

Poly-DCPD/실리케이트 나노복합재료의 제조 및 물리적, 기계적 물성

홍재환 · 송석우* · 남병욱* · 차봉준*** · 김백진** †

현대자동차 연구개발본부 고분자재료연구팀, *한국기술교육대학교 응용화학공학부,

한국생산기술연구원 청정공정팀, *명지대학교 환경생명공학부

(2006년 3월 16일 접수, 2006년 7월 18일 채택)

Preparation of Poly-DCPD/Silicate Nanocomposites and Their Physical and Mechanical Properties

Chae-Hwan Hong, Suk-Woo Song*, Byeong-Uk Nam*, Bong-Jun Cha***, and Baek-Jin Kim**†

Hyundai-Kia Motors Co., Ltd.,

772-1, Jangduk-dong, Hwaseong-city, Gyeonggi 445-855, Korea

*Department of Chemical Engineering,

Korea University of Technology and Education, Cheonan 333-860, Korea

**Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 330-825, Korea

***Dept. of Environmental Eng. and Biotechnology,

Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received March 16, 2006; accepted July 18, 2006)

초록 : 촉매 WCl_6 를 사용하여 ROMP에 의한 poly-DCPD(PDCPD)를 제조하였고, 또한 poly-DCPD 내에 실리케이트를 분산시켜 poly-DCPD/실리케이트 나노복합체를 제조하였는데 나노복합재료 제조는 초음파 분산법을 적용하여 제조하였다. 유기화 처리를 하지 않은 Na^+ MMT 보다 유기화 처리를 하여 고분자와의 상용성을 증가시킨 CL 15A가 매트릭스 내에 분산이 더 잘 되고 우수한 열적, 기계적 물성을 보이는 것을 확인하였으며 수분 차단 성능도 높음을 확인하였다.

Abstract : Poly-DCPD and poly-DCPD/silicates hybrids were prepared by in-situ ROMP polymerization using WCl_6 catalyst. Good dispersion of silicates in DCPD medium can be accomplished by sonication method. Compared with nanocomposites prepared using Na^+ MMT, the nanocomposites with CL 15A showed well dispersed silicate's morphology, superior thermal and mechanical properties. Additionally, well dispersed silicates in DCPD matrix enhanced the gas barrier property of the nanocomposites.

Keywords : DCPD, ROMP, WCl_6 , Et_2AlCl , silicate hybrid.

서 론

고분자/무기물 나노복합재료는 클레이(층상 실리케이트) 등과 같은 무기물을 재료중에 나노스케일의 크기로 박리, 분산시켜 만든 것으로 주로 실리케이트 분산 유/무기 나노복합재료를 의미한다. 이러한 나노복합재료는 범용 플라스틱 재료의 낮은 기계적 물성을 엔지니어링 플라스틱 수준으로 올릴 수 있을 것으로 예측되고 있으며, 또한 우수한 치수안정성, 내스크래치성 향상, 뛰어난 내열성 및 난연성, 등이 우수한 것으로 보고되어 있고, 이러한 장점 때문에 최근에는 범용 플라스틱뿐만 아니라 엔지니어링 플라스틱 등 다른 고분자에서도 폭 넓게 응용되고 있으며, 미국이나 일본 등 선진국 등에서 그 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻³

이러한 나노복합재료 기술의 핵심은 종횡비가 매우 큰 클레이와 같은 층상 실리케이트를 고분자 재료 내에 균일하게 분산시키는 것이다. 층상 실리케이트는 층간 반데르발스 힘과 정전기적 인력이 존재하고 이러한 실리케이트 층간에 고분자, 올리고머, 단량체 등을 삽입하여 균일하게 분산하려면 상호간의 상용성이 있어야 한다. 따라서 고분자 내에 실리케이트의 분산을 용이하게 하고자 하는 연구 및 그 물성 향상에 관한 연구가 다양한 고분자 재료에 대하여 진행되고 있다. Dicyclopentadiene(DCPD)는 시클로올레핀계의 가교 타입의 열경화성 수지로 짧은 시간에 크고 복잡한 형상의 제품을 성형할 수 있는 신소재이며 구조는 Figure 1과 같이 노보넨과 시클로펜텐이 결합한 구조를 가지고 있다.

DCPD 소재는 충격강도와 굴곡강도가 매우 우수하며, 특히 다른 고분자 소재와 달리 저온에서도 높은 내충격성을 갖는다는 것이 가장 큰 특징이며 이러한 이유에서 자동차의 범퍼나 농기계 외장재, 산업 기계에 사용되고 있다. 향후 FRP나 SMC을 대신할 수 있는

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bjkim@kitech.re.kr

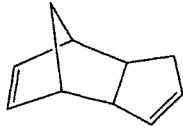


Figure 1. Chemical structure of DCPD.

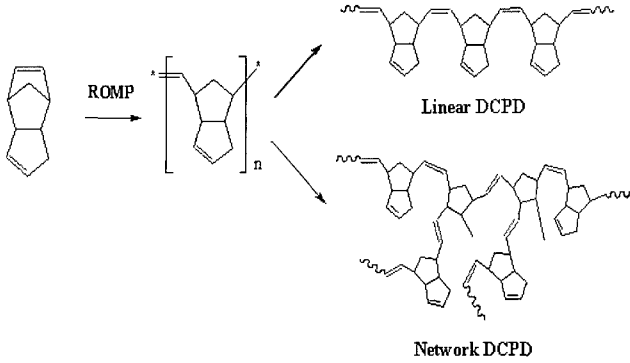


Figure 2. Polymerization of DCPD by ROMP.

신소재로 예측이 되며, 산이나 알칼리에 대한 내약품성이 우수하고, 내한성이 우수하여 영하 40 °C에서도 유리섬유 강화 플라스틱 소재보다 우수한 기계적 물성을 나타내어 저온 환경의 소재에도 응용이 가능하다. 이 외에도 도료와의 부착성이 우수하여 소재 코팅재료로서 적용이 가능하며 코팅 후 광택이 용이하며 소각 시 무해하고 잔유물이 남지 않는 친화적 소재이다.

DCPD의 합성은 개환 중합 ring opening metathesis polymerization(ROMP)에 의해 이루어진다.⁴⁻⁷ ROMP 메커니즘은 먼저 DCPD의 노보넨 부분의 이중결합이 촉매에 의해 개환되어 분자량이 증가하게 되고, 시클로펜텐 부분의 이중결합이 열리면서 가교가 일어나 network 구조의 DCPD가 합성되는 타입과 시클로펜텐 부분의 이중결합은 열리지 않고 노보넨 부분의 이중결합만이 열리면서 연결되는 선형구조의 DCPD가 합성되는 두 가지 타입이 있다.⁸⁻¹⁰ 두 가지 타입의 중합 경로는 Figure 2와 같다. Network 구조의 DCPD의 합성은 촉매에 의한 개환반응에 의해 경화가 일어나는데, 먼저 노보넨 링의 이중결합이 열리고 다음에 시클로펜텐의 이중결합이 열리면서 가교된다. DCPD의 ROMP 합성에서 사용되는 촉매에는 텅스텐(W),^{11,12} 몰리브덴(Mo),^{13,14} 루테튬(Ru),¹⁵⁻¹⁷ 티타늄(Ti) 및 크롬(Cr) 등의¹⁸ 촉매가 사용되는데 텅스텐과 몰리브덴 그리고 루테튬계의 촉매가 가장 많이 사용된다. 텅스텐계의 촉매는 열적, 기계적 물성이 좋은 반면 대기중에 노출 시 피독되는 위험성이 있고, 단독으로 사용 시 극성기를 가지는 단량체가 촉매의 활성을 저하시키기 때문에 중합의 어려움이 있다. 몰리브덴계의 촉매는 이러한 활성의 저하를 극복하기 위하여 개발된 촉매인데 가격이 비싸고 물성이 다소 감소하는 경향을 보인다. 일반적으로 Grubbs 촉매라고도 부르는 루테튬계 촉매는 대기 중에서 합성이 가능하며 몰리브덴계의 촉매보다 물성도 향상되었지만 가격이 매우 비싸고 중합촉매 활성점이 불분명하여 실험의 재현성이 떨어지며 반응 메커니즘에 대한 논란의 여지가 아직 남아 있다.

Poly-DCPD의 무/유기 나노복합재료에 대한 연구는 2004년 Mitra 등이 최초로 보고하였지만 주로 클레이 나노분산성에 관한 기기분석의 한계 등을 보고한 논문으로 산업적 응용에 필요한 연구 결과를 보고한 것은 아니었다.¹⁹ 본 연구에서는 산업적 응용이 가능한 poly-DCPD/실리케이트 나노복합재료의 제조에 관한 연구 및 복합재료의 기계적, 열적 물성 특성 및 수분 투과성 특성에 관하여 고찰하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용한 매트릭스 재료 DCPD(dicyclopentadiene)는 미국 Aldrich사 제품으로 노보넨과 시클로펜텐이 결합된 구조로 되어 있으며, 녹는점이 35 °C로 상온에서 고체로 존재하고 끓는점은 170 °C, 밀도 0.986 g/cm³이다. 주촉매 WCl₆ (Tungsten(VI) Chloride)는 Aldrich 사 제품으로 순도는 99.9% 이었다. 상온에서 파우더 상태로 존재하며 산소와 접촉시 피독되어 촉매의 기능을 상실하므로 질소 분위기에서 보관, 실험하였다. 보조촉매 diethylaluminum chloride (Et₂AlCl)는 Aldrich 사 제품을 사용하였다.

실리케이트는 Southern Clay Products에서 판매되는 Na⁺MMT와 Cloisite 15A (CL15A) 사용하였다. Na⁺MMT는 천연 층상 실리케이트로 물에 의해 팽윤은 가능하지만, 그 외 다른 유기물의 층간 침투는 거의 불가능한 것으로 알려져 있다. 이는 층간 거리가 매우 작고, 또한 층 내 Na⁺MMT 표면이 소수성이어서 무기물과 친화성이 좋지 않기 때문이다. 따라서 고분자와 같은 유기물의 층간 삽입을 용이하게 하기 위해서 양이온성과 친유기를 동시에 가지는 유기화제를 사용하여 실리케이트의 상용성을 증가시켜야 한다. 이때 유기화제의 양이온기가 실리케이트 내의 음이온과 상호결합하면 층간 거리가 증가되며, 친유성기는 고분자와 실리케이트의 상용성을 증가시켜 고분자의 층간 삽입을 용이하게 한다. 대표적인 유기화제로는 알킬암모늄 계열이 있다. CL 15A는 천연 MMT를 사차암모늄염(dimethyl hydrogenated tallow ammonium)을 사용, 유기화 처리한 층상 실리케이트로 유기물 함유량이 43%이고, 실리케이트의 길이는 약 100~1000 nm, 두께는 1 nm로 중형비가 큰 2:1 층상구조이며, 바깥쪽의 실리카를 함유한 사면체가 안쪽의 알루미늄을 함유한 모서리 공유 팔면체를 감싸고 있는 2:1 구조로 이루어져 있다.

Poly-DCPD 제조방법. Glove box(G/B) 안에서 폐놀에 촉매 WCl₆를 넣고 17시간을 교반하여 촉매액을 제조하였다. 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 DCPD를 넣고 100 °C에서 3시간 교반한 다음 DCPD 용액을 G/B로 이동하여 실험하였다. 100 mL 비이커에 DCPD 용액과 촉매액을 넣고 5분 동안 교반하여 A액을 제조하고 DCPD용액과 Et₂AlCl을 넣고 5분 동안 교반하여 B액을 제조하였다. 제조된 A액과 B액을 반응 사출 성형하여 poly-DCPD를 제조하였다. DCPD의 합성 제조방법으로 reaction injection molding (RIM) 반응사출성형 방법을 사용하였다. 일반사출 성형과 유사하지만 몰드에 단량체를 주입하면서 화학적인 반응을 통해 고분자를 제조하는 방법으로 주촉매를 함유한 DCPD용액을 A액으로 제조하고, 보조촉매를 함유한 DCPD 용액을 B액으로 제조하여, Figure 3

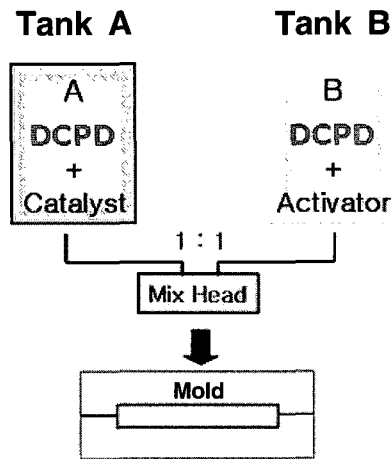


Figure 3. Schematic representation of RIM process.

에서 보는 바와 같이 A액과 B액을 mix head에 주입하여 혼합한 후, 몰드로 이동하여 반응시켰다.

Poly-DCPD/실리케이트 나노복합체 제조 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 DCPD와 적정량의 실리케이트를 넣고 100 °C에서 3시간 동안 교반하여 실리케이트를 함유한 DCPD 용액을 제조한 다음 50 °C에서 40 kHz-125 W 조건으로 4시간 동안 초음파 처리를 하였다. 초음파 처리한 DCPD용액을 G/B로 이동하여 A액과 B를 만든 후 반응 사출 성형하여 poly-DCPD/실리케이트 나노복합재료를 제조하였다.

분석방법.

Poly-DCPD/실리케이트의 분산성 분석 : Poly-DCPD 매트릭스 내에 분산되어 있는 실리케이트의 분산성을 측정하기 위하여 광각 엑스선회절 분석(XRD)을 하였다. 시편의 두께는 1 mm 이고 기기 운전 조건은 40 kV, 30 mA, 측정 범위 1.5~10°, 측정 속도 2°/min 이었다. 전자 투과 현미경(TEM : transmission electron microscopy) 분석은 에폭시 몰딩 방식을 사용하여 시료를 고정시킨 후 60 nm의 두께를 마이크로 토밍하였다. 분석에 사용한 기기는 Phillips CM-20 전자투과 현미경이었다. 에폭시 몰딩방식을 사용하여 시료를 에폭시에 고정시킨 후 마이크로톰 장비를 사용하여 시편의 두께 60 nm로 잘라서 카본 코팅된 구리(Cu) 그리드 올린 후 실리케이트의 분산 상태를 전자 투과 현미경을 사용하여 측정하여 실리케이트 입자의 분산성을 관찰하였다.

Poly-DCPD/실리케이트의 기계적 물성 : 나노복합재료의 인장강도는 3 mm 두께의 측정용 시편을 만들어 crosshead speed 50 mm/min로 만능시험기(기기 모델명 UTM 4204 Lloyd Instruments Ltd. U. K.)를 사용하여 측정하였다. 인장강도와 탄성률의 계산은 인장 시험 중 측정되는 힘을 시료의 단면으로 나누어 계산하였다. 시료의 제조와 측정은 ASTM-D-638에 의거하였다.

굽힘강도는 시료 측정 조건을 ASTM-D-790 규격에 따라 3-point bending 시험을 하였다. 시편의 크기는 110 mm(가로) × 12.5 mm(세로) × 3 mm(두께)이다. 또한 시험 조건은 crosshead speed 50 mm/min로 만능시험기(기기 모델명 UTM 4204 Lloyd Instruments Ltd. U. K.)를 사용하여 측정하였다.

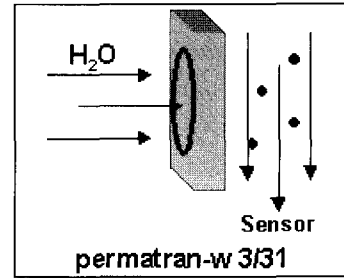


Figure 4. Schematic representation of H₂O permeation testing.

충격강도는 측정법 중 인위적으로 V자형 노치(Notch)를 만들어 측정하는 아이조드 충격강도 측정 방법을 선택하였다. 아이조드 충격강도 시험(ASTM-D-256에 의거)은 2.084 kg 무게의 추(Pendulum)을 이용한 방법으로 630 mm(가로) × 125 mm(세로) × 3 mm(두께)의 시편에 추를 가격하여 회전하는 눈금의 높이로 얻어지는 흡수에너지를 시편 노치부의 단면적으로 나누어 주어 충격강도를 측정하였다.

Poly-DCPD/실리케이트의 열적 특성 : 난연성 측정을 위하여 10 mm(가로) × 100 mm(세로) × 3 mm(높이) 크기의 시편을 만들어 시료가 발화되어 3분간 꺼지지 않고 타는데 필요한 산소-질소 혼합공기 중 최소의 산소 부피를 측정하는 산소 한계지수(LOI : limiting oxygen index)를 측정하였다. 열안정성을 측정하기 위하여 기기명칭 TA TGA7을 사용하여 승온 속도 20 °C/min, 온도 측정 구간 50~800 °C에서의 시료의 분해온도 및 시료의 중량 감소를 측정하여 내열성을 확인하였다.

Poly-DCPD/실리케이트의 수분 투과율 : 수분 투과율은 MOCON사의 permatran-w 3/31로 측정하였고, 측정방법은 Figure 4와 같다. 50 mm(가로) × 50 mm(세로) × 1 mm(두께)의 시편을 제작하여 지름 30 mm의 원 부분을 제외하고 수분이 통과할 수 없도록 알루미늄 필름으로 처리한 후 15 mg/min의 수분을 24시간 동안 통과시켰다. 이때 시편을 통과한 수분은 시편 반대편의 질소 가스에 의해 센서로 전달되어 수분 투과율을 측정하였다.

결과 및 토론

Poly-DCPD/실리케이트 나노복합체의 분산성. 본 연구에서 나노복합재료의 실리케이트의 분산성 및 층간거리를 알아보기 위해서 X-ray 빔이 실리케이트에 의해 산란한 각을 이용하여 실리케이트 간의 거리를 측정할 수 있는 광각 X-ray 회절 분석기(XRD : X-ray diffraction)를 이용하였다. Figure 5는 실험에서 사용한 실리케이트의 특성 피크를 나타낸 광각 엑스선회절 분석(XRD) 그래프이다. 개질하지 않은 Na⁺MMT의 층상간의 거리는 11.7 Å이었고 CL 15A는 층상간에 암모늄계의 유기물이 삽입되어 층상간의 거리가 31.5 Å을 갖는 것을 알 수 있었다.

실리케이트 함량에 따른 분산성의 변화를 알아보기 위하여 실리케이트 함량을 0.5~2 wt% 수준에서 변화시키면서 나노복합재료를 제조하였다. Figure 6의 (a)와 (b)는 DCPD에 실리케이트 함량변화(0.5~2 wt%)에 따른 천연 실리케이트(Na⁺MMT)와 유기화 처리를 한 실리케이트(CL 15A)의 분산성 차이를 측정한 XRD

그래프이다. 7.4°에서 존재하던 Na⁺MMT의 XRD 피크가 4시간 동안 초음파 처리를 한 0.5 wt% Na⁺MMT/poly-DPCPD와 1 wt% Na⁺MMT/poly-DPCPD에서는 피크가 존재하지 않았다. 그러나 Na⁺MMT의 함량이 더 증가한 1.5 wt% Na⁺MMT/poly-DPCPD와 2 wt% Na⁺MMT/poly-DPCPD에서는 같은 조건으로 초음파 처리를 하였음에도 불구하고 7.2°에서 피크가 존재하는 것을 Figure 6(a)에서 확인하였다. Figure 6(b)는 CL 15A 함량에 따른 XRD 그래프이다. CL 15A의 경우에는 함량이 0.5~1.5 wt%까지 증가하여도 클레이 특성 피크가 관찰되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 Na⁺MMT와 CL 15A의 함량이 1

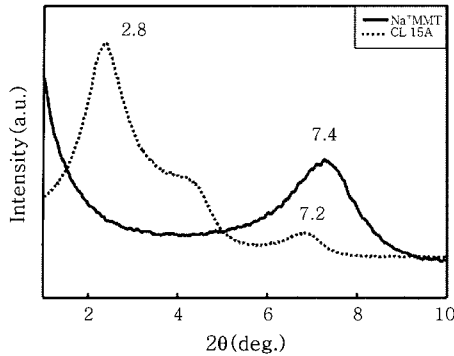


Figure 5. XRD patterns of Na⁺MMT and CL15A.

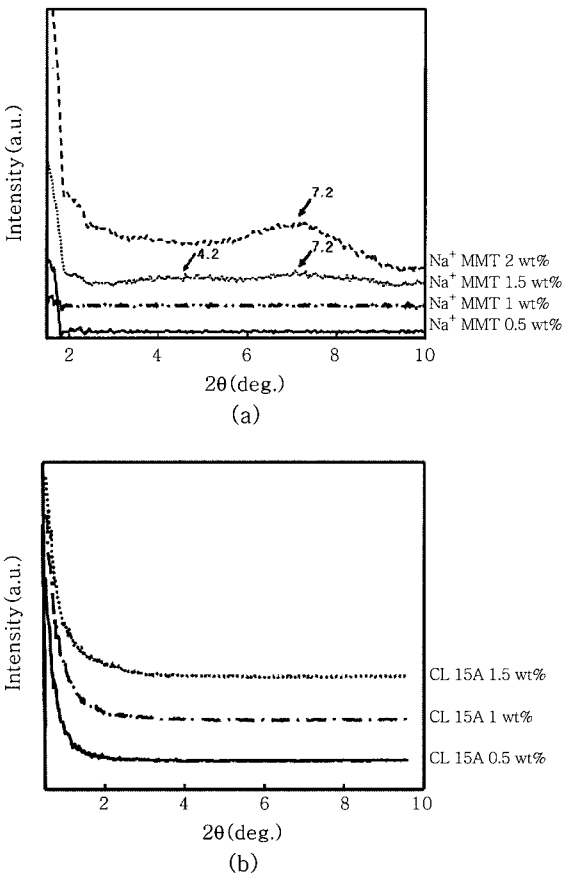


Figure 6. XRD patterns of (a) poly-DPCPD/Na⁺MMT and (b) poly-DPCPD/CL15A nanocomposites.

wt% 이하일 때 초음파에 의해서 분산이 잘 되지만 1.5 wt%에서는 유기화 처리로 고분자와의 상용성을 증가시킨 CL 15A가 Na⁺MMT에 비해 잘 분산되는 것을 위의 결과에서 확인할 수 있었다. 이 결과는 유기화 처리를 한 실리케이트와 처리를 하지 않은 실리케이트가 고분자와의 상호작용에서 차이를 나타냄을 의미한다고 할 수 있다.

Poly-DPCPD/실리케이트 나노복합체의 열적 물성. Poly-DPCPD/실리케이트 나노복합재료의 분산과 박리에 따른 열적 물성을 알아보기 위하여 시료들에 대한 난연성과 내열성을 측정하였다. 먼저 난연성은 물질을 착화되는데 필요한 산소의 양으로 연소 지속성을 측정하는 LOI 측정기로 측정하였다. 매트릭스 내에 분산된 실리케이트가 물질을 태우는데 필요한 산소를 차단해 난연성이 증가할 것이라는 추측을 하였으나 시험결과 poly-DPCPD/실리케이트 나노복합재료의 LOI 값은 본 연구에서 사용한 실리케이트 종류 및 함량증가에 무관하게 순수 poly-DPCPD 값과 같은 값 19를 나타내었으며 난연성 증가가 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 본 연구에서 적용한 클레이 첨가 함량이 매우 낮기 때문에 소량의 난연성 증대가 있다 하더라도 LOI 수치를 감소시킬 만한 정도가 아니기 때문으로 이러한 결과가 나온 것으로 추측된다. 이러한 해석이 가능함을 보고한 연구결과가 있다.²⁰

Poly-DPCPD/실리케이트 나노복합재료의 내열성에 대한 물성의 변화를 측정하기 위하여 열 중량 분석기 TGA를 사용하여 poly-DPCPD/실리케이트 나노복합재료의 열에 대한 분해능을 측정하였다. Figures 7, 8은 DPCPD에 Na⁺MMT와 CL 15A를 첨가한 poly-

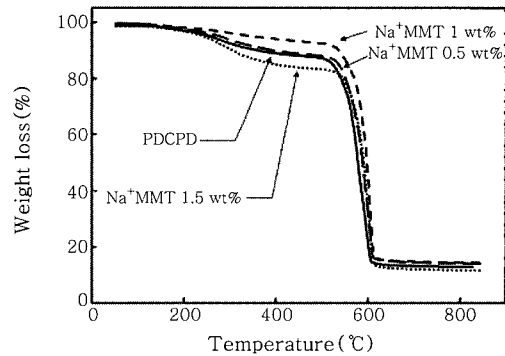


Figure 7. TGA patterns of poly-DPCPD/Na⁺MMT nanocomposites.

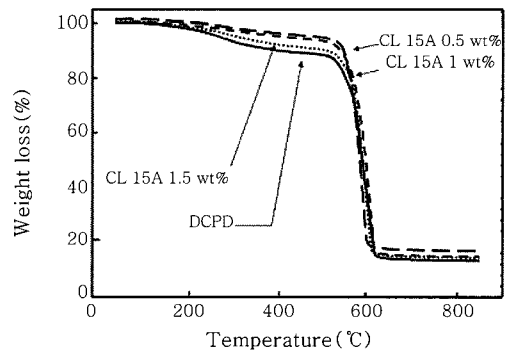


Figure 8. TGA patterns of poly-DPCPD/CL15A nanocomposites.

DCPD/실리케이트 나노복합재료의 열에 대한 중량 감소를 나타낸 TGA 결과이다.

유/무기 나노복합재료의 내열성은 고분자 매트릭스 내에 분산된 실리케이트가 고분자 사슬이 분해되는 것을 막아주는 역할을 해 분해 온도가 상승하는 결과를 보인다고 보고되어 있다.²⁰ Poly-DCPD/실리케이트 나노복합재료의 분해온도도 증가하였다. DCPD의 경우는 560 °C까지 온도가 상승하면서 15%의 중량감소를 보인 반면 실리케이트가 잘 박리된 poly-DCPD/CL 15A 0.5 wt%와 1 wt%는 온도가 560 °C까지 증가하는 동안 5% 이하의 중량 감소를 보였다. Na⁺MMT의 경우에는 XRD 측정에서 분산이 잘 된 1 wt% 이하에서는 분해온도가 증가하였지만, 분산이 잘 되지 않은 1.5 wt%에서는 오히려 감소하는 결과를 나타냈다. 이러한 결과는 실리케이트의 분산성이 최종 복합재료의 분해온도와 밀접한 관련이 있다는 것을 보여주는 결과로서 분산되지 않은 실리케이트는 오히려 최종 재료의 분해온도를 감소시키게 할 수 있음을 보여주는 결과이다.

Poly-DCPD/실리케이트 나노복합체의 기계적 물성. DCPD/실리케이트 나노복합재료의 기계적인 물성 특성을 규명하고자 시료들에 대한 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도를 측정하였다. 본 연구에서는 poly-DCPD 합성시 우수한 물성을 나타내는 촉매 및 단량체 비율(WCl₆ : DCPD의 비) 1 : 533과 1 : 400 조건으로 나노복합 재료를 제조하였다. 위와 같은 비율로 나노복합재료를 제조한 이유는 본 연구자들의 선행연구결과 WCl₆ 촉매와 DCPD의 비가 1 : 400 및 1 : 533 비율에서 비교적 우수한 물성 결과를 나타내었기 때문이다. 이와 관련된 선행 연구결과를 간략하게 정리하면, 촉매와 DCPD의 비가 1 : 300보다 촉매의 양이 증가하면 성형 몰드에 액이 주입되기 전에 경화가 일어나거나 시편의 표면에 다수의 기포가 발생하여 시편이 불균일하게 되는 것을 관찰하였다. 또한 촉매와 DCPD의 비가 1 : 600 보다 촉매의 양이 적은 조건에서는 경화가 부분적으로 일어나거나 경화가 일어나지 않는 현상이 발생하는 것을 발견하였다. 이러한 결과로부터 촉매와 DCPD 비율을 1 : 400 및 533 영역내에서 선정하여 나노복합재료를 제조하였다.

주촉매와 보조촉매의 비율(WCl₆ : Et₂AlCl) 선정에 있어서도 본 연구진의 선행 연구결과를 바탕으로 선정, 실험을 진행하였다. 조성비에 관한 선행연구 결과를 간략하게 소개하면 다음과 같다. Poly-DCPD의 합성에서 우수한 물성을 나타내는 주촉매의 함량비에 대하여 보조촉매(Et₂AlCl) 함량 비율 변화를 시킨 후 물성 변화를 확인하였다. 그 결과 WCl₆ : DCPD=1 : 400을 기준으로 하였을 때 보조촉매의 비율을 WCl₆ : Et₂AlCl=1 : 1.01, 1.14 및 1.23로 할 경우 기계적 물성측면에서 1 : 1.01의 경우가 우수함을 알 수 있었다. 또한 보조촉매 비율이 1.14에서 1.01로 감소하는 조성비에서 경화속도가 느려지면서 경화수율이 증가하는 결과를 발견하였다. 이는 경화가 일어날 수 있는 충분한 조건에서 경화속도가 너무 빠른 경우 일순간에 경화가 일어나기 때문에 완전한 경화반응으로 진행되어 질 수 없고, 경화속도가 느릴 때보다 많은 반응에 참여하지 못한 미반응 DCPD 단량체가 존재하게 되기 때문으로 추측하였다.

WCl₆ : DCPD=1 : 533을 기준으로 한 경우 보조촉매의 비율을 WCl₆ : Et₂AlCl=1 : 1.52 및 1.67로 하여 보조촉매의 영향을 살

펴보았다. 이 결과 1 : 1.67 조성비의 경우가 1 : 1.52 비율에 비하여 기계적 물성 측면에서 우수한 것을 발견하였다. 이러한 결과는 DCPD 단량체에 대한 주촉매의 함량이 일단 적은 조건에서 보조촉매의 양까지 감소하게 되어 결과적으로 활성 주촉매 함량이 부족해지기 때문에 발생하는 현상으로 판단되었다. 이러한 선행 연구 결과를 바탕으로 본 연구논문의 클레이 첨가 나노복합재료 제조에 있어 촉매 및 보조촉매의 비율을 선정하였다. 앞 선행 연구결과는 클레이가 첨가되지 않은 조성이기 때문에 클레이 무기입자가 첨가되는 경우 경화 및 중합조건이 변화할 가능성이 매우 높고, 그 결과 기계적 물성의 변화가 발생할 가능성이 매우 높다. 따라서 기본적인 조성비는 클레이 미첨가 반응조건을 기본으로 선택하되 클레이 첨가 및 분산에 따른 물성 변화 영향을 파악하여 최적 조성비를 찾고자 하였다.

Figures 9, 10, 11은 WCl₆ : Et₂AlCl : DCPD의 비가 1 : 1.67 : 533일 때의 poly-DCPD/실리케이트의 기계적 물성 결과를 나타낸 그래프로서 사용한 실리케이트는 천연 클레이 및 유기화 처리된 클레이를 사용하였다. Figure 9는 인장강도 및 굴곡강도 결과로서 유기화 처리 클레이의 경우 천연 클레이 나노복합재료에 비하여 비교적 높은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 클레이 분산 박리가 더 잘 이루어진 것으로 나타난 유기화 처리 클레이의 분산 박리에 의한 물성 상승 효과라고 추측할 수 있다. 그러나 두 종류 클레이 모두 클레이 미첨가 순수 poly-DCPD 재료에 비하여 낮

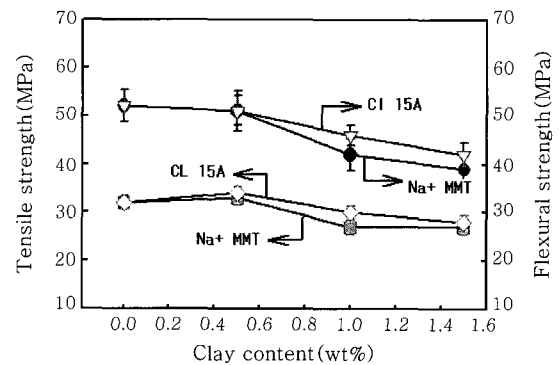


Figure 9. Tensile and flexural strength of poly-DCPD/CL15A and Na⁺MMT nanocomposites (WCl₆ : DCPD=1 : 533).

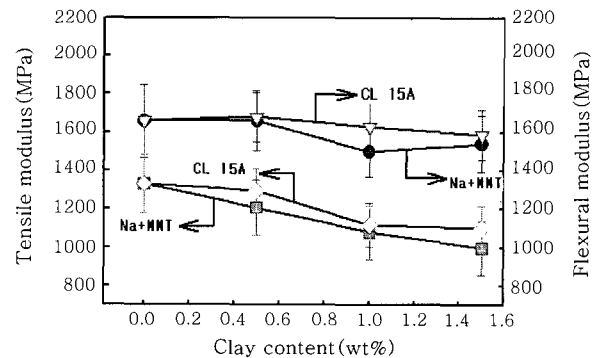


Figure 10. Tensile and flexural modulus of poly-DCPD/CL15A and Na⁺MMT nanocomposites (WCl₆ : DCPD=1 : 533).

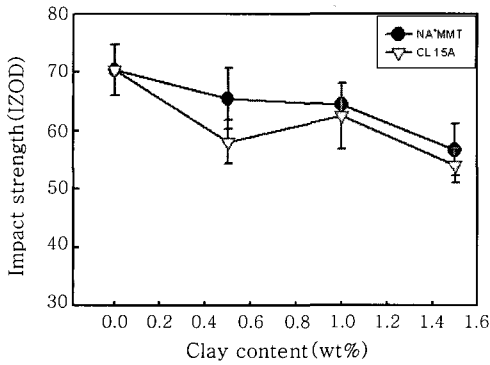


Figure 11. Impact strength of poly-DCPD/CL15A and Na⁺MMT nanocomposites (WCl₆ : DCPD = 1 : 533).

은 기계적 물성결과를 보여주었다. 또한 Figure 11은 충격강도 결과 그래프로서 두 종류 클레이에 대하여 모두 클레이 함량이 증가함에 따라 충격강도가 감소하는 결과가 나타났다. 특히 분산 박리가 더욱 잘 되었을 것으로 판단되는 유기화 처리 클레이 나노복합재료의 경우 더 낮은 충격강도 특성을 보여주었다. 이는 유기화 처리 클레이의 경우 분산 박리 측면에서 천연 클레이에 비하여 더욱 유리하며 충격이 가해지는 조건에서 크랙의 발생 및 진행이 더욱 잘 되었기 때문에 발생하는 것으로 추측되었다.

결론적으로 위의 결과들은 클레이 분산 박리에 의한 물성 상승효과를 기대한 것에 대한 반대의 결과이다. 이론상 실리케이트가 매트릭스 내에 나노 크기로 분산되면 마이크로 크기보다 표면적이 넓어짐으로 기계적 물성 중 특히 굴곡강도 특성이 상승되어질 것으로 예측되었지만 전반적으로 그렇지 못한 결과를 보여주었다. 그러한 이유로 DCPD 단량체가 poly-DCPD로 경화반응이 일어나는 과정에서 첨가된 클레이에 의한 촉매 활성 감소가 발생할 수 있기 때문으로 추측하였다. 이러한 클레이에 의한 촉매 활성 감소 영향을 확인하기 위하여 선행 연구결과와 주촉매의 비율을 올리는 경우 경화 조건이 충분해 질 수 있다는 결과를 바탕으로 경화조건이 충분하다고 판단되는 WCl₆ : Et₂AlCl : DCPD 비율 1 : 1.01 : 400으로 조성비를 변경하여 나노복합재료를 제조 후 물성평가를 실험을 하였다. 이러한 조건으로 DCPD에 대한 주촉매의 양을 증가시킨 후 제조된 나노복합재료의 기계적 물성은 Figures 12, 13, 14과 같다.

유기화 처리된 실리케이트 CL 15A를 적용한 경우 Figure 12, 13과 같이 인장, 굴곡강도와 인장, 굴곡탄성률이 클레이 미첨가 재료에 비하여 약 20~30% 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 충격강도의 경우 Figure 14와 같이 클레이 분산에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 실리케이트는 poly-DCPD 합성에서 촉매 활성을 저하시키기는 역할을 일부 하는 것으로 판단할 수 있으며, 경화가 일어나는 충분한 조건에서 클레이가 나노 크기로 분산되는 경우 인장, 굴곡 및 충격강도 물성 측면 모두 향상시킬 수 있음을 알 수 있었으며 이러한 연구결과 보고는 본 논문이 최초이다. 천연 클레이를 사용한 경우 앞 엑스레이 결과에서와 같이 함량이 증가함에 따라 분산성이 나빠지기 때문에 함량 증가에 따른 지속적인 물성 향상이 나타나지 않은 것으로 판단된다. 다만 본 연구결과에서 천연 클레이를 0.5 wt% 사용하고 경화조건이 충

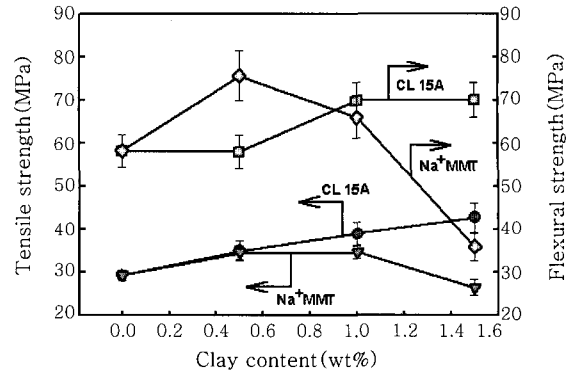


Figure 12. Tensile and flexural strength of poly-DCPD/CL15A and Na⁺MMT nanocomposites (WCl₆ : DCPD = 1 : 400).

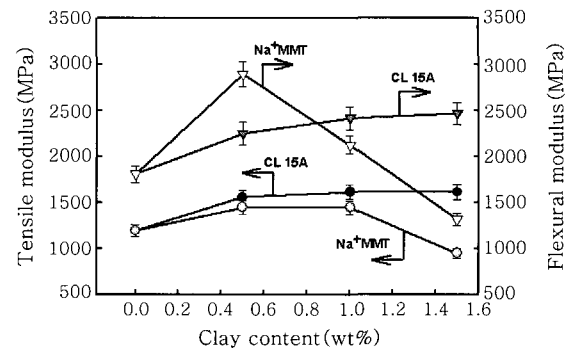


Figure 13. Tensile and flexural modulus of poly-DCPD/CL15A and Na⁺MMT nanocomposites (WCl₆ : DCPD = 1 : 400).

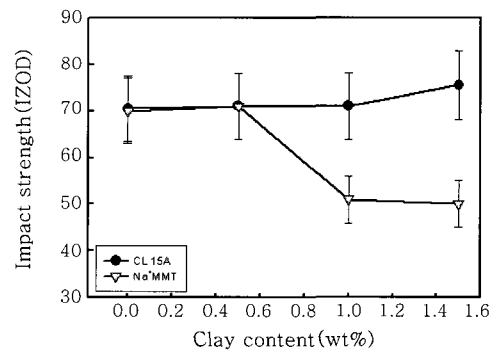


Figure 14. Impact strength of poly-DCPD/CL15A and Na⁺MMT nanocomposites (WCl₆ : DCPD = 1 : 400).

분한 촉매 및 조촉매 조건에서 오직 굴곡강도 및 굴곡탄성률 물성 값만이 유기화 처리 클레이에 비하여 매우 높게 나오는 특이한 현상을 Figures 12, 13에서 관찰할 수 있다. 이러한 현상의 원인에 대하여 본 연구논문에서 확실하게 밝히고자 노력하였으나 그 원인을 밝히지는 못하였다. 이 부분은 추가 연구를 통하여 밝히고자 한다.

Poly-DCPD/실리케이트 나노복합재료의 수분 투과율. 실리케이트 나노복합재료는 물성 향상이라는 장점뿐만 아니라 가스 차단성이나 수분 투과율을 감소시키는 특징을 가지고 있다. 잘 분산된 실리케이트는 고분자를 통과하는 기체의 경로를 차단 또는 방해하여 투과율

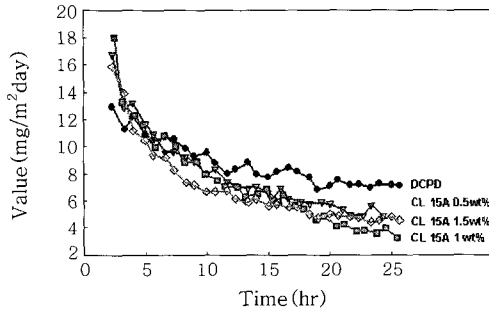


Figure 15. H₂O permeability of poly-DCPD/CL15A nanocomposites.

을 억제시키는 기능을 한다. Figure 15는 poly-DCPD에 잘 분산되는 CL 15A를 사용하여 확인한 수분 투과율 그래프이다.

Poly-DCPD는 하루 동안 8 mg의 수분이 투과하였지만 실리케이트를 1 wt% 첨가한 복합재료의 수분 투과도는 3.4 mg로 반 이상이 감소하였다. Figure 15로부터 실리케이트의 함량이 증가될수록 수분 투과가 억제되는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 1.5 wt%일 때는 5.6 mg으로 1 wt% 나노복합재료에 비하여 보다 더 높은 투과율을 보였는데 이 결과는 실리케이트의 함량이 많더라도 나노 크기로 박리가 되지 않으면 완전히 박리된 적은 양의 실리케이트보다 수분을 많이 통과시킨다는 것을 보여주는 결과라고 판단된다.

결론

본 연구에서는 촉매 WCl₆를 사용하여 ROMP에 의한 poly-DCPD를 제조하였고, 또한 poly-DCPD 내에 실리케이트를 분산시켜 poly-DCPD 나노복합체를 제조하였다. 공기 중에서 촉매 활성 저하를 고려하여 질소 분위기에서 초음파 분산법을 적용하여 실리케이트 나노복합체료를 제조하였고 실리케이트 함량에 따른 분산성을 관찰하였다. 유기화 처리를 하지 않은 Na⁺MMT 보다 유기화 처리를 하여 고분자와의 상용성을 증가시킨 CL 15A가 첨가 함량이 증가되는 조건에서도 매트릭스 재료내에 분산이 더 잘 되는 것을 분석을 통하여 알 수 있었다.

난연성 측면의 경우 한계산소지수(LOI)를 측정할 결과 poly-DCPD/실리케이트 나노복합체료의 LOI 값의 상승은 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 본 연구에서 적용한 클레이 첨가 함량이 매우 낮기 때문에 소량의 난연성 증대가 있다 하더라도 LOI 수치를 감소시킬 만한 정도가 아니기 때문으로 결론 내릴 수 있으며, 열분석 결과 클레이 첨가에 따른 매트릭스 재료의 분해온도가 상승됨을 확인하였다. 기계적 물성 측면의 경우 순수 poly-DCPD를 합성하는 경우의 최적이라고 판단되는 DCPD 단량체 및 촉매, 보조촉매 함량 비율에서는 순수 poly-DCPD 재료에 비하여 클레이 첨가 재료의 경우 열세의 물성을 보여 주었다. 이러한 원인으로 첨가된

클레이의 촉매 활성 저하 가능성을 제안하였으며, 이를 증명하고자 촉매 및 조촉매 조성비를 변화시켜 중분화 경화조건에서 나노복합체료를 제조하였다. 그 결과 클레이 첨가 나노복합체료의 경우 기계적 물성 향상이 가능함을 확인하였다. 따라서 이러한 점은 향후 poly-DCPD 클레이 나노복합체료를 제조 연구함에 있어서 기본적으로 참고해야 할 중요한 사항으로 판단이 되며 본 연구논문에서 최초로 보고하는 바이다. 수분 투과도 측면에서도 클레이 분산 처리된 나노복합체료의 경우 수분 투과도를 억제하는 효과가 있음을 확인하였는데, 1 wt% 클레이 함량이 최적의 수분 투과도 억제 효과를 보임을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
2. J. Li, C. Zhou, G. Wang, and D. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3690 (2003).
3. N. Hasegawa and A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 464 (2004).
4. K. Ivin and J. Mol, *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, London, Academic Press, 1997.
5. P. J. Hine, T. Leejarkpai, E. Khosravi, R. A. Duckett, and W. J. Feast, *Polymer*, **42**, 9413 (2001).
6. H. Cho, *Polymer Science and Technology*, **12**, 351 (2001).
7. R. Michael, *Chem. Rev.*, **100**, 1565 (2000).
8. A. Della Martina, J. G. Hirborn, and A. Muhlebach, *Macromolecules*, **33**, 2916 (2000).
9. Y. Chekanov and A. J. Pojman, *Macromolecules*, **34**, 6539 (2000).
10. M. J. Abadie, M. Dimonie, C. Couve, and V. Dragutan, *Euro. Polym. J.*, **36**, 1213 (2000).
11. S. Hayano, H. Kurakata, Y. Tsunogae, Y. Nakayama, Y. Sato, and H. Yasuda, *Macromolecules*, **36**, 7422 (2003).
12. G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6899 (1991).
13. J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, and R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 185 (1993).
14. J. H. Oskam and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11813 (1993).
15. P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, and R. H. Grubbs, *Angew. Chem.*, **34**, 2039 (1996).
16. P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 100 (1996).
17. S. T. Nguyen and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9858 (1993).
18. H. Cho, *Polymer Science and Technology*, **5**, 227 (1994).
19. Y. Mitra, T. Hossein, L. K. William, and U. P. Charles, *Macromolecules*, **37**, 2511 (2004).
20. C. Hong, Y. Lee, J. Bae, J. Jho, B. Nam, G. Nam, and K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2375 (2005).