

Si-N 전구체를 이용한 에폭시/실리카 나노복합재료의 제조

김이주 · 윤호규 · 이상수*[†] · 김준경*

고려대학교 재료공학과, *한국과학기술연구원 고분자 하이브리드연구센터
(2004년 3월 16일 접수, 2004년 9월 9일 채택)

Novel Preparation of Epoxy/Silica Nanocomposite Using Si-N Precursor

Lee Ju Kim, Ho Gyu Yoon, Sang-Soo Lee*[†], and Junkyung Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Polymer Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

[†]e-mail : s-slee@kist.re.kr

(Received March 16, 2004; accepted September 9, 2004)

초록 : 기존의 에폭시/실리카 나노복합재료의 제조 방법에서 나타나는 문제점인 경화 반응 중의 휘발성 부산물 생성에 의한 미세기공 형성 및 치수 불안정성 등을 극복하고자 Si-N 전구체를 사용한 새로운 방법을 제안하고자 한다. 실리카 전구체로 부산물이 형성되지 않는 메틸트리페닐실란 (MTPS)을 합성하고 이를 이용하여 솔-젤 반응과 에폭시 경화 반응이 병행되는 동시 복합화 반응을 통하여 무기상의 고른 분산상태를 지닌 에폭시/실리카 나노복합재료를 제조하였으며, 이로부터 뛰어난 투명성뿐 아니라 기계적 물성과 열적 특성에서 탁월한 물성의 증가를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : In order to overcome drawbacks in the conventional preparation of epoxy/silica nanocomposites, such as formation of micro voids and dimensional instability caused by evolution of volatile by-products during curing reaction, a novel preparation method using Si-N precursor has been proposed. When prepared through in-situ reaction of epoxy reaction with sol-gel reaction of Si-N precursor, methyltripiperidinylsilane (MTPS) which does not produce by-products during reaction, epoxy/silica nanocomposites of extremely even dispersion of inorganic phase could be successfully prepared, resulting in high enhancement of mechanical and thermal properties as well as outstanding transparency.

Keywords : nanocomposite, Si-N precursor, epoxy, silica, in-situ reaction.

1. 서론

유기 고분자는 가볍고 우수한 성형성을 가지고 있으나 무기물에 비해 강도나 내열성 등이 떨어진다. 그래서 지난 수 십년 간 두 이종 재료를 혼합하여 두 재료의 장점을 살리면서 각각의 취약점을 상호 보완할 수 있는 유기 무기 복합재료를 합성하는 연구가 최근까지 활발히 이루어져 왔다.¹ 그 한 예로 에폭시/실리카 시스템을 들 수 있다. 에폭시 수지는 경화과정을 통해 3차원 망상구조를 갖는 대표적인 열경화성 수지로 내열성, 내부식성, 접착성, 절연성 등의 물성이 우수하여 그 용도 및 응용 분야가 다양한 소재이다. 그러나 경화도가 높아지는 경우 취성

을 보이는 경향이 나타나며 열안정성 및 치수 안정성 등에서 취약한 단점이 있어 이를 보완하고자 에폭시 수지에 실리카 입자와 같은 무기입자를 충전하여 성형성도 우수하며 높은 기계적 물성과 내열 특성을 갖는 복합재료를 만들하고자 하는 연구가 계속 이루어져 왔다.^{2,6} 이러한 에폭시/실리카 시스템에 있어 강화성분인 실리카의 분산도는 최종적인 복합재료가 갖는 물성에 중요한 역할을 하며, 이는 분산도가 좋지 못할 경우 유기상과 무기상 간의 불안정한 계면으로 인해 물성 저하가 유발되고 이와 아울러 분산상의 응집현상으로 훨씬 과량의 강화제가 요구되어 결국 점도 및 밀도 상승 등 불리한 현상이 얻어지게 되기 때문이다.

솔-젤 공정이 병행되는 *in-situ* hybridization 방법은 기존의 분말-수지 혼합 방법보다 분자 수준의 유기-무기 혼화성을 얻을 수 있고, 고순도의 실리카를 합성할 수 있으며 또한 우수한 화학적 균질성과 유동성 등의 장점을 얻을 수 있는 공정이다.⁷⁻¹⁷ 따라서 솔-젤법을 통해 에폭시/실리카 복합재료를 만들 경우 입자를 에폭시 내에 고루 분산시켜 최종적으로 유기물질과 무기물질 간 균질한 시편을 제조할 수 있어 보다 우수한 열적, 기계적 물성을 기대해 볼 수 있다. 그러나 기존의 금속 알콕사이드에 의한 솔-젤법으로 실리카를 형성시키고자 할 경우 부산물로 알코올 등이 얻어지며 경화과정 중 이러한 휘발성 부산물이 증발되면서 미세 기공이 내부 또는 표면에 형성되고 이에 따른 수축 현상이 나타나 치수 안정성이 저하되고 물성의 저해요인으로 남게 된다. 따라서 이러한 부산물 생성을 해결하고자 Si-N 결합을 지닌 새로운 실리카 전구체를 이용한 에폭시/실리카 복합재료의 제조를 시도하였다.¹⁸⁻²⁰ 본 연구에서는 Si-N 결합을 지닌 실리카 전구체로 methyltripiperidynylsilane (MTPS)을 합성하였으며 이를 가수분해하여 얻어지는 피페리딘을 실리카 형성 반응 촉매와 에폭시 경화 반응의 경화제로 동시에 작용시켜 무기 성분의 우수한 분산성과 치수 안정성이 동시에 얻어질 수 있는 새로운 에폭시/실리카 나노복합재료 시스템을 제안하고자 한다.

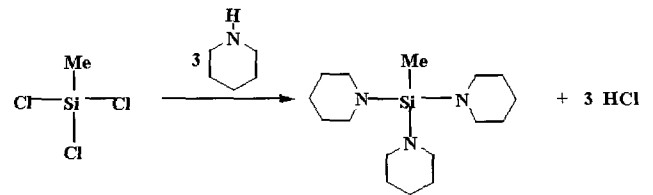
2. 실험

물질. MTPS의 합성을 위하여 99% 순도의 methyltrichlorosilane (Aldrich)을 사용하였다. 용매로는 diethylether (Daejung)를 사용하였으며, 피페리딘 (Lancaster)은 순도 99%의 시약을 사용하였다. 에폭시는 diglycidyl ether of bisphenol-A 계열의 에폭시 (YD-128, Kukdo Chemical)를 사용하였다. 에폭시는 내부에 잔존하고 있는 수분과 기포를 제거해주기 위해 80 °C의 진공 오븐에서 10시간 이상 처리해 준 뒤 사용하였다.

합성.

MTPS 전구체의 합성 : 4구 플라스크에 과량의 피페리딘 (약 400 mL)을 넣어준 뒤 질소 분위기에서 methyltrichlorosilane 30 mL를 diethylether 50 mL에 희석시킨 용액을 addition funnel을 이용하여 천천히 투입한 후 mechanical stirrer를 이용해 교반시켜 준다. 약 1시간 후 원심분리와 syringe filter를 이용해 침전된 염을 제거해 주고, 남은 용액에서 다시 50 °C의 rotary evaporator를 통해 용매를 제거하여 scheme 1과 같은 구조의 MTPS를 얻었다.

에폭시/실리카 나노복합재료의 제조 : 상온에서 MTPS



Scheme 1. Schematic representation of synthesis of MTPS.

3.47 g에 0.63 g의 물을 천천히 투입한 뒤 이를 교반시킨 후 80 °C의 진공오븐에서 건조시켜 MTPS의 중축합 반응을 통해 생성된 실리카 입자를 FT-IR과 SEM을 통해 확인하였다.

80 °C의 진공 오븐에서 2시간 동안 처리하여 내부에 잔존하고 있는 기포와 수분을 제거한 에폭시 15 g에 탈이온수 0.63 g을 천천히 투입한 뒤 서서히 저어주면서 MTPS 3.47 g을 천천히 투입하고 다시 교반하여 주었다. 충분한 교반이 끝나면 각각의 시편을 진공오븐에서 기포를 제거해준 뒤 80 °C에서 24시간 동안 경화하고 이를 다시 130 °C에서 3시간 동안 후경화시켜 주었다.

분석. 합성된 전구체는 FT-NMR과 FT-IR을 통하여 확인하였다. FT-NMR분석은 ¹H-NMR (UNITY PLUS 300 MHz, VARIAN)을 사용하였으며 전구체에 Si-CH₃가 있으므로 TMS 피크와 중첩되지 않게 하기 위해 standard solvent로 TMS가 포함되지 않은 CDCl₃에 녹여서 측정하였다.

FT-IR 분석은 ATR이 부착된 FT-IR (Spectrum GX, Perkin-Elmer)을 사용하여 용액상태의 전구체를 직접 stage에 casting하여 상온, 상압 조건에서 측정하였다. 이 때 resolution은 2 cm⁻¹이었으며 32회 반복 측정된 데이터에서 스펙트럼을 추출하였다.

전구체의 솔-젤 반응 후 생성된 실리카 입자의 모폴로지의 관찰은 SEM (Hitachi S-2500C) 분석을 통하여 수행하였다. 시편은 실리카 입자에 gold sputtering 시켜 제조하였으며 SEM의 가속전압은 100 kV이었다.

에폭시/실리카 하이브리드의 물성. 에폭시/실리카 복합재료에 분산되어 있는 실리카의 함량의 확인을 위해 TGA (TA instrument)를 사용하여 열분해에 따른 무게 변화를 살펴보았다. TGA 분석은 50에서 800 °C까지 10 °C/min으로 승온하면서 질소분위기 하에서 수행하였다.

기계적 물성을 얻고자 3-point flexural test (Instron 4201)를 통해 각 시편의 탄성률과 강도를 측정하였다. 이와 함께 DMTA (Rheometric Scientific PL-DTMA)를 사용하여 온도에 따른 tan δ의 변화 거동을 관찰하였다.

한편 광학현미경 (Nikon, OPTIPHOT2-POL)으로 에폭

시/실리카 나노복합재료의 투명성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

MTPS의 합성 및 솔-젤 반응. MTPS의 합성 여부를 알아보기 위하여 NMR과 IR 분석을 수행하였다. Figure 1 (a)와 (b)는 각각 methyltrichlorosilane과 합성한 MTPS의 NMR 분석 결과로서 이를 비교하여보면 methyltrichlorosilane의 Si에 위치한 -CH₃의 피크가 1.2 ppm에서,²¹ MTPS로의 전환반응 후 0 ppm 근처로 이동하였으며, 이와 아울러 MTPS의 NMR 스펙트럼에서 (b)와 (c) 위치에서 피페리딘 구조의 도입에 따른 피크가 존재하고 있음을 확인하였다. 한편 IR 분석을 수행한 결과는 Figure 2로서 이를 살펴보면 피페리딘 구조에서 N-H 결합에 의한 특성 피크는 3200~3500 cm⁻¹에서 broad한 형태로 나온다. 그러나 MTPS의 경우 N-H 결합대신 Si-N 결합이 형성됨에 따라 3200~3500 cm⁻¹에서 나오는 N-H 결합의 특성 피크가 사라짐을 확인할 수 있었고, 이상의 결과로부터 MTPS가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

MTPS와 에폭시의 혼합 조건에서 복합재료 형성 가능성을 살펴보기 전에 MTPS의 솔-젤 반응에 의한 실리카

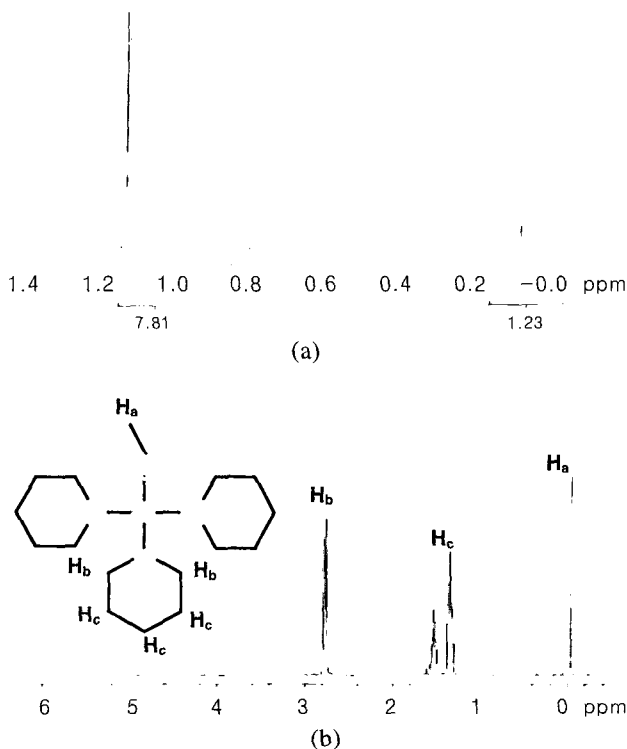


Figure 1. ¹H-NMR spectra of (a) methyltrichlorosilane and (b) MTPS.

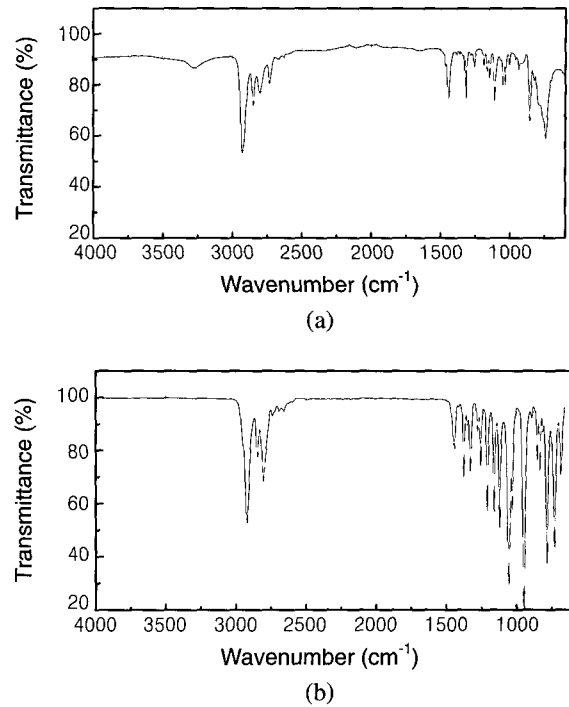


Figure 2. FT-IR spectra of (a) piperidine and (b) MTPS.

입자 형성 여부를 먼저 확인하였다. MTPS의 가수분해 반응에 의한 피페리딘 발생은 반응 매질 내의 pH를 변하게 할 것이기에 MTPS에 촉매로서 소량의 물을 첨가한 후 pH의 변화를 연속적으로 관찰하였고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 이를 보면 MTPS의 초기 pH값은 약 8.9였는데 MTPS가 가수분해됨에 따라 pH 값이 급격히 상승하여 12.3까지 상승됨을 발견하였으며, 이로 부터 MTPS의 가수분해 반응이 상당히 빠르게 진행될 수 있음을 확인하였다. 한편 반응 시간이 80분 이상되었을 때에는 더 이상 pH의 변화는 관찰되지 않았으며, 이 결과로부터 MTPS의 가수분해 반응에 필요한 시간 조건이 얼마인지를 구할 수가 있었다.

MTPS의 가수분해 후 축합 반응에 의해 Si-O-Si의 구조가 형성되고 이에 따라 실리카 입자의 형성이 이루어지게 된다. Figure 4는 MTPS의 가수분해/축합 반응을 통해 생성된 실리카 입자의 SEM 분석 결과로서 대략 200 nm 정도의 구형 입자가 얻어졌음을 알 수 있다. 이렇게 얻어진 입자에 대해서 ATR stage를 장착한 FT-IR 분석으로 1100~1000 cm⁻¹ 사이에서 발견되는 Si-O-Si 구조의 stretching peak를^{22,23} 확인할 수 있었다.

에폭시/실리카 나노복합재료의 합성 및 물성. 기존의 유기/무기 복합재료의 경우 분산상의 응집 현상에 의하여 투명성을 지닌 재료를 얻기는 거의 불가능하였다. 에폭시에 실리카 입자를 혼합하여 복합재료를 제조하는 경

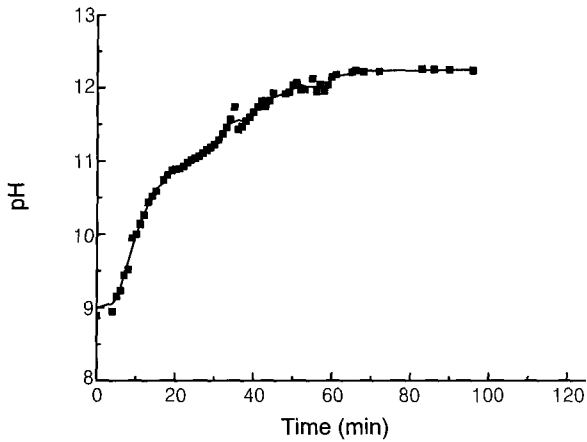


Figure 3. pH change caused by hydrolysis of MTSPS.

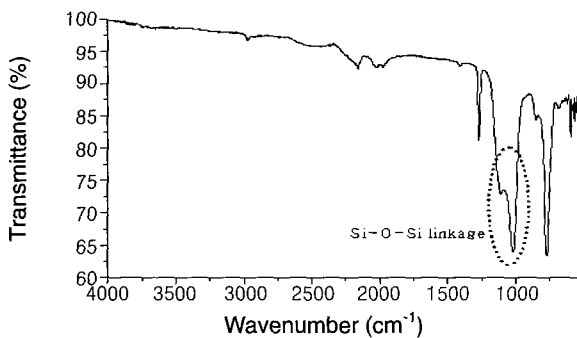
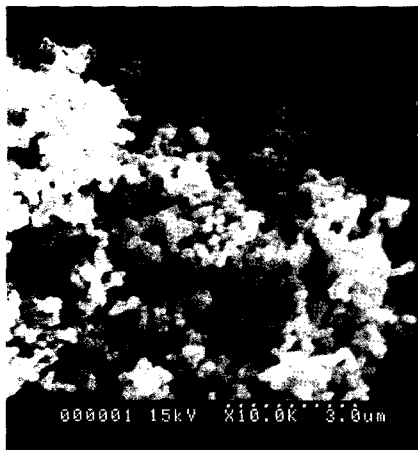
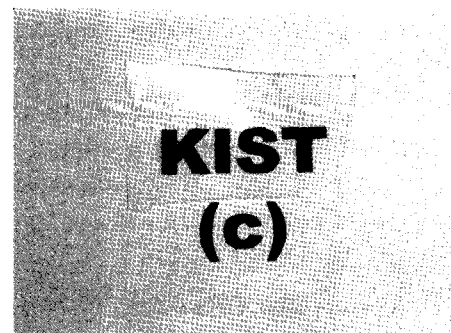


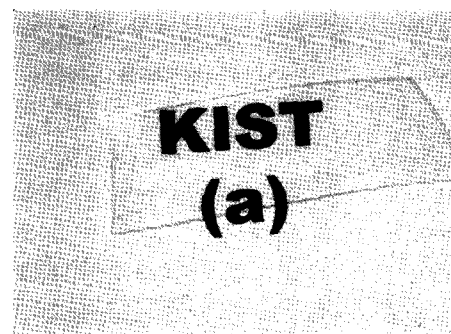
Figure 4. Scanning electron microphotograph of silica particles prepared by Sol-gel reaction of MTSPS with its FT-IR spectrum showing typical Si-O-Si stretch.

우, 일반적으로 에폭시와 분산상의 낮은 상용성으로 인하여 분산 성분의 응집에 의한 거대 상분리가 일어나고 이에 따라 시편의 투명성은 크게 저하되거나 불투명한 상태만이 얻어지게 된다. 이에 반하여 본 연구에서

MTSPS로부터 제조된 에폭시/실리카 복합재료 시편은 상당히 우수한 투명성을 보였다 (Figure 5). 이는 에폭시 경화 반응과 실리카의 성장 반응이 동시에 일어나면서 상분리에 의한 독립적 domain 형성보다는 interpenetration 또는 계면에서의 화학결합으로 분자 수준에서의 분산이 된 얻어진 결과로^{24,25} 해석할 수 있다. 하지만 이 경우 투명성에 대한 분산상의 함량 영향 효과를 배제할 수 없기에 TGA 분석을 수행하여 실리카 분산상의 함량을 측정하였다. 에폭시/MTSPS 시스템에서 제조된 에폭시/실리카 복합재료를 50에서 800 °C까지 10 °C의 속도로 온도를 올려주며 시편의 무게감소를 살펴본 결과 복합재료 내에 존재하는 실리카의 함유량은 전체 시편의 약 10 wt%이었다 (Figure 6). 이러한 소량의 실리카 함량 조건에서는 투명성 결과에 대한 계면결합력의 영향력 평가가 정확히 이루어지기 어렵기에, 에폭시와 분산상 사이의 계면 결합력을 측정하고자 경화된 이후의 에폭시의 분자 운동성을 DMTA로 살펴보았다. DMTA 분석에 사용된 시편의 종류는 순수 에폭시 시편, 1 μm 이하의 평균 입경을 지닌 실리카 입자를 10 wt% 첨가한 에폭시 복합재료 시편 그리고 에폭시/MTSPS 혼합체로부터 얻어진 나노복합재료 시편 3가지로서, 모든 시편이 90% 이상의



(a) neat epoxy



(b) epoxy/MTSPS

Figure 5. Transparency comparison of epoxy/MTSPS system with neat epoxy.

gel content를 보이는 경화도를 갖도록 후경화 조건을 거친 상태에서 DMTA 분석을 수행하였고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 이를 보면 에폭시 매트릭스에 실리카 분산상이 단순하게 섞여서 존재하는 경우 순수 에폭시 시편에 비하여 유리 전이 온도의 상승과 damping energy의 감소가 미소하게 관찰되었으나, MTSP의 솔-젤 반응으로부터 직접 실리카 성분이 도입된 경우 이러한 경향은 매우 두드러지게 나타났다. 이러한 유리 전이 온도와 damping energy의 변화는 앞서 살펴본 투명성 실험 결과와 함께 에폭시/MTSP 시스템의 경우 에폭시 경화 반응과 실리카의 성장 반응이 동시에 일어나면서 상분리에 의한 분산상의 독립적 domain 형성보다는 interpenetration 또는 계면에서의 화학결합을 통하여 분자 수준에서의 분산이 얻어졌음을 증명한다.²⁶

분산상의 분산 정도 및 계면결합력은 기계적 물성의 변

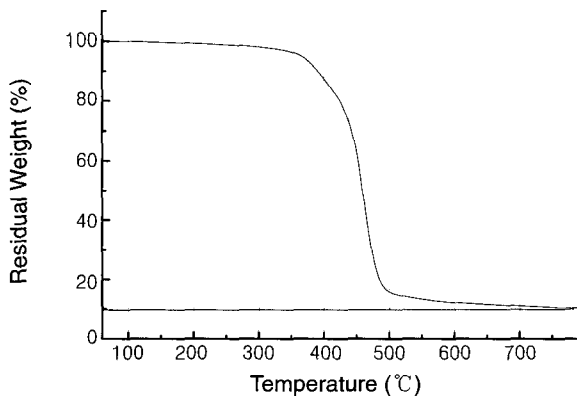


Figure 6. TGA thermogram of epoxy/silica nanocomposite prepared from epoxy/MTSP system.

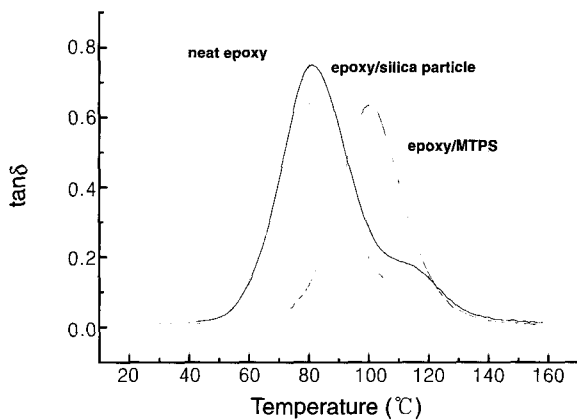
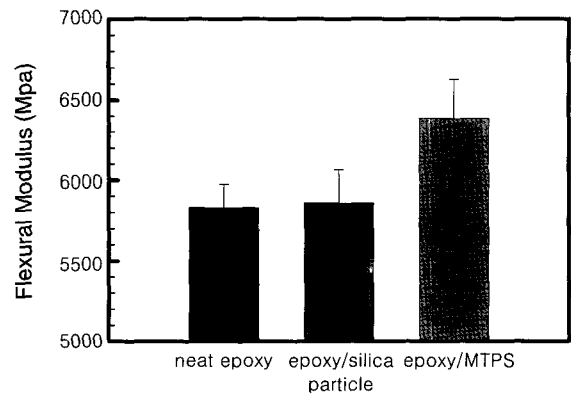


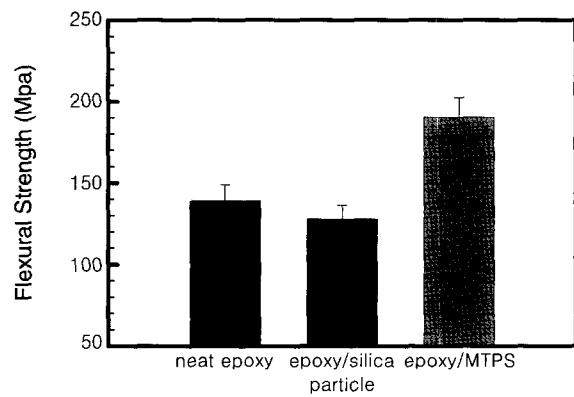
Figure 7. Dynamic mechanical thermal analysis spectrum showing $\tan \delta$ behavior of neat epoxy, epoxy/particulate silica composite and epoxy/silica nanocomposite from epoxy/MTSP system.

화에서도 그 경향을 찾아볼 수 있기에, 기계적 물성에 대한 분산상의 존재 형태에 대한 영향을 살펴보고자 DMTA 분석과 동일한 시편에 대하여 3-point flexural test를 시행하였고 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 이를 보면 에폭시/MTSP 시스템의 경우 앞서 살펴 본 DMTA 결과와 마찬가지로 굴곡 탄성률 뿐 아니라 굴곡 강도의 증가 또한 뚜렷하게 관찰되었지만, 단순하게 실리카 입자를 에폭시 수지에 혼합시킨 경우 상대적으로 탄성률이 큰 무기 성분 분산상의 존재로 인하여 굴곡 탄성률의 증가는 얻어지지만 그 증가 정도는 에폭시/MTSP 시스템에 비하여 미소하였고, 굴곡 강도의 경우 순수한 에폭시 수지보다도 낮은 값이 관찰되었다.

이상의 결과로부터 에폭시 경화 반응과 MTSP 전구체의 솔-젤 반응의 동시 진행으로 에폭시 매트릭스와 실리카 분산상 사이의 불안정한 계면이 획기적으로 안정화되었고 이를 통하여 분자 수준에서의 분산도 조건이 달성되었음을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 8. Comparison of mechanical properties obtained by 3-point flexural test; (a) flexural modulus and (b) flexural strength.

4. 결론

무기상의 솔-젤 반응과 유기상의 경화 반응의 동시 진행을 이용하여 무기입자를 유기 고분자 내에서 균일하게 분산시켜 무기 분산상과 유기 매트릭스 사이에 상분리를 억제하고, 동시에 기존 솔-젤 반응에서의 부생성물 휘발에 의한 치수 불안정성을 해결하고자 MTPS라는 새로운 실리카 전구체를 합성하고 이로부터 에폭시/실리카 나노복합재료를 제조하였다.

에폭시/MTPS 시스템에서는 분산상의 나노 분산 상태를 성공적으로 획득할 수 있었으며, 이를 통하여 매우 우수한 기계적 물성과 투명성을 지닌 유기/무기 나노복합재료를 제조할 수 있었다.

References

1. "KRI Report No. 4: Organic-Inorganic Polymer Hybrids", Kansai Research Institute, Osaka, Japan (1997).
2. L. Matejka, O. Dukh, and J. Kolarik, *Polymer*, **41**, 1449 (2000).
3. K.-H. Haas and H. Wolter, *Curr. Opin. Solid St. M.*, **4**, 571 (1999).
4. N. Salahuddin, A. Moet, A. Hiltner, and E. Baer, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1477 (2002).
5. L. Matejka, K. Dusek, J. Plestil, J. Kriz, and F. Lednický, *Polymer*, **40**, 171 (1998).
6. B. K. Min, *Polymer(Korea)*, **12**, 599 (1988).
7. L. Matejka, J. Plestil, and K. Dusek, *J. Non-Cryst. Solids*, **226**, 114(1998).
8. S. Kang, S. I. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Lim, and J. Kim, *Polymer*, **42**, 879 (2001).
9. D. Ratra, O. Becker, R. Krishnamurthy, G. P. Simon, and R. J. Varley, *Polymer*, **44**, 7449 (2003).
10. D. K. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 248 (1997).
11. M. W. Ellsworth and B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2756 (1991).
12. Y. Chujo, E. Ihara, S. Kure, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **26**, 5681 (1993).
13. G. Philipp and H. Schimdt, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 283 (1984).
14. G. Philipp and H. Schimdt, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 31 (1986).
15. M. Ellsworth and B. Novak, *Chem. Mater.*, **5**, 839 (1983).
16. G. Schottner, *Chem. Mater.*, **13**, 3422 (2001).
17. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990.
18. D. O. Kim, "In-situ Polymerization of Epoxy/Silica Nanocomposites by Si-N System and Sol-Gel Process of Si-N Structured Silazane", MS. Thesis, Kyung Hee Univ. (2001).
19. Y. M. Jeon, "Epoxy/silica Nanohybrid Preparation by Thiol-Silane", MS. Thesis, Inha Univ. (2002).
20. S. T. Kang, "Study for Epoxy Composites Modified by Structurally Controlled Organic/Inorganic Particles", Ph. D. Thesis, Seoul National Univ. (2000).
21. C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of FT-NMR Spectra*, 2nd Ed., Aldrich Co., WI, 1983.
22. G. Socrates, *FT-IR Handbook*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1994.
23. C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, 1st Ed., Aldrich Chemical Co., WI, 1985.
24. Y.-L. Liu, C.-Y. Hsu, W.-L. Wei, and R.-J. Jeng, *Polymer*, **44**, 5159 (2003).
25. P. Cousin and P. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 459 (1994).
26. N. Salahuddin, A. Moet, A. Hiltner, and E. Baer, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1477 (2002).