

몬모릴로나이트와 에폭시수지로부터 합성된 나노복합재료의 구조적 특성에 관한 연구

서길수[†] · 류정걸 · 유성구 · 최현국* · 김봉식

영남대학교 응용화학공학부, *상주대학교 화학공학과
(1999년 3월 31일 접수, 1999년 5월 21일 채택)

Structural Properties of Epoxy-Montmorillonite Nanocomposites

Gil-Soo Sur[†], Joung-Gul Ryu, Sung-Gyu Lyu, Hyun-Kuk Choi*, and Bong-Sik Kim

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

*Department of Chemical Engineering, Sangju National University, Kyung-Buk 742-711, Korea

(Received March 31, 1999; accepted May 21, 1999)

요약: 스테아릴트리메틸암모늄 이온만 삽입된 몬모릴로나이트는 나노복합재료를 형성하지 못하였다. 그러나 스테아릴트리메틸암모늄과 m-페닐렌디아민모늄 염이 함께 삽입된 몬모릴로나이트와 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)와 가열하면 중합반응이 일어나 폴리에테르-몬모릴로나이트의 나노복합재료를 합성하였다. 합성한 나노복합재료를 XRD과 TEM을 통하여 에폭시 매트릭스내의 몬모릴로나이트의 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산되어 있음을 확인하였다. 그리고 각각의 실리케이트 층간거리는 250~500 Å 정도였다.

Abstract: Polyether-clay nanocomposite was not polymerized with stearyltrimethylammonium ion exchanged montmorillonite, but it was self-polymerizable when heated with both stearyltrimethylammonium and m-phenylenediammonium ions intercalated montmorillonite to form polyether-clay nanocomposites. Molecular dispersion of montmorillonite within the crosslinked epoxy matrix was verified using X-ray diffraction and transmission electron microscopy found that the final product contains a uniform dispersion of exfoliated 10 Å thin clay layers separated by 250~500 Å of polyether polymer, thus verifying the nanocomposite structure.

Key words: Nanocomposite, Intercalation, Exfoliation, Epoxy, Montmorillonite

1. 서 론

최근 많은 주목을 받고 있는 나노복합재료는 마이크로 내지 마이크로 복합재료와는 판이한 물리 화학적 특성을 나타낸다. 즉, 통상의 고분자에 비해 나노복합재료는 기계적 강도[1], 이온 전도성[2,3], barrier 특성[4], 팽윤저항[5], 그리고 가스 투과도[6] 등 전반적인 물성이 향상된다는 각종 연구결과가 발표되고 있다[7-9]. 예로, Toyota 연구진들은 약 5 wt %의 몬모릴로나이트 점토[10,11]를 nylon-6에 가해 합성한 나노복합재료와 nylon-6을 비교한 결과, 장력(tensile strength)은 68.6 MPa에서 97.2 MPa로, modulus는 1.11 GPa에서 1.87 GPa로, 열변형 온도(heat distortion temperature)는 65 °C에서 152 °C로 현저히 향상된다는 사실 등을 보고하고 있으며, 그 원인은 몬모릴로나이트의 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있으며, 실리케이트층의 높은 중형비(일반적으로 100~1000범위)[14] 때문으로 인식되고 있다.

일반적으로, 고분자 매트릭스에 점토입자가 분산되어 얻어지는 복합재료는 3가지 형태를 이룬다[12]. 통상의 복합재료는 일반적으로 약 10 Å 두께를 가진 점토내 실리케이트층이 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있는 상태를 말한다. 그리고 점토의 층간에 모노머나 올리고머가 일부 삽입된 복합재료인 intercalated composites(이하 삽입형 복합재료)라 말하며, 층간에 삽입된 모노머나 올리고머의 경화 또는 중합반응을 통해 점토내 실리케이트층이 한층 한

층 균일하게 고분자 매트릭스 내에 분산된 소위 exfoliated nanocomposites(이하 박리형 나노복합재료)는 점토의 양이 적음에도 불구하고 실리케이트층이 고분자 매트릭스에 완전히 분산되어 다양한 물성의 향상이 기대되는 재료이다.

삽입형 고분자-점토 나노복합재료는 일반적으로 고분자를 점토 내에 삽입시키거나, 점토의 층간[13-15]에 단량체를 in situ 방법으로 중합시켜 합성한다. 그러나, 고분자 매트릭스 내에서 점토의 실리케이트층을 한층 한층 균일하게 분산시키는 것은 쉽지 않다. 왜냐하면, 실리케이트층의 음전하와 층간의 양전하 사이의 강한 전기적 인력을 극복하기 위한 추진력을 얻기가 용이하지 않기 때문이다.

본 연구실에서는 나노복합재료에 대한 일련의 연구를 통하여 [16-22], 실리케이트층간의 강한 전기적 인력을 극복하기 위한 추진력으로서 실리케이트의 층내에서 경화 및 중합을 추구하는 층간 중합을 이용하여 전기적 인력을 극복하고자 하였다.

먼저 실리케이트의 층내에 스테아릴암모늄 브로마이드와 같은 1차 및 2차 아민의 염을 몬모릴로나이트에 먼저 삽입시킨 후 이를 에폭시의 단량체인 diglycidyl ether of bisphenol A(이하 DGEBA)에 용매화시킨 후 경화시키면 몬모릴로나이트의 각 실리케이트층이 고분자 매트릭스에 한층 한층 균일하게 분산된 나노복합재료를 합성할 수 있다. 그러나 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드와 같은 4차 암모늄염을 이용하면 몬모릴로나이트의 각 실리케이트층이 고분자 매트릭스에 한층 한층 균일하게 분산된 나노복합재료를 얻을 수 없음을 확인하였다. 따라서, 4차 암모늄염을 사용하는 경우에도 쉽게 박리형나노복합재료를 합성할 수 있는 새로운 방법에

[†] 주 저자 (e-mail: gssur@ynuucc.yeungam.ac.kr)

관한 연구를 진행하였다.

이에 따라, 본 연구에서는 먼저 스멕타이트(smectite)계 점토인 Na^+ -montmorillonite(이하 Na^+ -MMT)의 층간에 존재하는 나트륨 이온을 4차 암모늄염인 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드와 에폭시 경화제인 m-페닐렌디아민(이하 m-PDA)의 염을 함께 교환시킨 후, 에폭시 단량체인 DGEBA에 용매화하고, 이를 경화시켜 몬모릴로나이트의 각 실리케이트층이 고분자 매트릭스에 한층 한층 균일하게 분산된 박리형 나노복합재료를 합성하는 방법을 추구하였다[17]. 또, 본 연구에서는 투과전자현미경(이하 TEM)과 X-선 회절(이하 XRD)장치를 이용하여 에폭시수지내에 몬모릴로나이트의 각 실리케이트층의 분산 정도를 규명하였다.

2. 실험

2.1. 재료

Na^+ -MMT는 Kunipia F(일본 Kunimine사 제품)를 정제하여 사용하였으며, 이것의 양이온교환능(cationic exchange capacity; 이하 CEC)은 119 mequiv/100 g이었다. 에폭시 단량체로 사용한 DGEBA는 국도화학으로부터 공급받았다. 그 외 본 연구에서 사용된 m-PDA와 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드는 Aldrich사로부터 공급받아 정제하지 않고 사용하였으며, 그리고 m-페닐렌디아민 브로마이드는 m-PDA와 HBr로부터 합성하여 사용하였다.

2.2. sp-MMT 및 st-MMT합성

먼저 Na^+ -MMT 20.0 g을 1 L 증류수에 분산시킨 후, 3일 동안 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl (1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 °C에서 24시간동안 교반한 후 원심분리하였다. 이때 분리액에 0.1 N AgNO_3 용액을 소량 가하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수 세척과 원심분리(속도: 10000 rpm)를 반복하여 얻은 정제된 Na^+ -MMT를 동결건조 하여 다음 실험에 사용하였다. 정제된 Na^+ -MMT 4 g을 증류수 100 mL에 분산시킨 후 같은 물 비인 스테아릴암모늄 브로마이드 0.94 g과 m-페닐렌디아민 브로마이드 0.54 g을 함께 가하고, 75 °C에서 24시간 동안 반응시킨 후 원심분리하여 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드와 m-페닐렌디아민 브로마이드가 함께 삽입된 몬모릴로나이트(이하 sp-MMT)를 얻었다. 또, 같은 요령으로 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드 1.88 g만을 이용하여 이것이 삽입된 몬모릴로나이트(이하 st-MMT)를 얻었다. 이때 분리액에 0.1 N AgNO_3 용액을 소량 가하여 더 이상 브롬 이온이 검출되지 않을 때까지 에탄올:물(1:1) 혼합물로 sp-MMT와 st-MMT를 세척과 원심분리를 반복적으로 시도한 후, 동결건조 한다. 그리고 이를 다시 상온에서 24시간 동안 진공건조 하여 정제된 sp-MMT과 st-MMT를 얻고 이를 분급하여 53 μm 이하 부분만 다음 반응에 이용하였다.

2.3. Nanocomposite의 합성

먼저 DGEBA에 대하여 일정한 양의 sp-MMT과 st-MMT를 각각 75 °C에서 30분간 잘 교반하여 DGEBA에 용매화(이하 DGEBA-sp-MMT와 DGEBA-sa-MMT)시켰다. 그리고 이것을 10 °C/min로 승온시켜 에폭시수지 나노복합재료의 합성을 시도하였다. 몬모릴로나이트의 각 실리케이트층이 고분자 매트릭스에 한층 한층 균일하게 분산되는 온도에 이르면, 에폭시 단량체인 DGEBA가 sp-MMT내부로 빨리 들어가면서 계 전체가 순식간에 가루로 변하였다. 그러나 st-MMT의 경우에는 아무런 반응이 일어나지 않았다.

2.4. XRD, TEM, 그리고 SEM

X-선 회절패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal

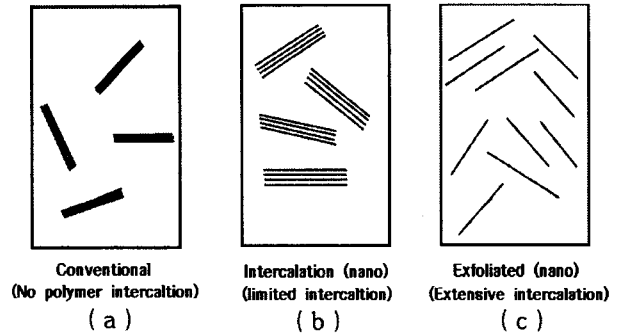


Figure 1. Schematic illustration of the three possible types of polymer-clay composite: (a) conventional, (b) intercalated nano-composite, (c) exfoliated nanocomposite.

monochromatator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 얻었다. 분말인 sp-MMT 및 st-MMT는 통상의 방법으로 X-ray 회절 패턴을 얻었으며, DGEBA-sp-MMT와 DGEBA-sa-MMT의 경우는 이 화합물을 유리판 위에 얇은 막으로 만들어 X-ray 회절 패턴을 얻었다. 한편, TEM용 샘플은 70 °C에서 45분간 두어 부분 경화한 embedding agent (Hard-Spurr)와 함께 캡슐 내에 넣은 후, 24시간 동안 60 °C로 중합한다. 그리고 다이아몬드 칼이 부착된 microtome을 이용하여 두께가 약 70~90 nm로 잘라 만들었다. 부분 경화 epoxy를 사용하는 이유는 몬모릴로나이트의 실리케이트층간에 에폭시수지가 삽입되는 것을 방지하기 위해서이다. TEM용 사진은 가속전압 100 kV가 인가된 Hitach H-600으로부터 얻었다.

주사전자현미경(이하 SEM) 사진은 field emission source가 부착된 Hitach S-4100 SEM을 이용하여 통상의 방법으로 얻었다.

3. 결과 및 고찰

고분자 매트릭스내에서 몬모릴로나이트의 각 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 분산되기 위해서는 음전하를 띤 실리케이트층과 층간의 나트륨 양이온사이의 전기적 인력을 극복할 수 있는 추진력이 있어야 한다.

이러한 효과를 얻을 수 있는 한 가지 방법이 층간 내에서 중합 반응이 진행되는 소위 intragallery 중합 반응의 에너지를 이용하는 것이다.

Figure 1은 나노복합재료의 3가지 형태를 나타낸 것으로서 (a)는 conventional composites, (b)는 intercalated nanocomposites, 그리고 (c)는 exfoliated nanocomposites이다. (a) conventional composites는 점토 입자가 고분자 내에서 응집된 상태로 존재하며, 점토의 층 사이로 고분자의 삽입이 전혀 일어나지 않은 경우이며 (b) 삽입형 나노복합재료(intercalated nanocomposites)는 점토의 층사이로 고분자의 일부만이 삽입된 경우이다. 그리고 (c) 박리형 나노복합재료(exfoliated nano-composites)는 점토 내에 존재하는 각 10 Å 정도의 실리케이트층이 하나하나 완전히 분리되어 연속 상인 고분자 매트릭스에 분산된 경우이다.

Figure 2에서는 4차 암모늄염인 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드와 경화제의 염인 m-페닐렌디아민 브로마이드가 동일 물 비로 몬모릴로나이트에 삽입되는 경우의 XRD 패턴을 나타내었다. 즉 (a) Na-MMT, (b) sp-MMT, (c) DGEBA-sp-MMT, 그리고 이것이 경화된 (d) clay-에폭시 복합체의 XRD 패턴들이다. Figure 2 (a)는 Na-MMT로 $2\theta = 7.06^\circ$, 즉 기준 d-spacing값이 12.5 Å에서 primary 실리케이트 (001)의 피크가 나타났으며, Figure 1(b)는 sp-MMT으로 기준 d-spacing값은 18.2 Å이었다. 이는 스테아릴

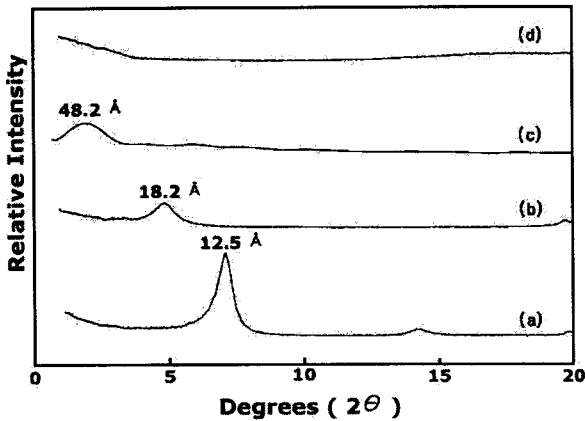


Figure 2. X-ray diffraction patterns of montmorillonite in different physical states; (a) Na-montmorillonite, (b) sp-MMT (c) DGEBA-sp-MMT and (d) exfoliated sp-MMT in epoxy nanocomposite.

트리메틸암모늄 브로마이드와 m-페닐렌디아민모늄 브로마이드가 함께 삽입되어 실리케이트 d-spacing값이 약 5.7 Å 증가함을 보여 주고 있다[23]. 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드의 반 데르 발스 크기를 고려한다면, 층간 내에는 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드가 단일층으로 들어 있다고 추정된다. Figure 2(c)는 DGEBA-sp-MMT로 실리케이트 d-spacing값이 48.2 Å이었다. Figure 2(b)와 비교하면 기준 d-spacing값이 약 30 Å 증가하였고 이는 gallery 내로 상당한 양의 DGEBA가 intercalation되었음을 의미하는 것이다. 컴퓨터 시뮬레이션 결과[24] DGEBA의 크기는 14.6×4.4×3.5 Å이므로 층간에는 DGEBA가 여러 층으로 들어있다고 판단된다. DGEBA대 sp-MMT를 95:5 (w/w)로 혼합한 후, 10 °C/min으로 승온하여 306 °C가 되면, Figure 2(d)에서 보듯이 Bragg scattering이 없어졌다. 이것은 에폭시가 경화 반응이 진행됨에 따라, 몬모릴로나이트의 층간 거리가 약 100 Å 이상으로 상당히 멀어지고, 몬모릴로나이트의 결정구조가 부서지면서 10 Å 정도 두께의 몬모릴로나이트의 각층이 서로 분리되어 고분자 매트릭스에 잘 분산된 나노복합재료가 형성되었음을 의미한다.

같은 방법으로, 4차 암모늄염인 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드를 몬모릴로나이트에 삽입시킨 각종 경우의 XRD 패턴을 Figure 3에 도시하였다. Figure 3(a)와 (c)는 비교를 위하여 각각 도식한 것으로, Figure 3(a)는 1차 아민염인 스테아릴암모늄 브로마이드만 삽입된 몬모릴로나이트를 에폭시의 단량체인 DGEBA와 경화시켜 몬트모릴로나이트의 각 실리케이트층이 한층 한층 에폭시 수지 내에 균일하게 분산된 나노복합재료의 XRD패턴이며, Figure 3(d)는 sp-MMT를 에폭시의 단량체인 DGEBA와 경화반응을 시켜, 몬모릴로나이트의 실리케이트층이 균일하게 분산된 나노복합재료의 XRD패턴을 나타내고 있다. 그리고, Figure 3(b)는 st-MMT의 XRD패턴이며, Figure 3(c)는 DGEBA-st-MMT의 XRD 패턴이다.

sp-MMT와 st-MMT를 각각 DGEBA와 5:95(w/w)로 혼합한 후, 10 °C/min으로 승온시킨 결과, Figure 2(d)에서 보듯이 sp-MMT의 경우는 Bragg scattering이 없어졌다. 이것은 에폭시가 경화 반응이 진행됨에 따라, 몬모릴로나이트의 층간 거리가 약 100 Å 이상으로 상당히 멀어졌으며, 몬모릴로나이트의 결정구조가 부서지면서 10 Å 정도 두께의 몬모릴로나이트의 각층이 서로 분리되어 고분자 매트릭스에 잘 분산된 나노복합재료가 형성되었음을 의미한다. 그러나 동일한 방법으로 한 st-MMT의 경우에는 몬모릴로나이트의 각 실리케이트층이 한층 한층 고분자 매트릭스내에 균일하게 분산된 나노복합재료를 얻을 수 없다. 즉, st-MMT의 경우에

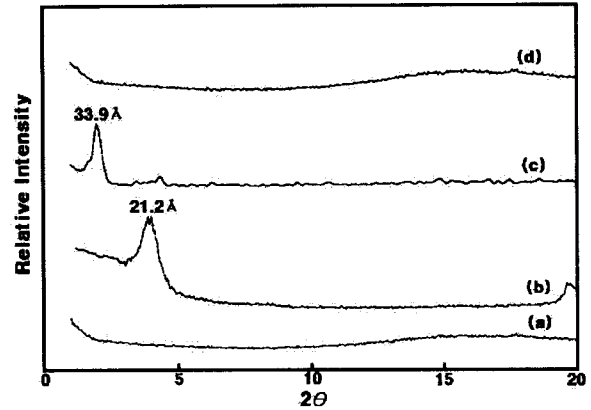


Figure 3. X-ray diffraction patterns of montmorillonite in different physical states: (a) exfoliated sa-MMT in epoxy nanocomposite, (b) st-MMT, (c) DGEBA-st-MMT, and (d) exfoliated sp-MMT in epoxy nanocomposite.

도 DGEBA가 용매화는 되지만 스테아릴암모늄 브로마이드보다 산도(acidity)가 낮기 때문에 경화반응이 일어나지 않고 이에 따라 실리케이트층이 고분자 매트릭스내에 분산된 나노복합재료를 얻지 못하였다. 즉, 1차 아민의 염을 이용하면 몬모릴로나이트의 각 실리케이트층이 잘 분산된 나노복합재료를 합성할 수 있는데 비해, 4차 암모늄염만을 이용하면 나노복합재료를 전혀 얻을 수 없었다. 이에 따라, DGEBA의 잘 알려진 경화제인 m-페닐렌디아민의 염을 4차 암모늄염인 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드와 함께 삽입시킨 후, DGEBA를 5:95(w/w)로 용매화하여 10 °C/min으로 승온시킨다. 이때 DGEBA의 경화반응이 몬트모릴로나이트의 실리케이트층내에서 일어나고 이것이 한층 한층 에폭시 수지 내에 균일하게 분산된 나노복합재료를 얻을 수 있었다. 즉, 실리케이트층이 균일하게 분산된 나노복합재료를 얻기 위해서는 실리케이트층과 층간의 나트륨 양이온사이의 전기적 인력을 극복할 수 있는 추진력이 있어야 한다. 그러기 위해서는 층간중합 반응이 우선적으로 일어나야 하며, 이 경우에는 에폭시의 경화제를 먼저 층간 내에 삽입시킨 후 경화 반응을 시키면 된다는 사실을 알 수 있었다.

고분자-점토 나노복합재료에서 관찰된 층간 높이(h_0)와 층간 내에 암모늄 이온이 이중층(bilayer)으로 있다는 가정을 하는 경우의 이론값(h_e)과 비교하여, $h_0 > h_e$ 이면 실리케이트층이 잘 분산된 박리형 나노복합재료(exfoliated nanocomposite)이며, $h_0 < h_e$ 이면 삽입형 나노복합재료(intercalated nanocomposite)로 분류할 수 있다.

일반적으로 h_e 의 높이는 암모늄 이온의 반데르 발스 길이(이하 I로 표시)를 근거로 쉽게 계산이 가능하며(bilayer층인 경우는 $h_e = 2I$ 이다) 관찰된 층간높이(h_0)는 X-선 회절 측정(d_{001})으로부터 얻은 기준 d-spacing값으로부터 스택타이트계 점토의 두께(9.6 Å)를 뺀으로써 쉽게 결정할 수 있다. 이를 근거로 Figure 3(a)는 균일 분산형 나노복합재료이고 Figure 3(d)는 삽입형 나노복합재료로 분류할 수 있다.

또, 실리케이트층이 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산된 나노복합재료 중 실리케이트층이 서로 평행하면 층간에서 균일하게 중합반응이 진행되었음을 알 수 있으며, 실리케이트층 사이에는 아무런 장거리 ordering이 존재하지 않기 때문에 X-ray 회절이 관찰되지 않는다. 본 연구의 경우, Bragg scattering이 관찰되지 않기 때문에 각 실리케이트층사이에는 아무런 장거리 ordering이 없다는 것을 알 수 있고, 이것을 TEM 사진을 통하여 gallery내에서 불균일한 중합반응이 일어났음을 확인할 수 있었다.

몬모릴로나이트의 실리케이트층이 한층 한층 고분자 매트릭스

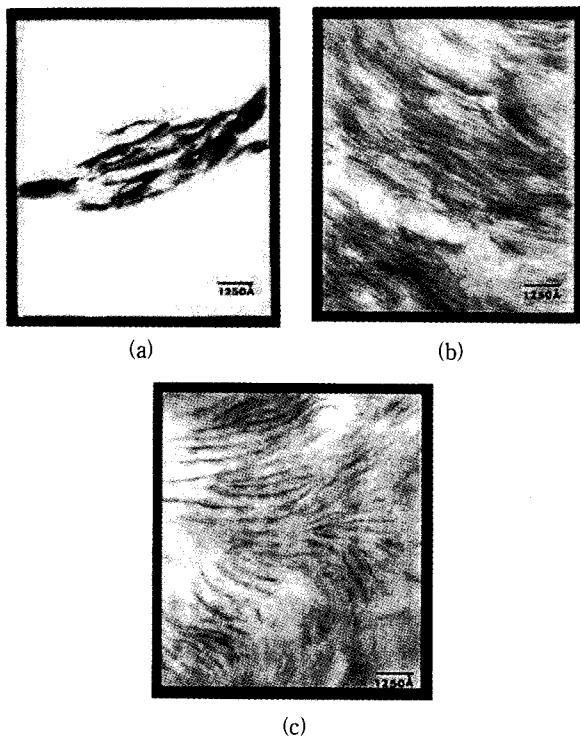
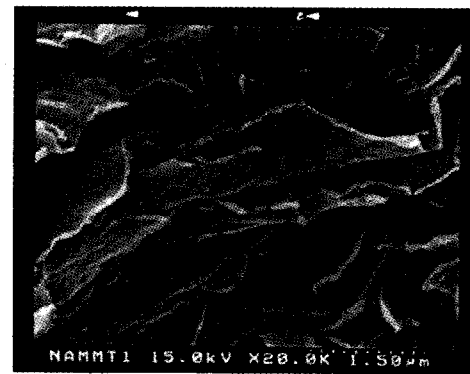


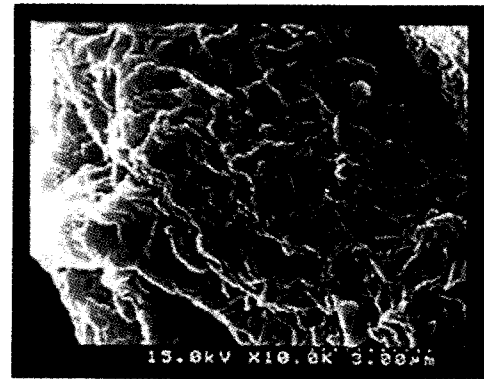
Figure 4. TEM images of nanocomposite with MMT content of several different amount. (a) composite without exfoliation, (b) 5 wt % sa-MMT, (c) 5 wt % sp-MMT.

내에 균일하게 분산된 나노복합재료와 무기입자가 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 통상적인 복합재료는 X선 회절 패턴과 더불어 TEM 사진으로부터 구별 할 수 있다. Figure 4(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-MMT의 외부를 에폭시수지가 감싸고 있음을 알 수 있다. Figure 4(b)는 5 wt %의 sa-MMT를 DGEBA에 분산시킨 후 경화시켜 얻은 에폭시수지의 나노복합재료 사진이다. 완전히 분리된 몬모릴로나이트의 각 층이 에폭시 수지 내에 분산되어 있으며, 각 층간 거리는 약 60~200 Å 정도 되는 완전한 나노복합재료가 형성되었음을 알 수 있었다. 한편, Figure 4(c)는 5 wt %의 sp-MMT를 같은 방법으로 경화시킨 에폭시수지의 나노복합재료의 사진으로 완전히 분리된 몬모릴로나이트의 각 층이 에폭시 수지 내에 분산되어 있으며, sa-MMT경우보다 몬모릴로나이트의 각 층이 더욱 무질서함을 알 수 있었다. 앞서 언급한 바와 같이, sp-MMT가 sa-MMT경우보다 층간에서 더욱 불균일하게 중합이 일어났음을 알 수 있으며, 각종 층간도입물질에 대한 불균일 중합의 정도에 대한 연구는 현재 진행중이다.

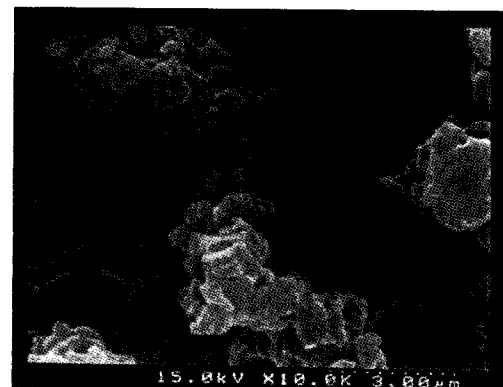
Figure 5(a)는 Na-MMT, (b)는 DGEBA-sp-MMT, 그리고 (c)는 나노복합재료의 SEM 사진이다. Figure 5(a)로부터 Na-MMT는 판상광물임을 알 수 있으며, Figure 5(b)는 몬모릴로나이트가 액체상태인 DGEBA와 뭉쳐져 있음을 보여주고 있다. 그러나 Figure 5(c)는 실리케이트층이 고분자 매트릭스 내에 잘 분산된 나노복합재료로 미세구조에 큰 변화가 있었음을 관찰할 수 있었다. 즉 많은 빈 공간(void)이 보였는데 이 공간은 이미 실리케이트층내에 삽입된 에폭시의 경화체인 아민이 에폭시의 단량체인 DGEBA와 층간에서 경화반응을 일으켜 DGEBA가 몬모릴로나이트의 실리케이트층내로 삽입되었기 때문에 생긴 공간으로 사료된다.



(a)



(b)



(c)

Figure 5. SEM micrographs of (a) Na-MMT, (b) DGEBA-sp-MMT (c) exfoliated sp-MMT in epoxy nanocomposite.

Figure 6은 이러한 에폭시의 경화반응을 확인하기 위하여 적외선분광 스펙트럼 (IR)을 관찰한 것으로서 (a)는 DGEBA, (b)는 스테아릴암모늄 브로마이드, (c)는 sp-MMT, (d)는 DGEBA-sp-MMT, 그리고 (e)는 나노복합재료의 사진이다.

DGEBA-sp-MMT의 적외선분광 스펙트럼인 Figure 6(d)는 918 cm^{-1} 에서 에폭시의 특성밴드를 볼 수 있는 반면, $306\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 경화시켜 얻은 나노복합재료(Figure 6(e))는 918 cm^{-1} 에서 나타나는 에폭시의 특성밴드가 사라졌다. 즉, 나노복합재료 형성시 실리케이트층내의 아민과 에폭시의 단량체인 DGEBA가 경화반응을 일으켜서 에폭시 환이 개환됨을 알 수 있었으며, 나노복합재료 형성시의 반응열 및 열적 안정성에 관한 연구는 현재 진행중에 있다.

참고 문헌

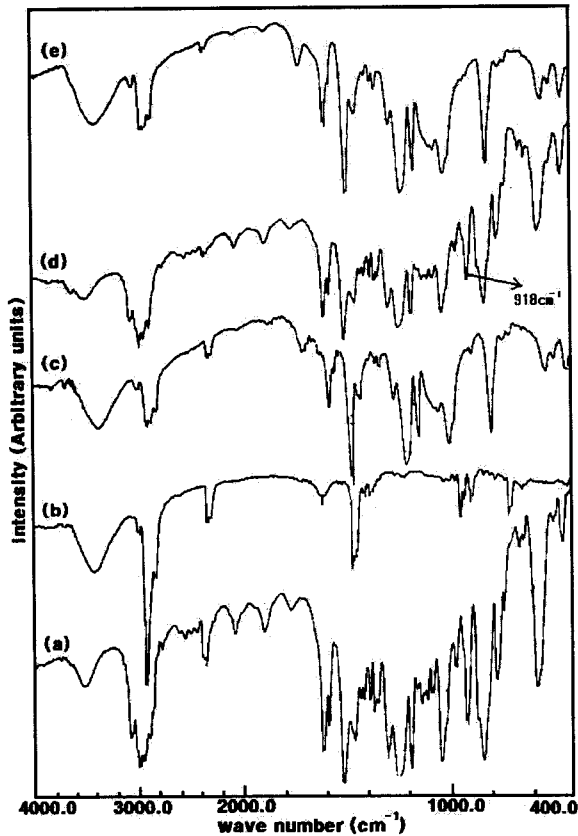


Figure 6. FT-IR spectra of (a) DGEBA, (b) stearyltrimethylammonium bromide, (c) sp-MMT, (d) DGEBA-sp-MMT, (e) exfoliated sp-MMT in epoxy nanocomposite.

4. 결 론

4차 암모늄염인 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드만을 몬모릴로나이트에 삽입시킨 후, 에폭시 단량체인 DGEBA를 경화시키면 몬모릴로나이트의 실리케이트층이 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산된 나노복합재료가 형성되지 않았다. 이런 경우, 스테아릴트리메틸암모늄 브로마이드와 경화제의 염인 m-페닐렌디아민모늄 브로마이드를 함께 몬모릴로나이트에 삽입시킨 후, DGEBA를 경화시키면 실리케이트층이 균일하게 분산된 나노복합재료가 얻어짐을 알 수 있었다. 그리고 실리케이트의 균일 및 불균일 분산의 정도는 X-선 회절분석기와 TEM을 통하여 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1997학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의해 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

1. Y. Kojima, A. Usuki, A. Okada, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
2. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **7**, 154(1995).
3. J. Wu and M. M. Lerner, *Chem. Mater.*, **5**, 835(1993).
4. P. B. Messersmith, and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047(1995).
5. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **7**, 1597(1995).
6. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. J. Kumigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493(1993).
7. A. Blumstein, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 2653(1965).
8. B. K. G. Theng, *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier, New York(1979).
9. T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216(1994).
10. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *Polym. Prepr.*, **28**, 447(1987).
11. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983(1993).
12. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 573(1994).
13. S. D. Burnside and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **7**, 1597(1995).
14. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 20(1996).
15. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 2144(1995).
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, *한국공업화학회 연구논문초록집(추계)*, 242(1997).
19. 류정걸, 박근록, 유성구, 서길수, 영남대학교 공업기술연구원소논문집, **26**, 1, 145(1998).
20. J. G. Ryu, G. R. Park, and G. S. Sur, *Polymer Abstract (Korea)*, **23**, 1, 180(1998).
21. J. G. Ryu, G. R. Park, C. U. Lee, S. G. Lyu, and G. S. Sur, *Applied Chemistry(korea)*, **2**, 1, 137(1998).
22. J. G. Ryu, and G. S. Sur, *Polymer Abstract(Korea)*, **23**, 2, 203(1998).
23. H. Vali, and H. M. Köster, *Clay Miner.*, **21**, 827(1986).
24. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*; McGraw-Hill: New York(1953).
25. Private communication with Dr. J. W. Lee.
26. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365(1973).
27. R. B. Prime, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, E. Turi, Ed., Academic, New York(1981).
28. T. J. Ozawa, *Therm. Anal.*, **2**, 301(1970).
29. S. J. Swarim and A. M. Wims, *Anal. Calorim.*, **4**, 155(1976).