

## 에폭시 수지와 충상광물로부터 나노복합재료의 합성

강재현 · 유성구 · 서길수<sup>†</sup>

영남대학교 응용화학공학부

(2000년 1월 26일 접수)

## Nanocomposites from Epoxy Resin and Layered Minerals

Jae Hyun Kang, Sung Gyu Lyu, and Gil Soo Sur<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

<sup>†</sup>e-mail : gssur@ynucc.yeungnam.ac.kr

(Received January 26, 2000)

**요약:** 본 연구에서는 새로운 형태의 에폭시-광물 나노복합재료를 합성하기 위한 충전재를 충상 화합물인 나트륨-montmorillonite (Na-MMT)와 octadecyltrimethylammonium bromide와의 이온 교환 반응으로부터 얻었다. 이렇게 합성된 octadecyltrimethylammonium-MMT에 3-aminopropyl triethoxysilane (APS)를 반응시켜 충상물질의 내부에 aminopropyl기가 삽입된  $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3$ -APS-MMT를 합성하였다. 개질된 MMT의 층간거리와 구조를 X-선 회절 (XRD), IR 그리고 고상  $^{29}Si$  CP/MAS NMR을 이용하여 확인하였다. 이어서  $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3$ -APS-MMT 존재하에 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)를 중합시켜 광물-고분자 나노복합재료를 합성하였다. 그리고 얻어진 나노복합재료의 구조를 XRD, 투과전자현미경 (TEM) 그리고 주사전자현미경 (SEM)으로 확인하였다. 확인 결과 합성된 유기몬토릴로나이트는 에폭시 고분자 내에서 실리케이트 층이 완전히 박리되어 있으며 단일층으로 고분자 매트릭스 내에 잘 분산되어 있음을 알았다.

**ABSTRACT:** A new type of filler for epoxy-clay nanocomposites has been prepared by the reaction of octadecyltrimethylammonium bromide and layered sodium montmorillonite (MMT) via an ion-exchange reaction. The gallery space was further modified by grafting the aminopropyl groups via a reaction between a octadecyltrimethylammonium-MMT and 3-aminopropyltriethoxysilane (APS). The interlayer modification of MMT was confirmed by XRD, IR, and solid-state  $^{29}Si$  CP/MAS NMR. Furthermore, clay-polymer nanocomposites have been synthesized by the polymerization of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and  $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3$ -APS-MMT. The resulting hybrid nanocomposites were characterized by XRD, transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The results proved that the organomontmorillonite could be exfoliated and uniformly dispersed in the epoxy matrix.

**Keywords:** nanocomposite, epoxy, exfoliated, intercalated, 3-aminopropyltriethoxysilane.

### 서론

지난 10년 동안 무기-유기 고분자 hybrid 제조에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 그중 한가지 방법은 졸-겔 방법을 응용하는 것으로, 고분자 매트릭스 내에서 가수분해와 축합반응을 통하여 무기화합물을

in situ로 생성시키는 방법이다.<sup>1,2</sup> 상온에서 반응이 가능한 이점이 있는 반면 가수분해 및 축합반응 시 부산물이 생겨 hybrid 제조 시 치수 안정성을 유지하기가 어려운 점이 있다. 또 다른 방법으로는 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)와 같은 나노크기의 무기 cluster를 유기 고분자에 도입하는 방

법이 있으며, 최근에는 무기 충상 광물을 고분자 매트릭스에 분산·박리시키는 나노복합재료에 특히 관심이 집중되고 있다. 이중 hectorite와 montmorillonite와 같은 충상구조를 지니는 clay가 나노복합재료의 충전재로 많이 사용되고 있다. Polycaprolactone,<sup>1,2</sup> polypropylene,<sup>3</sup> poly(ether-amine),<sup>4,5</sup> nylon 6,<sup>6</sup> poly(*N*-vinylcarbazole),<sup>7</sup> poly(ethylene oxide),<sup>8</sup> polyester,<sup>9</sup> polyimide,<sup>10</sup> poly(methyl methacrylate),<sup>11</sup> polyurethane,<sup>12</sup> polystyrene에<sup>13</sup> 5 wt% 미만의 clay를 혼합하여 제조한 나노복합재료는 난연성의 증가, 기계적 물성 증가, barrier특성 증가, 치수 안정성 증가, 투명성 증가, 열변형 온도 증가, 밀도 감소 등 다양한 물성이 향상된다는 사실이 보고되고 있다. 이러한 성질이 향상되는 것은 clay입자의 높은 비표면적과 고분자와의 강력한 상호작용 때문으로 여겨지고 있으며, 현재 많은 연구가<sup>1-13</sup> 진행중이지만 상호작용의 성질, 강도 등에 대해서는 아직 잘 이해되지 않고 있다.

일반적으로 나노복합재료의 종류에는 clay의 실리케이트층이 고분자 매트릭스에 완전히 분산된 박리형 나노복합재료(exfoliated nanocomposite)와 실리케이트 층 사이로 고분자가 삽입된 삽입형 나노복합재료(intercalated nanocomposite)로 분류되며, 특히 실리케이트 층이 한층 한층 균일하게 고분자 매트릭스 내에 분산된 박리형 나노복합재료는 뛰어난 물성을 보이고 있지만 clay내의 실리케이트 층의 음전하와 층간의 양전하 사이의 강한 정전기적 인력으로 인해 합성이 용이하지 않다.

충상광물을 고분자의 충전재로 사용하기 위해서는 친수성을 지니는 clay의 표면을 개질하는 것이 중요하며, 특히 나노복합재료의 물성을 향상시키기 위해서는 충상 clay 광물이 고분자 매트릭스 내에서 완전 박리되는 것이 중요하므로, 본 연구에서는 대표적인 열경화성 수지인 에폭시 수지가 쉽게 충상 clay 광물 내로 삽입과 아울러 중합할 수 있도록 먼저 4차 암모늄이온인 octadecyltrimethylammonium염을 충상 clay 광물층의 하나인 몬모릴로나이트(이하 MMT)에 삽입시키고, 계속해서 3-aminopropyltriethoxysilane(이하 APS)과 반응시켜, 유기 MMT 내에 아민기가 도입된 새로운 형태의 유기 clay를 합성하였다. 합성된 유기 clay는 층간에 알킬암모늄염이 존재

하므로 열경화성 수지인 에폭시수지 단량체인 diglycidyl ether of bisphenol A(이하 DGEBA)를 삽입한 후, 실리케이트 층 표면에 있는 아민기로 부터 DGEBA의 개환 경화 반응을 통하여 박리형 나노복합재료를 합성하는 것이 본 연구의 목적이다.

## 실 험

**실험재료.** Smectite clay의 Na<sup>+</sup>-montmorillonite는(이하 Na<sup>+</sup>-MMT) 일본 Kunimine사의 Kunipia F를 정제하여 사용했다. 즉 먼저 Na<sup>+</sup>-MMT 10 g을 증류수에 분산시켜, 3일간 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl(1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 °C에서 24시간 동안 교반하여 원심 분리하였다. 이때 분리액에 0.1 N AgNO<sub>3</sub> 용액을 가하여 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수 세척과 원심분리(속도: 10000 rpm)를 반복하여 얻은 정제된 Na<sup>+</sup>-MMT를 동결 건조하여 다음 실험에 사용하였다. 이것의 양이온 교환능(이하 CEC)은 119 mequiv/100 g이었다. 에폭시 단량체로 사용한 DGEBA는 국도화학(YD-128)으로부터 공급받아 사용했고, octadecyltrimethylammonium bromide(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>), APS 등 본 연구에 사용된 모든 시약은 Aldrich사로부터 공급받아 정제하지 않고 바로 사용했다.

**친 유기성 MMT 및 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-APS-MMT 합성.** 이미 논문에 보고한 방법과 동일한 방법으로<sup>5</sup> C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>와 Na<sup>+</sup>-MMT를 반응시켜 친유성 MMT인 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>-MMT를 합성한 후 이것을 ethanol과 물을 1:2의 비율로 된 용액으로 세척하고 원심 분리하는 과정을 3-4회 반복한 후 동결 건조하였다. 이를 다시 상온에서 24시간 동안 진공 건조하여 정제된 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>-MMT를 얻고 이를 분급하여 53 μm이하 부분만 취해 다음 반응에 이용하였다.

합성한 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>-MMT의 실리케이트 층에 아민기를 도입하기 위하여 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>-MMT를 톨루엔에 6시간 동안 교반 분산시킨 후, APS를 clay/APS=1/3(wt/wt)의 비로 가하여 48시간 동안 질소 분위기 하에서 반응시켜 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-APS-MMT를 합성하였다. 반응이 끝난 후 원심 분리하여 아세톤과 에탄올을 1:1의 비율로 된

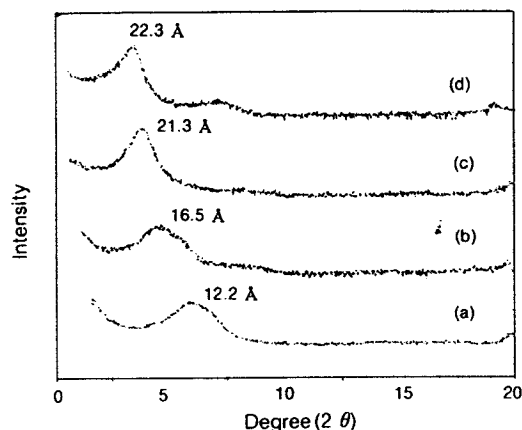
용액으로 여러번 세척하여 미 반응물을 제거하고 진공 오븐에서 48시간 동안 40 °C에서 건조한 후 53  $\mu\text{m}$  이하만을 분급하여 사용하였다.

**박리형 나노복합재료의 합성.** DGEBA에 합성한  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-APS-MMT}$ 를 일정량 넣고 75 °C에서 30분간 교반하여 DGEBA를 삽입시켰다. 그 후, 교반기에서 승온속도 10 °C/min으로 교반하여 에폭시 수지의 나노복합재료를 합성하였다.

**IR, TGA, XRD, TEM, SEM 및  $^{29}\text{Si-NMR}$ .** DGEBA의 경화반응을 확인하기 위해 JASCO 사의 FT-IR 5300 적외선 분광 스펙트럼을 사용하였으며 열중량분석기 (thermogravimetric analyzer, TGA) (Polymer Laboratories, TGA 1500)는 질소 기류 하에서 20 °C/min으로 가열하면서 분석하였다. 그리고 X-선 회절패턴은 Cu-K $\alpha$  radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여  $\text{Na}^+\text{-MMT}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{-MMT}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-APS-MMT}$ , 나노복합재료의 X-선 회절패턴으로 얻었다. TEM용 샘플은 embedding 시약 (Hard-Spurr)과 함께 캡슐 내에 넣은 후 24시간 동안 60 °C중합한 후 다이아몬드 칼이 부착된 microtome을 이용하여 두께가 약 70-90 nm로 잘라 TEM용 사진은 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-600로부터 얻었다. 고체상태  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR은 Varian Unity Inova 300WB를 사용하여 59.60 MHz에서 pulse width는 4.5  $\mu\text{s}$ 로 하였으며 external standard는 tetramethylsilane을, recycle delay는 1초로 하여 스펙트럼을 얻었다. 한편 SEM은 field emission source가 부착된 Hitachi S-4100을 이용하여 MMT의 표면변화를 관찰하였다.

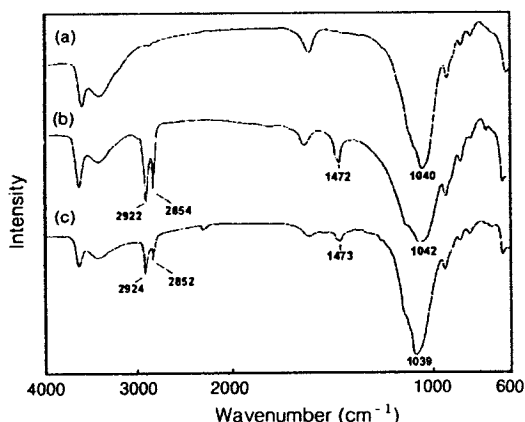
## 결과 및 고찰

일반적으로 충상물질을 이용한 에폭시 나노복합재료를 제조하기 위해서는 충상물질의 층간거리를 넓혀주기 위하여 알킬암모늄 이온을 삽입시킨다. 이때 알킬암모늄 이온이 1차 내지 2차 알킬암모늄 이온이 삽입되었을 경우에 에폭시 단량체인 DGEBA를 삽입시켜 경화반응을 시키면 알킬암모늄 이온이 경화제로서 작용하여 에폭시 나노복합재료를 제조할 수 있



**Figure 1.** XRD patterns of (a)  $\text{Na}^+\text{-MMT}$ , (b)  $\text{APS-MMT}$ , (c)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{-MMT}$ , and (d)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-APS-MMT}$ .

다. 그러나 4차 알킬암모늄 이온만을 삽입시켰을 경우 DGEBA의 경화반응이 일어나지 않기 때문에 에폭시 나노복합재료를 제조할 수 없다. 그러나 4차 알킬암모늄 이온과 경화제로서 1차 또는 2차 알킬암모늄 이온을 동시에 삽입시켜 에폭시 나노복합재료를 제조할 경우 1차 또는 2차 알킬암모늄 이온만으로 제조된 나노복합재료 보다 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 MMT의 층이 균일하게 분산되어 있음을 보고하고 있다.<sup>4</sup> 이러한 기존의 방법 외에 새로운 방법으로 에폭시 나노복합재료를 제조하기 위하여 MMT를 개질하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 (a)는  $\text{Na}^+\text{-MMT}$ 를 나타내는 것으로 d spacing 값 (001 회절 피크)이 12.2 Å이었다. 그림 (b)는  $\text{Na}^+\text{-MMT}$ 의 층간에 APS를 삽입시켰을 경우  $\text{Na}^+\text{-MMT}$ 의 고유 피크가 사라지고 MMT의 층간거리가 약 16.5 Å로  $\text{Na}^+\text{-MMT}$ 의 층간에 APS가 삽입되어 약 4.3 Å이 증가하였음을 알 수 있다. (c)는  $\text{Na}^+\text{-MMT}$ 와  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ 를 이온반응을 통하여 치환시킨 결과로써 MMT의 층간 거리가 약 21.3 Å인 새로운 낮은 각의 피크가 관찰되었으며, 이는  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 이 MMT층 사이에 삽입되었음을 의미한다. (d)는  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-APS-MMT}$ 로서 d spacing값은 22.3 Å로 (c)와 비슷하였다. 이것은 APS의 분자 크기가 별로 크지 않기 때문에 MMT층의 silanol기와 반응하여도 크게

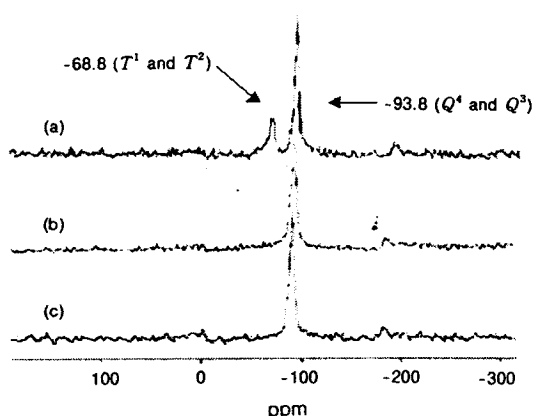


**Figure 2.** FT-IR spectra of (a)  $\text{Na}^+$ -MMT, (b)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -MMT, and (c)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -APS-MMT.

차이가 나지 않음을 의미한다.

다음은 MMT의 삽입된 유기기가 반응되었는지를 확인하기 위하여  $\text{Na}^+$ -MMT,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -MMT 그리고  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -APS-MMT의 IR 스펙트럼을 Figure 2에 도시하였다.  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  이온이 MMT에 삽입됨에 따라 (a)  $\text{Na}^+$ -MMT에서는 볼 수 없었던 각종 밴드가 (b)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -MMT에서는 관찰되었다. 즉,  $2922\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 가,  $2851\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\nu_s(\text{CH}_2)$ 가,  $1472\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\delta_s(\text{CH}_2)$ 가 보이며, 이는 생성물 중에  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  이 존재함을 의미한다. 그리고 실리케이트 층상 구조와 관련이 있는  $1040\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는  $\nu_{(\text{Si}-\text{O})}$  밴드는 반응 전후에 큰 차이가 없음을 알 수 있었고 이는 반응이 진행되어도 실리케이트 층상 구조는 유지됨을 의미한다. 한편, IR 스펙트럼 상에서는 (b)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -MMT와 (c)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -APS-MMT의 차이를 크게 구별할 수 없었다.<sup>14</sup>

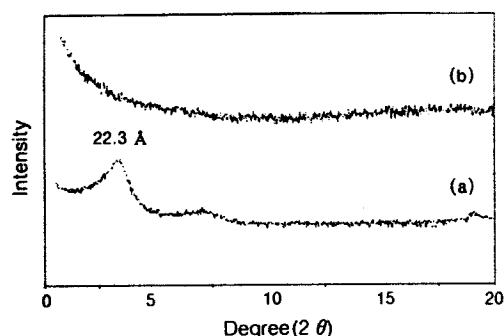
MMT의  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR 시그널과 유기기의 삽입 (intercalation)의 영향을 Figure 3에 도시하였다. Figure 3에서 보는 것과 같이  $\text{Na}^+$ -MMT의  $\text{Q}^3$  ( $\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_3(\text{O}, \text{OH})$ )와  $\text{Q}^4$  ( $\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_4$ ) 때문에 생기는 시그널이  $-93.4\text{ ppm}$  부근에서 나타나며, MMT내에  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  이온이 삽입된 경우에는  $-93.8\text{ ppm}$ 으로 이동되었으며, APS로 처리 후에는 시그널이  $-94.2\text{ ppm}$ 로 이동되었다. 이러한 차이는 MMT와 유기 화합물간의 상호작용 때문으로 생각된



**Figure 3.** Solid-state  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectra of (a)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -APS-MMT, (b)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -MMT, and (c)  $\text{Na}^+$ -MMT.

다. 또, APS가 MMT와 반응하면  $\text{T}^1$  ( $\text{H}_2\text{NPr}-\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_1(\text{O}, \text{OH})_2$ ) 및  $\text{T}^2$  ( $\text{H}_2\text{NPr}-\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_2(\text{O}, \text{OH})_1$ )를 의미하는 시그널이  $-68.8\text{ ppm}$  부근에서 나타났다.<sup>15,16</sup> 이것은 aminopropyl기 (이하  $\text{H}_2\text{NPr}$ )가 치환된 Si를 의미하므로, 이를 통하여 MMT 표면의 silanol기와 APS가 반응하여 아민기가 MMT에 grafting되어 있음을 알 수 있었다.

그리고 개질된 MMT로부터 DGEBA를 경화시켜 에폭시 나노복합재료를 제조하였다. DGEBA의 경화제로서 APS만  $\text{Na}^+$ -MMT의 층간에 삽입시켜 DGEBA를 경화시켰으나 에폭시 나노복합재료를 제조할 수 없었다. 이것은  $\text{Na}^+$ -MMT의 층간에 APS만 삽입시켰을 경우 MMT의 층간거리가 Figure 1에서와 같이 약  $16.5\text{ \AA}$ 으로 DGEBA의 삽입하기에 충분한 층간거리를 제공하지 못했기 때문이다. 이에 MMT의 층간 거리를 충분히 넓혀주기 위하여  $\text{Na}^+$ -MMT와  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ 를 이온반응을 통하여 치환시킨 후, 경화제로서 APS를 삽입시킨 즉,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -APS-MMT로부터 에폭시 나노복합재료를 제조할 수 있었다. 이의 결과를 XRD로 관찰하여 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 (a)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -APS-MMT의 d값은  $22.3\text{ \AA}$ 이었다. 그러나 (b)인 합성된 나노복합재료의 X-선 회절에서는 피크가 전혀 나타나지 않았다. 이는 에폭시 경화반응이 진행됨에 따라 clay의 층간 거리인 d

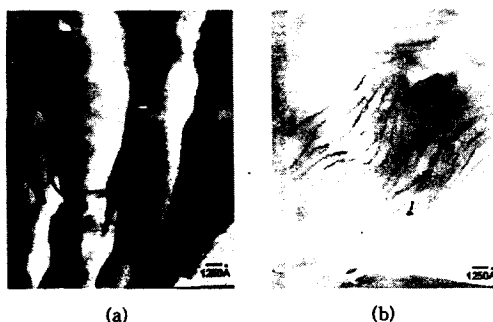


**Figure 4.** XRD patterns of (a)  $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3$ -APS-MMT and (b) exfoliated nanocomposites.

값이 100 Å 이상으로 상당히 멀어지고 실리케이트 층이 고분자 매트릭스에 잘 분산된 박리형 나노복합재료가 형성되었음을 의미한다. 실리케이트 층이 한층 한층 균일하게 분산되어 있는 박리형 나노복합재료와 무기입자가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 통상적인 복합재료는 XRD와 더불어 TEM 사진으로부터 구별할 수 있는데 합성한 에폭시 나노복합재료의 TEM사진을 Figure 5에 도시하였다. 즉, Figure 5(a)는 Na<sup>+</sup>-MMT이며 (b)는 5 wt%의 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-APS-MMT를 DGEBA에 분산시켜 경화시킨 나노복합재료의 TEM사진으로 clay의 실리케이트 층간 거리가 100 Å 이상 완전히 박리된 박리형 나노복합재료가 합성되었음을 보여주고 있다.

합성한 나노복합재료의 표면상태를 SEM을 통하여 관찰한 것을 Figure 6에 도시하였다. 그림 (a)는  $\text{Na}^+$ -MMT 구조가 판상구조임을 잘 보여주고 있으며 (b)는  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -APS-MMT와 DGEBA를 혼합한 상태를 나타내며 (c)는 5 wt%의 유기 MMT와 DGEBA가 반응한 후 얻어진 나노복합재료의 SEM사진이다. (c)의 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 군데군데 홀(hole)이 있음을 알 수 있으며, 이는 DGEBA가 경화 반응되면서 MMT 층간에 삽입되었음을 의미한다.

그리고 에폭시 나노복합재료가 제조되는 과정을 Figure 7에 그리고 반응기구를 아래의 식에 나타내었다. 즉, 에폭시 나노복합재료를 제조하기 위해서는  $\text{Na}^+$ -MMT의 내부를 개질시켜줌과 동시에 단량체인 DGEBA가 삽입할 수 있도록 MMT의 층간거리를 충분히 넓혀 주기 위하여 4차 알킬암모늄 이온으로



**Figure 5.** TEM micrographs of (a) Na<sup>+</sup>-MMT and (b) exfoliated nanocomposites.

치환시킨 후, 경화제로서 APS를 삽입시켰다. 그리고 이것을 DGEBA와 반응시킨 결과 MMT의 층이 단일층으로 분산되어 있는 에폭시 나노복합재료를 제조할 수 있었으며, 반응기구는 아래와 같다.

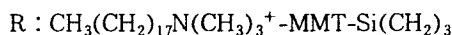
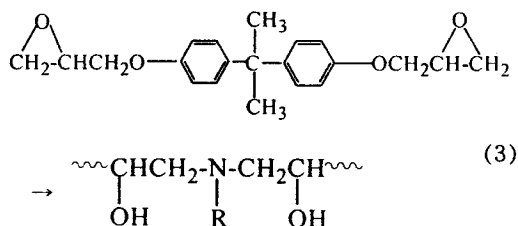
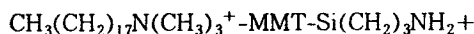
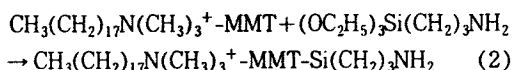
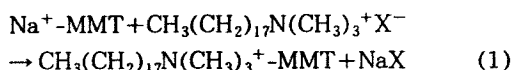
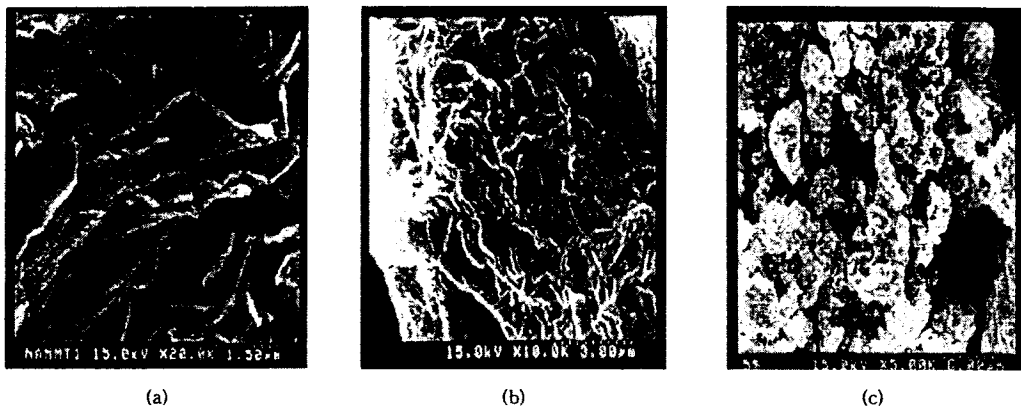
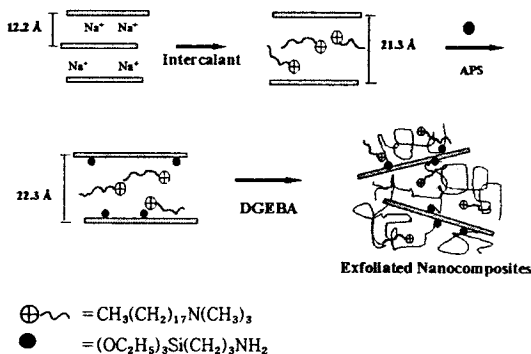


Figure 8은 나노복합재료의 열적 안정성을 검토하기 위하여 순수 에폭시수지와와의 TGA 곡선을 비교한 것이다. 그림에서 보는 것과 같이, (a)는  $C_{18}H_{37}N-(CH_3)_3^+-MMT$ 로 200 °C까지는 열적 안정성을 유지하며, 250 °C에서 470 °C까지 분해가 진행되면서 25%의 무게 감소 현상을 보였다. 이는 MMT내에 유기물

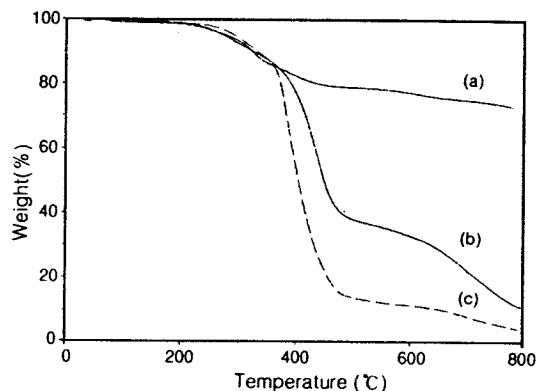


**Figure 6.** SEM micrographs of (a)  $\text{Na}^+$ -MMT, (b) mixture of  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -APS-MMT and DGEBA, and (c) nanocomposite with 5 wt% MMT.



**Figure 7.** Scheme for epoxy/clay exfoliated nanocomposites.

이 있는 경우 열안정성이 매우 좋아짐을 의미한다. 한편 (b)는 나노복합재료 경우로 200  $^{\circ}\text{C}$ 까지는 우수한 열적 안정성을 유지하며, 그후 서서히 열분해가 진행되어 310  $^{\circ}\text{C}$ 에 이르면 무게 감소는 전체의 약 10 wt%가 되었으며 450  $^{\circ}\text{C}$  부근에서 무게감소가 약 50%가 되었다. 한편, (c)는 순수 에폭시수지의 경우로 310  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 무게 감소가 약 10 wt%가 되어 나노복합재료와 유사한 열적 성질을 보였지만, 450  $^{\circ}\text{C}$  부근에서는 85 wt%의 무게 감소를 보여, 나노복합재료보다 열적 안정성이 떨어짐을 알 수 있었다. 이와 같이 나노복합재료의 열안정성이 우수한 것은 에폭시 수지에 분산되어 있는 MMT가 충상물질로서 약 1 nm의 두께인 단일층으로 분산되어 있어 총횡비 (aspect ratio)와 표면적이 매우 크기 때문에 고분자



**Figure 8.** TGA curve of (a)  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -MMT and (b) nanocomposites with 10 wt% MMT, and (c) pure epoxy resin.

매트릭스에 단일층으로 분산되어 있는 MMT의 입자가 고분자수지에 대하여 단열효과를 나타내어 순수한 에폭시보다 열안정성이 우수한 것으로 사료된다.

## 결론

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ 와  $\text{Na}^+$ -MMT를 반응시켜 유기 MMT인 octadecyltrimethylammonium-MMT를 제조하고, 이것을 3-aminopropyltriethoxysilane (APS)를 반응시켜  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -APS-MMT를 얻은 후 그 구조를 고체상태  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, XRD 그리고 IR을 이용하여 확인하였다. 그리고 이것을 충전재로 사용하여 복합재료를 제조한 후 그 구

조를 XRD, 투과전자현미경 (TEM) 그리고 주사전자현미경 (SEM)으로 각각 확인한 결과 합성된  $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3$ -APS-MMT는 에폭시 고분자 내에서 실리케이트 층으로 완전히 박리되어 매트릭스 내에 잘 분산되어 있었고 이에 따라 제조한 복합재료는 박리형 나노복합재료임을 알았다. 그러나 APS만을 삽입시켰을 경우는 DGEBA가 삽입되기 위한 MMT의 층간 거리가 충분치 못하여 에폭시 나노복합재료를 제조할 수 없었다.

감사의 글: 본 연구는 차세대신기술개발 연구비지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 456 (1999).
2. S. G. Lyu, K. S. Bae, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 29 (2000).
3. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
4. G. S. Sur, J. G. Ryu, S. G. Lyu, H. K. Choi, and B. S. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 615 (1999).
5. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
6. L. J. Mathias, R. D. Davis, and W. L. Jarrett, *Macromolecules*, **32**, 7958 (1999).
7. M. Biswas and S. Ray, *Polymer*, **39**, 6423 (1998).
8. H. K. Choi, J. G. Ryu, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 960 (1999).
9. Y. Ke, C. Long, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).
10. C. U. Lee, K. S. Bae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **24**, 228 (2000).
11. F. R. Colomer, *Macromolecules*, **30**, 3612 (1997).
12. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 3769 (1998).
13. M. Sikka, L. N. Cerini, S. S. Ghosh, and K. I. Winey, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics*, **34**, 1443 (1996).
14. K. Endo, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 3352 (1994).
15. M. Ogawa, S. Okutomo, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7361 (1998).
16. C. Zhang, F. Babonneau, C. Bonhomme, R. M. Laine, C. L. Soles, H. A. Hristov, and A. F. Yee, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8380 (1998).