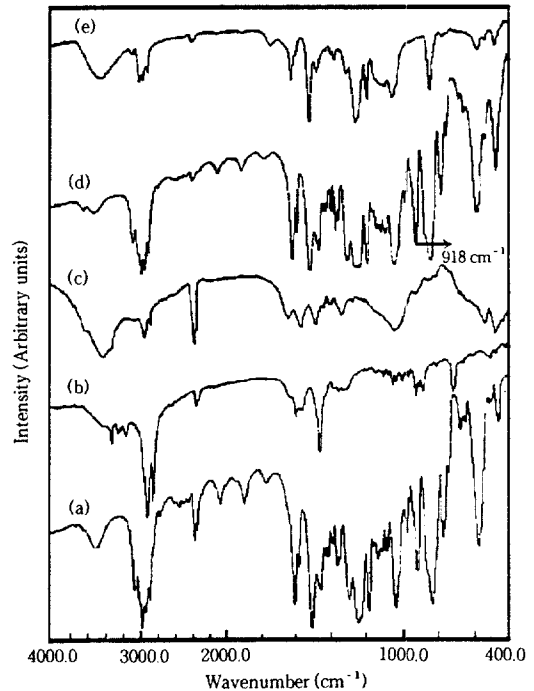


Figure 3. FT-IR spectra of (a) DGEBA, (b) stearylamine, (c) sa-MMT, (d) DGEBA-MMT, and (e) nanocomposite.

였다. Fig. 4는 sa-MMT를 DGEBA에 5:95 (w/w)로 분산시킨 후 이 혼합물의 열적 특성을 나타낸 DSC 곡선이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산되는 것과 에폭시 경화반응이 급작스럽게 일어남을 알 수 있었다. 피크면적을 근거로 나노복합재료의 반응열을 구한 결과 462 J/g 이었으며, 중합 및 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산이 일어나는 온도는 $221\text{ }^{\circ}\text{C}$ 였다.

Fig. 5는 순수 에폭시수지의 경화 반응시 열적 특성을 나타낸 DSC 곡선이다. 이는 스테아릴아민이 온의 중합 촉매 효과를 조사하기 위한 목적으로 도시하였다. 촉매를 사용하지 않는 무촉매 중합온도는 $307\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 나노복합재료 합성시 중합온도인 $221\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 비교하면 훨씬 높은 온도에서 반응이 일어났지만, 반응열은 498 J/g 이었다. 앞서 언급한 바에 같이, 나노복합재료의 경우는 462 J/g 이었으며 나노복합재료내에는 MMT가 5 wt% 들어 있음을 보정한다면 반응열은 487 J/g 로, 순수 에폭시수지의 경화 반응열 498 J/g

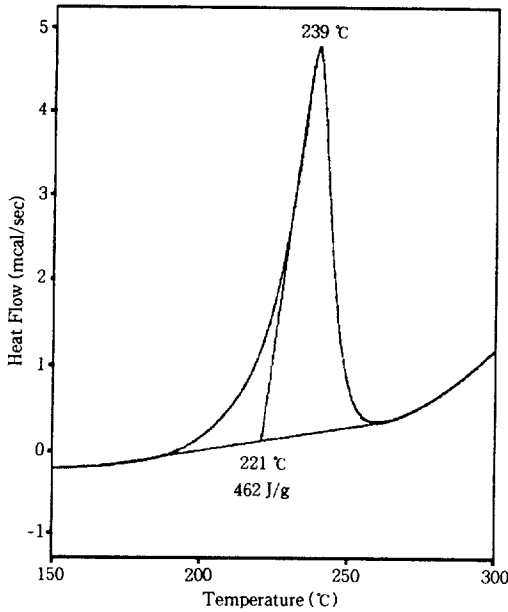


Figure 4. Differential scanning calorimetry curve for the polymerization of DGEBA in the presence of 5 wt% sa-MMT at a heating rate of 20 °C/min.

와 비슷함을 알 수 있었다.

점토 및 에폭시수지와의 나노복합재료 형성시 활성화 에너지를 구하기 위하여, gallery내에 5 wt%의 sa-MMT가 있을 때 승온온도 (e.g. 10-25 °C/min)와 중합온도와의 관계를 DSC로 조사하였다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이, 최대피크온도 (T_p)는 승온속도 (ϕ)에 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 즉, 승온속도가 (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 25 °C/min에 따라 최대피크온도는 224.9, 232.2, 239.3, 243.7 °C였다. 따라서, 다음과 같은 실험적으로 유도된 T_p 및 ϕ 에 관한 식으로부터,²¹⁻²³ 반응 차수에 무관한 활성화 에너지 (E_a)를 구하였다.

$$\frac{d \ln \phi}{d(1/T_p)} = - \frac{1.052 E_a}{R} \quad (1)$$

실험치로부터 (1)번 식의 좌변을 구한 결과, -12,430이었다. 따라서, 활성화 에너지 (E_a)를 구한 결과 98.2 kJ/mol였다. 통상의 에폭시 중합시 보고된^{24,25} 활성화 에너지는 75-88 kJ/mol이다. 따라서 나노복합재료 합성시 활성화 에너지는 통상적인 에폭

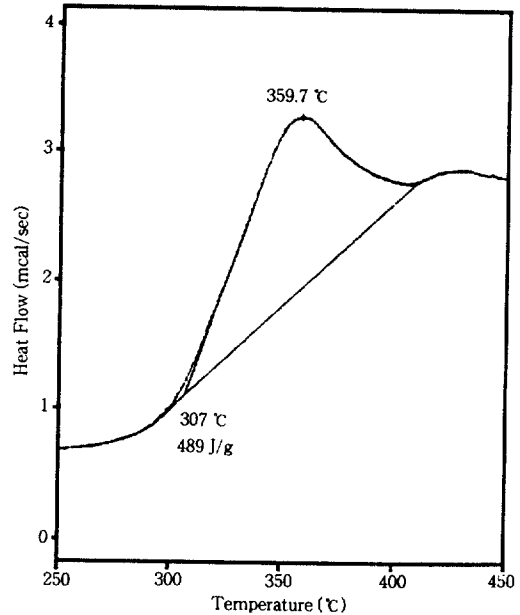


Figure 5. Differential scanning calorimetry thermogram for the polymerization of DGEBA at a heating rate of 20 °C/min.

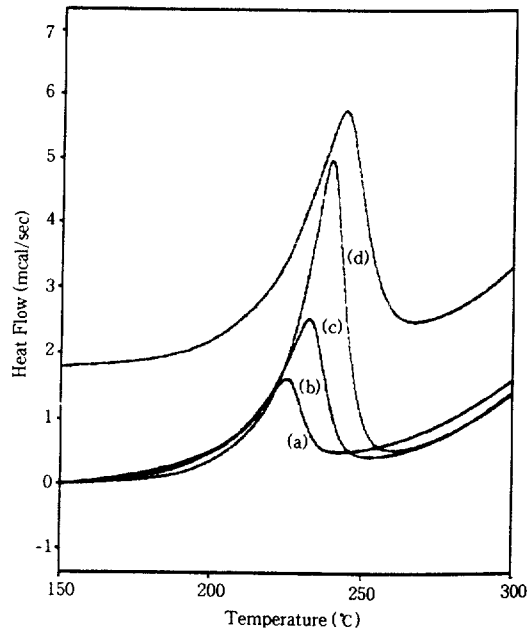


Figure 6. DSC thermograms for DGEBA polymerization catalyzed by 5 wt% sa-MMT at heating rates of (a) 10 °C/min, (b) 15 °C/min, (c) 20 °C/min, and (d) 25 °C/min.

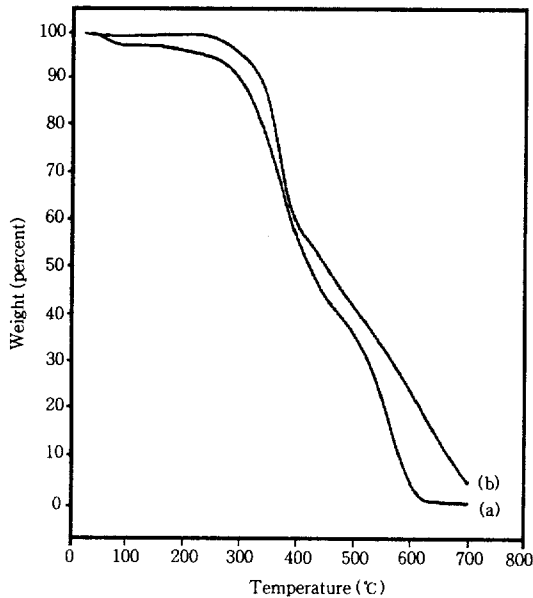


Figure 7. Thermogravimetric analysis curve (20 °C/min) for (a) neat epoxy resin and (b) nanocomposite.

시중합의 활성화 에너지보다 약간 크지만, 그 차이는 미미함을 알 수 있었다. 만약 나노복합재료 합성시 활성화 에너지가 크다면, 고분자 사슬이 MMT의 층간에 삽입되는데 공간적 입체장애를 받기 때문에로 해석할 수 있지만, 본 실험에서 보는 바와 같이 값의 차이가 크지 않기 때문에, 에폭시 단량체인 DGEBA가 MMT의 층간에 삽입되는데 공간적 입체장애를 크게 받지 않는다고 해석할 수 있다.

중합반응에 대한 pre-exponential 혹은 진동인자 (A)는 다음과 같은 식으로부터 구하였다.

$$A = \frac{\varphi E_a \exp \frac{E_a}{RT_p}}{RT_p^2} \quad (2)$$

이 식으로부터 구한, 나노복합재료의 pre-exponentials A 는 7.13×10^{11} 였다.

Fig. 7은 나노복합재료의 열적 안정성을 검토하기 위하여 순수 에폭시수지와와의 TGA 곡선을 비교한 것이다. 그림에서 보는 것과 같이, 나노복합재료 경우는 220 °C까지는 우수한 열적 안정성을 유지하며, 그후 서서히 열분해가 일어나 310 °C에 이르면 무게 감소

는 전체의 약 5 wt%가 되었다. 한편, 순수 에폭시수지의 경우는 245 °C에서의 무게 감소가 약 5 wt%가 되었다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이, 전체적으로 나노복합재료와 통상의 에폭시수지는 열적 안정성이 비슷함을 알 수 있었으며, 나노복합재료의 열 안정성에 관한 더 자세한 실험은 현재 진행 중이다.

결론

1차 아민인 스테아릴아민 염을 몬모릴로나이트(MMT)에 삽입시킨 후, 에폭시 단량체인 DGEBA를 경화시키면 고분자 매트릭스내에 MMT의 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산된 나노복합재료를 얻을 수 있었다. 그리고 각 층간의 간격은 100~150 Å로 실리케이트층이 균일하게 분산되어 있음을 XRD와 TEM으로 확인하였다. FT-IR 분석결과, 나노복합재료 형성시 에폭시기가 개환됨을 확인하였다. 또 나노복합재료 형성시 열적 성질을 조사한 결과 나노복합재료 반응열은 462 J/g이고 활성화 에너지는 98.2 kJ/mol로 통상적인 에폭시 중합의 값보다 약간 컸다.

참고 문헌

1. B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes", Elsevier, New York, 1979.
2. B. K. G. Theng, "The Chemistry of Clay-Organic Reactions", Adam Hilger, Ltd., London, 1974.
3. A. Blumstein, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 2653 (1965).
4. M. G. Kanatzidis and C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4139 (1989).
5. W. M. R. Divigalpitiya, R. F. Frindt, and S. R. Morrison, *J. Mater. Res.*, **6**, 1103 (1991).
6. J. E. Pillion and M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **2**, 222 (1991).
7. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Prod.*, **171**, 45 (1990).
8. Y. Kojima, A. Usuki, A. Okada, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci. Part A*, **31**, 983 (1993).
9. A. Usuki, Y. Kojima, A. Okada, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kumigaito,

- J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
10. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
11. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 2144 (1995).
12. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 573 (1994).
13. T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
14. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **7**, 1597 (1995).
15. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 20 (1996).
16. G. S. Sur, J. G. Ryu, and S. G. Lyu, *Polymer Abstract (Korea)*, **22**(2), 139 (1997).
17. J. G. Ryu, S. G. Lyu, B. Y. Shin, and G. S. Sur, *Polymer Abstract(Korea)*, **22** (2), 204 (1997).
18. J. G. Ryu, S. G. Lyu, and G. S. Sur, *Kor. Ind & Eng. Chem. Abstract*, 242 (1997).
19. R. E. Grim, "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, New York, 1953.
20. Private communication with Dr. J. W. Lee.
21. R. B. Prime, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", E. Turi, Ed., Academic, New York, 1981.
22. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973).
23. T. J. Ozawa, *Therm. Anal.*, **2**, 301 (1970).
24. S. J. Swarim and A. M. Wims, *Anal. Calorim.*, **4**, 155 (1976).
25. M. Cizemciogly and A. Gupta, *SAMPLE Q.*, April, 16 (1982).