Polymer(Korea), Vol. 30, No. 4, pp 318-325, 2006

아미노실란 개질 클레이를 사용한 폴리프로필렌 클레이 나노복합재료

홍채환 · 배진우* · 이용범 · 이춘수 · 조재영* · 남병욱,†**

현대자동차 연구개발본부 고분자재료연구팀,

*서울대학교 화학생물공학부, **한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2006년 3월 29일 접수, 2006년 6월 9일 채택)

Preparation of Polypropylene/Clay Nanocomposites Using Aminosilane Treated Clay

Chae-Hwan Hong, Jin-Woo Bae*, Yong-Bum Lee, Choon-Soo Lee, Jae-Young Jho*, and Byeong-Uk Nam,†**

Hyundai-Kia Motors Co., Ltd., 772-1, Jangduk-dong, Hwaseong-city, Gyeonggi 445-855, Korea

**Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

***Department of Chemical Engineering, Korea University of Technology Education, Cheonan 333-860, Korea*

(Received March 29, 2006;accepted June 9, 2006)

초록 : 아미노 실란이 도입된 기능성 클레이를 제조하고, 이를 폴리프로필렌과 상용화제인 무수 말레인산이 그래프트 중합된 폴리프로필렌과 함께 용융 혼합법으로 공유 결합이 형성된 폴리프로필렌/클레이 나노복합체를 제조하였다. 아미노 실란으로 개질된 클레이의 구조 및 표면 특성은 각각 엑스선 회절 분석, 적외선 분광 분석, 그리고 고체상태 핵자기 공명 분석 결과를 통해 확인하였다. 아미노 실란을 이용한 클레이의 개질은 약 19.8 Å의 실리케이트 층간 거리를 증가시켰으며, 클레이 층상에 존재하는 히드록시기의 3650 cm^{-1}에 존재하는 피크의 강도가 약해지는 것을 확인하였으며, 아민 그룹이 치환된 Si를 의미하는 −69 ppm 부근의 시그널도 확인하였다.

Abstract : Polypropylene-clay nanocomposites were studied by the modification of clay with amino silanes to introduce covalent bonds in nanocomposites, and prepared by melt-compounding with polypropylene, clay modified with amino silanes and maleic anhydride grafted polypropylene. The structure and surface properties of modified clay were determined by x-ray diffraction, infrared spectrum, and solid-state ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectrum. The modification of clay with aminosilanes led to the increase of the silicate interlayers to about 19.8 Å, the weakening effects of hydroxy group at 3650 cm^{-1}, and the signal of amine groups at −69 ppm proved that the modification had taken place.

Keywords : polypropylene, clay, nanocomposites, modification, aminosilane.

서 론

고분자 물질이 산업 분야와 일상생활 속에 도입된 이후 고분자 재료의 용도 확장과 성능 향상을 위해 새로운 고분자의 합성, 고분자 블렌딩, 그리고 유/무기 충전재를 고분자에 충전시키는 복합재료에 이르기까지 많은 노력이 이루어져 왔다.[1,2] 최근 복합재료는 나노 기술을 이용하여 무기물의 일종인 클레이를 고분자에 충전시키는 연구가 진행되고 있다.[3,4] 일반적으로 나노복합체는 클레이와 같은 나노 크기의 무기 입자를 유기 고분자 매트릭스 내에 나노미터 스케일의 크기로 박리하여 분산시켜 만든 것으로, 주로 클레이 분산 유/무기 나노복합체를 의미하며, 최근에 산업적 응용 가능성 면에서 뿐만 아니라, 학문적인 면에서 많은 관심을 가지고 있다. 이러한 나노복합체는 범용 수지의 낮은 기계적 성질을 소량의 클레이 첨가로 엔지니어링 플라스틱 수준으로 올릴 수 있을 것으로 예측되고 있으며, 또한 우수한 치수 안정성, 내스크래치성 향상, 뛰어난 내열성 및 난연성, 기체 투과 감소의 향상, 재료의 경량화, 소재의 경제성 향상 그리고 재활용성 등이 우수한 것으로 보고되고 있어, 현재 미국이나 일본 등 선진국 등에서 그 연구가 매우 활발하다.[5-7] 특히 구조 부품재료로서 기존 엔지니어링 플라스틱 재료를 폴리프로필렌계 나노복합수지로 대체할 경우 재료의 최종 처리측면에서 재활용 장점을 살릴 수 있는 장점이 있다.

연구 초기에는 층상 무기물인 몬모릴로나이트(MMT)의 층간

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: bunam@kut.ac.kr

에 나일론 저분자량 단량체 일부를 삽입시킨 후, 단량체를 중합시키는 방법이 많이 연구되었으나,[8] 최근에는 열경화성 고분자,[9] 열가소성 고분자[10] 및 고무[11] 등에 이르기까지 연구 영역이 확대되고 있다. 고분자-클레이 나노복합체 기술의 핵심은 클레이와 같은 판상 실리케이트를 고분자 수지 내에 박리 분산시키는 것이다. 클레이는 층간에 강력한 반데르발스(Van der Waals) 인력으로 인하여 극성이 다른 고분자 매트릭스 수지에는 클레이를 나노 스케일로 완전 박리 분산시키기가 매우 힘들다.[12] 따라서 클레이 박리 및 분산을 용이하게 하고자 하는 연구가 다양한 매트릭스 고분자 시스템에 대하여 진행되고 있다. 나노복합체 연구 진행 및 응용 사례는 1987년 일본의 Toyota사의 연구진들이 나일론 단량체를 분산 입자의 층간에 삽입시킨 후 층간에서의 중합에 성공한 이후 전세계적으로 활발한 연구가 진행 중이다. 그 결과 나노복합체를 이용한 여러 제품의 생산도 이루어지게 되었다. 일본 Toyota사에서는 나일론 나노복합체를 이용하여 자동차 타이밍 벨트 덮개를 제작하였으며,[13-15] 미국 Montell사와 GM사는 폴리프로필렌 나노복합체를 이용하여 자동차 외문을 제작하였다. 또한, 미국 Triton systems사와 Honeywell plastics사는 폴리에스테르 나노복합체를 이용하여 식품 용기 및 PET병을 제작한 것으로 발표한 바 있다. 이들 모두 기존의 플라스틱 재료와 비교시 소량의 분산 입자의 첨가만으로 기계적 성질뿐만 아니라 열안정성, 액체 및 가스 차단성, 난연성 등이 우수한 것으로 알려져 있다.

폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 우수한 신장 특성과 굴곡 특성을 가지고 있지만 충격강도가 낮기 때문에 이의 향상을 위해 고무를 혼합하여 사용하게 되는데, 고무화는 순수한 수지의 기계적 강성 특성과 굴곡 특성을 저하시킨다. 이러한 기계적 성질의 저하를 방지하기 위해 최근에 고분자 수지에 나노 입자 강화제를 첨가하여 그 기계적 성질을 향상시키는 방법이 소개되었는데, 이것이 나노복합체이다. 특히, 최근에 개발되고 있는 PP-클레이 나노복합체는 기존의 복합체에 비해 가벼우면서도 치수 안정성, 강성도 그리고 저온 충격강도가 우수하며 환경 적합성 또한 뛰어나 자동차 부품의 많은 부분을 차지하게 될 것으로 전망된다. 자동차 부품 적용에 관련된 PP-클레이 나노복합체에 관하여 현재 많은 연구가 되고 있다. PP는 극성기가 없고, 결정성 고분자이기 때문에 박리형 나노복합체를 제조하기가 어렵다. 그러나 Toyota사의 연구진들이 무수 말레인산(maleic anhydride, MA)과 그래프트 중합된 PP 올리고머(PP-*g*-MA)와 알킬 암모늄 이온으로 개질된 MMT, 그리고 PP를 혼합하여 PP-클레이 나노복합체의 제조에 관하여 보고하였다.[16] 그러나 이들의 연구 결과는 실리케이트 층이 단일층으로 완전히 분산된 박리형 나노복합체는 제조하지 못했다. Oyo 등은 유기 알킬 암모늄 이온으로 치환된 MMT에 개시제인 2,2-azobis(isobutyronitrile)와 diacetone acrylamide를 삽입하여 중합시킨 후 maleic acid modified PP를 삽입하여 개질된 MMT를 만들었다.[17] 이렇게 개질된 MMT에 PP를 기계적 혼합하여 박리형 PP-클레이 나노복합체를 제조하였다고 보고하고 있다. 최근에 보고된 논문에 의하면, epoxy-propyl methacrylate를 클레이에 도입하여 grafting-melt intercalation으로 PP-클레이 나노복합체를 제조한 경우가 있었으며,[18] 또한 PP-클레이 나노복합체 제조시 사용하는 PP-*g*-MA 등의 상용화제 추가 없이 용융상에서 전기장을 적용하여 제조한 경우가 있었다.[19] 그리고 메탈로센 촉매와 반응성 공단량체와의 결합을 통해서 PP 말단에 -OH, $-NH_2$, -COOH, anhydride 등의 기능기를 도입하였으며, 이를 사용하여 PP-클레이 나노복합체를 제조한 경우가 있었다.[20]

본 연구에서는 새로운 방법의 PP-클레이 나노복합체 제조에 관한 것이다. 나노복합체 제조를 위해 고분자와 공유 결합 내지 강한 분자간 상호 작용을 유발할 수 있는 기능기를 클레이의 층 내부 표면에 실록산 결합을 형성시키는 방법을 제시하고, 이렇게 제조된 기능성 클레이를 PP에 분산하여 박리 거동 및 특성에 관하여 연구하였다. 이러한 시도는 현재까지 보고가 된 바가 없는 시도이다. 본 연구에서는 전통적으로 실리카 혹은 알루미나의 표면처리제로 많이 이용하는 실릴 결합제를 사용하여 클레이를 개질하며,[21] 이를 사용하여 제조된 나노복합체에서 PP와 클레이 간의 계면 친화성을 향상시키고자 했다.

본 연구에서 사용된 실릴 결합제는 아미노 실란(amino silane)의 한 종류로 한쪽 말단은 상용화제와 상호 작용할 수 있는 기능기인 아미노기를 가지고 있으면서, 다른 쪽 말단은 클레이 층 내부 표면의 실란올기와 실록산 결합을 통해 고정할 수 있다. 아미노 실란은 자기 축합 반응(self-catalyzed condensation)을 통하여 클레이 층 내로 도입하고, 층 내부 표면에 실록산 결합을 시킴으로써 고분자를 비롯한 여러 가지 화학 물질에 친화성이 뛰어난 아미노기를 도입시키고자 했다. 이렇게 클레이 층상에 도입된 아미노기는 상용화제인 PP-*g*-MA와의 이미드 반응을 통한 이미드 결합을 형성하여 클레이 층간에 보다 효과적으로 분산시키고자 했다. 이에 본 연구에서는 아미노 실란을 이용한 클레이의 개질이 나노복합체의 구조적 특성과 기계적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용한 클레이는 Southern Clay Products, Inc. 에서 판매되는 natural sodium MMT인 Cloisite Na^+와 natural MMT를 사차 암모늄염(dimethyl hydrogenated tallow ammonium)을 사용하여 유기화 처리한 클레이인 Cloisite 20A를 사용하였다. Cloisite Na^+와 Cloisite 20A를 개질시키기 위해 사용된 아미노 실란은 3-aminopropyltriethoxysilane과 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine이고 이들은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 위의 두 아미노 실란의 구조는 Figure 1에 나타내었다. 그리고 클레이 개질시 사용한 용매로서 xylene, ethanol 그리고, acetone을 사용하였으며, 이들 각각은 대연화학에서 구입하여 사용하였다. PP는 폴리미래의 EP641P를 사용하였으며, 이의 용융지수(ASTM D-1238L 기준)는 20 g/min이었고, 밀도(ASTM D-1505 기준)는 0.908 g/cm^3이었다. 상용화제는 PP-*g*-MA로서 호남 석유 화학의 PH200을 사용하였으며, 이의 MA의 함량은 2.6%이었고, 분자량은 49600이며 분자량 분포는 2.2인 분말 형태의 제품을 사용하였다.

클레이의 개질. 클레이의 개질은 아미노 실란인 3-aminopropyltriethoxysilane과 *N*-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]ethylenediamine를 이용하여 실험에 사용된 클레이인 Cloisite 20A와

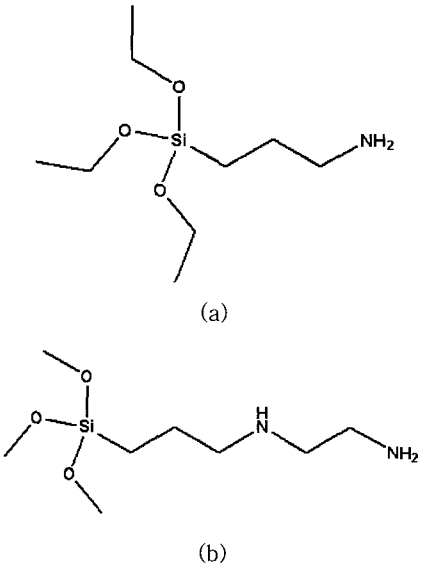

Figure 1. Structures of amino silanes: (a) 3-aminopropyltriethoxysilane and (b) *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine.

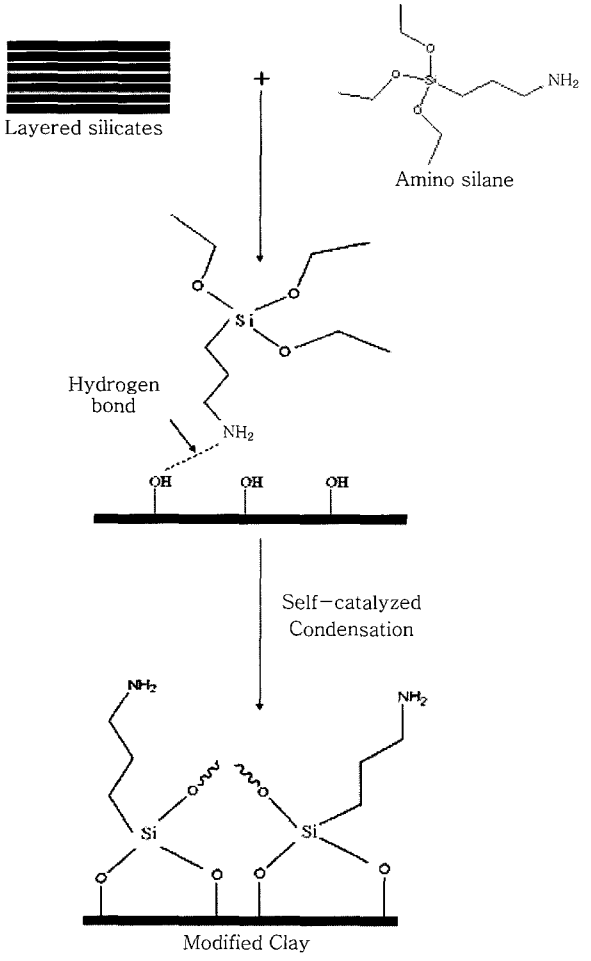

Figure 2. Schematic drawing of the formation process of modified clay.

Cloisite Na^+에 대해 각각 제조되었다. 클레이 개질에 대한 반응 과정은 Figure 2에 나타내었다. 클레이의 개질 반응은 1000 mL 용량의 3-neck 둥근 비이커에서 환류 반응 방식을 적용하였다. 또한 개질 반응 내내 500 rpm의 일정한 교반과 질소분위기, 그리고 일정한 온도를 유지하였다. 유기화 처리한 클레이인 Cloisite 20A와 natural sodium MMT인 Cloisite Na^+ 각각 10 g을 각각의 용매인 xylene과 ethanol 200 mL에 넣고, 각각 80 ℃와 76 ℃에서 24시간 동안 분산시키고 나서, 각각의 실리케이트 층에 친화성이 뛰어난 아미노기를 도입하기 위해 본 실험에 사용된 아미노 실란 3-aminopropyltriethoxysilane과 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine을 각각의 반응기에 클레이/아미노 실란 =1/2(w/w)의 비로 주입하고 24시간 동안 질소 분위기 하에서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 각각 재침전하고 여과한 후 acetone으로 여러 번 세척하여 미반응물을 제거하고, 진공 오븐에서 48시간 동안 110 ℃에서 건조하였다.

나노복합체의 제조. 나노복합체를 제조하기 전에 PP와 개질된 클레이는 진공 오븐에서 24시간 동안 80 ℃에서 건조시킨 후 사용하였으며, PP에 개질된 클레이를 1, 3, 5 wt%로 혼합하였다. 이때 유기물인 고분자 수지 PP와 무기물인 클레이 나노 입자는 기계적인 힘에 의해서만 완전히 혼합되지 않으므로 이들의 상용화제로서 PP-*g*-MA를 같이 혼합하였으며, 또한 PP-*g*-MA는 개질된 클레이 층상에 존재하는 아미노 그룹과 상용화제인 PP-*g*-MA의 succinic anhydride 부분과 이미드 반응을 통해서 이미드 결합을 형성할 수 있다.[22] 나노복합체 제조에 관한 컴파운딩 과정은 Figure 3에 나타내었다. 여기에서 상용화제인 PP-*g*-MA를 개질된 클레이/PP-*g*-MA=1/1(w/w)의 비로 가하였다. 제조한 나노복합체의 조성은 Table 1에 나타내었다. PP-클레이 나노복합체 제조 방법은 용융 컴파운딩 방식으로 Haake Rheomix 600, Haake Rheocord 90 system을 사용하였으며, 제조 조건은

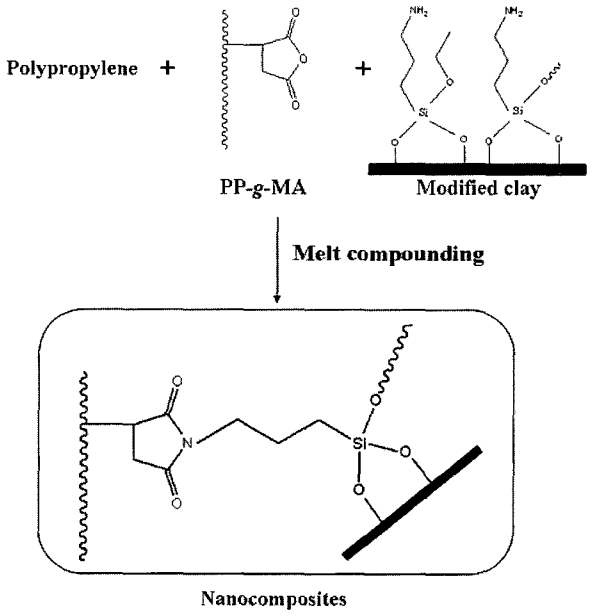

Figure 3. Schematic drawing of the formation process of nanocomposites.

Table 1. Compositions of the Prepared Nanocomposites Using Modified Cloisite Na^+ and 20A

Sample	Composition(wt%)		
	Modified clay	PP-*g*-MA	PP
[a]Ref-C[d]1[e]	1	1	98
[b]AS1-C1	1	1	98
[c]AS2-C1	1	1	98
Ref-C3	3	3	94
AS1-C3	3	3	94
AS2-C3	3	3	94
Ref-C5	5	5	90
AS1-C5	5	5	90
AS2-C5	5	5	90
Ref-M[f]1	1	1	98
AS1-M1	1	1	98
AS2-M1	1	1	98
Ref-M3	3	3	94
AS1-M3	3	3	94
AS2-M3	3	3	94
Ref-M5	5	5	90
AS1-M5	5	5	90
AS2-M5	5	5	90

[a]Ref : reference. [b]AS1 : 3-aminopropyltriethoxysilane. [c]AS2 : *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine. [d]C : Cloisite 20A. [e]1, 3, 5 : 1, 3, 5 wt% modified Cloisite 20A. [f]M : Cloisite Na^+.

180 ℃에서 10분 동안 회전속도 50 rpm으로 컴파운딩하였다.

분석방법.

X선 회절 분석 : 개질된 클레이와 제조된 나노복합체에서 클레이의 분산 상태를 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 확인하였다. 층상 화합물의 층간 거리는 결정에서 회절이 일어나기 위한 본질적인 조건을 나타내는 Bragg's law를 이용하여 구하였다. X선 회절 분석기로는 Mac Science사의 Guinier focusing 카메라가 장착된 M18XHF-SRA 모델을 사용하였다. 개질된 클레이는 제조 후 완전히 건조시키고 생성물을 미세한 분말 상태로 만들어서 분석하였으며, 제조된 나노복합체는 압축기를 이용하여 두께 0.3 mm의 시편을 제조하여 측정하였다. 분석 조건은 40 kV 전압, 30 mA 전류에서 CuKα radiation(=1.5406 Å)을 사용하여 2°/min의 주사 속도로 2 θ=1.8~10° 범위에서 0.02° 간격으로 측정하였다.

적외선 분광 분석 : 적외선 분광 분석(FTIR)을 통해 개질된 클레이의 표면에 아미노 실란의 존재를 확인하고, 제조된 나노복합체에서 아미노 그룹과 MA의 반응 여부를 확인하였다. 개질된 클레이는 KBr 분말과 혼합하여 디스크 모양의 시편을 만들었으며, 제조된 나노복합체는 두께 60 μm의 필름을 제조하여 상온, 상압에서 파장 400~4000 cm^{-1}의 범위에서 스펙트럼을 분석하였다.

고해상도 핵자기 공명 분석 : 개질된 클레이의 층상 구조에 관한 또 다른 정보를 얻기 위해 고체상태 ^{29}Si 핵자기 공명 분광 분석(NMR)을 사용하였으며, High Power Decoupling의 방식으로 클레이 개질 반응시 사용된 아미노 실란과 클레이 층 표면과의 실록산 결합 유무를 확인하고자 하였다. 이 방식은 일반적으로 용액상태의 ^{13}C, ^{29}Si에서도 많이 쓰이는 ^1H decoupling 방법을 말하는데, ^1H과의 coupling때문에 피크가 넓어지는 것을 막기 위해서 ^1H decoupling 즉, ^1H이 coupling되는 부분을 제거함으로써 ^1H 이 결합되지 않은 것 같은 효과를 주게 된다. 고체상태 ^{29}Si NMR은 Bruker사의 AVANCE 400 WB, DSX-400 기기를 사용하였으며, 외부 표준을 3-(trimethylsilyl)-1-propane sulfonic acid sodium salt(DDS)를 사용하였다. 측정 조건은 79.548 MHz에서 delay time은 30초로 하였고, spinning rate는 7 kHz로 하여 스펙트럼을 얻었다.

투과전자현미경 분석 : 제조된 나노복합체의 모폴로지 관찰을 통하여 이의 박리 유무를 확인하기 위해 투과전자현미경(TEM)을 사용하였다. 분석용 샘플은 다이아몬드 칼이 부착된 마이크로톰 장비인 Leica Ultramicrotome를 이용하여 두께가 약 70~90 nm로 자른 시료를 카본 코팅된 구리 그리드 위에 올린 후, 가속 전압 200 kV가 인가된 Phillips사의 CM-20 기기를 사용하여 나노 입자의 분산 정도를 확인하였다.

기계적 성질 분석 : 제조된 나노복합체의 인장 시험과 충격시험을 통해서 아미노 실란으로 개질된 클레이가 PP의 기계적 물성에 미치는 영향에 대하여 분석하였다. ASTM D-638 시험방법으로 Lloyd사의 LR10K 모델 만능 시험기(UTM)로 인장시험을 실시하였다. 충격물성은 ASTM D-256 방법으로 Testing Machines Inc.의 충격시험기를 사용하여 아이조드 충격시험을 실시하였다. 기계적 물성은 7개의 시편에 대하여 측정하여 평균값을 취하였다.

결과 및 토론

개질 클레이 특성. 3-Aminopropyltriethoxysilane과 *N*-[3-

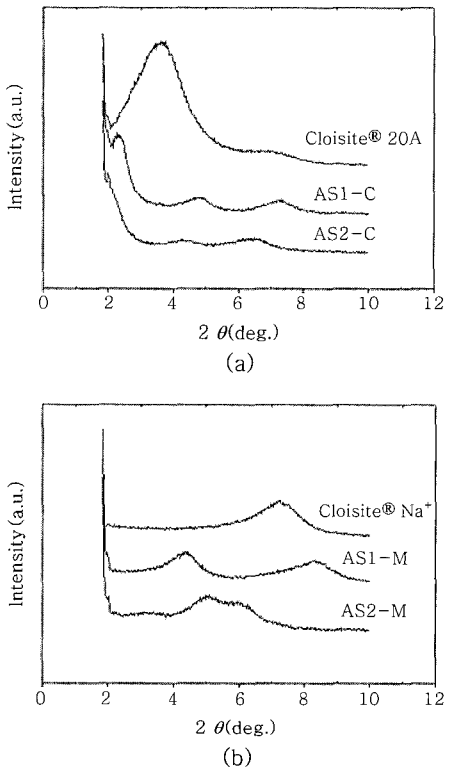

Figure 4. XRD patterns of (a) modified Cloisite 20A and (b) modified Cloisite Na^+.

(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine으로 개질한 클레이의 구조적 특성 및 층간 거리 확인을 위하여 X선 회절 분석기를 통해 관찰하였으며, 그 결과는 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)에서 보는 것과 같이 Cloisite 20A의 경우 실리케이트의 층간 거리가 24.2 Å임을 알 수 있었으며, 개질된 Cloisite 20A의 층간 거리는 각각 38.4 Å, 44.0 Å으로 Cloisite 20A의 층간 거리보다 각각 14 Å, 19.8 Å이 증가하였음을 알 수 있었다. Cloisite Na^+를 개질한 경우는 Figure 4(b)에서 보는 것과 같이 Cloisite Na^+의 실리케이트 층간 거리가 11.7 Å임을 알 수 있었으며, 개질된 Cloisite Na^+의 층간 거리는 각각 21.0 Å, 28.0 Å으로 Cloisite Na^+의 층간 거리보다 각각 9.3 Å, 16.3 Å이 증가하였음을 알 수 있었다. 이것은 클레이 개질 반응에 사용된 아미노 실란이 클레이의 층상 표면에서 자기 축합 반응을 통하여 실록산 결합을 형성하였기 때문에 클레이 층간이 팽윤되어 층간 거리가 증가되었다고 할 수 있다. 그리고 아미노 실란을 사용하여 클레이를 개질하면 실리케이트 층간 거리 증가에 상당히 효과적임을 확인할 수 있었다. 클레이의 층간 거리 증가에 있어서는 Cloisite 20A가 Cloisite Na^+ 보다 더 효과적임을 보여주고 있는데, 이는 클레이 개질 반응에 사용된 클레이의 종류에 따라 실리케이트의 층간 거리 증가에 미치는 영향이 다르다고 할 수 있다. 이는 natural sodium MMT인 Cloisite Na^+와 달리 Cloisite 20A는 natural MMT를 사차 암모늄염을 사용하여 유기화 처리한 클레이이기 때문에 이미 클레이 층간이 확대되어 있으므로 아미노 실란이 클레이 층상 표면에서 Cloisite Na^+보다 수월하게 반응이 가능하며, 이는 실록산 결합을 형성하는데 유리하다고 할 수 있다. 그리고 클레이의 층간 거리 증가에 있어서 3-aminopropyltriethoxysilane보다 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine이 더 효과적임을 알 수 있었는데, 이를 통해 사용한 아미노 실란의 종류에 따라 클레이의 층간 거리 증가에 미치는 효과가 다르다는 것을 알 수 있었다. 이는 Figure 1에 나타낸 아미노 실란들의 구조에서 알 수 있듯이 3-aminopropyltriethoxysilane에 비해 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine는 좀 더 긴 알킬 그룹을 가지고 있으며, 아미노기를 하나 더 가지고 있기 때문에 클레이 층간 거리 증가에 유리하다고 판단된다.

Cloisite 20A와 Cloisite Na^+ 그리고 이들을 개질한 클레이의 적외선 분광 분석 결과를 Figure 5에 도시하였다. Figure 5(a)에서 3650 cm^{-1}는 자유 실란올 그룹의 OH stretching vibration을 나타내는데, Cloisite 20A의 피크 강도보다 약해지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 클레이 층상에 존재하는 OH 그룹이 아미노 실란과의 자기 축합 반응을 통하여 클레이에 존재하는 OH 그룹의 밀도가 감소함을 보여준다고 할 수 있다. 그리고 2700 cm^{-1} ~3000 cm^{-1}는 CH streching vibration을 나타내고, 1380 cm^{-1}에 존재하는 약한 피크는 C-N stretching을 나타내는데, 이들은 Cloisite 20A에 원래 존재했던 것들이라서 별다른 변화는 보이지는 않았다.

핵자기 공명 분석. 클레이 층상 구조에 관한 또 다른 정보를 고체상태 ^{29}Si NMR을 통하여 얻을 수 있었고, 이는 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에서 $Q^3(Si(OSi\equiv)_3(O,OH)$와 $Q^4(Si(OSi\equiv)_4$ 때문에 생기는 시그널이 약 −93.8 ppm 부근에서 나타났으며, 이

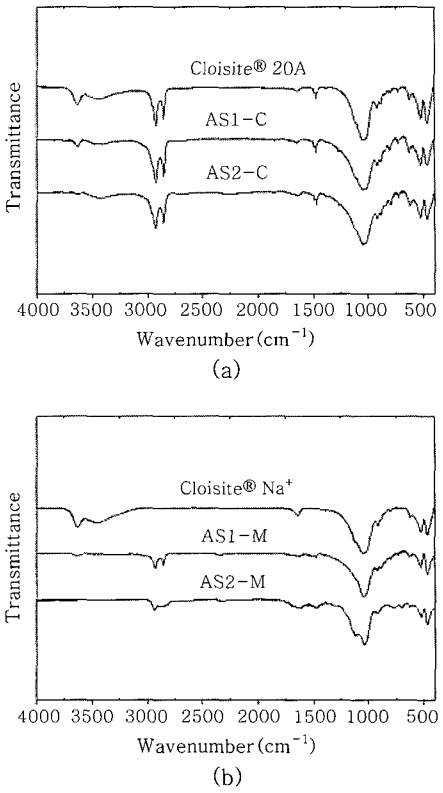

Figure 5. FTIR spectra of (a) modified Cloisite 20A and (b) modified Cloisite Na^+.

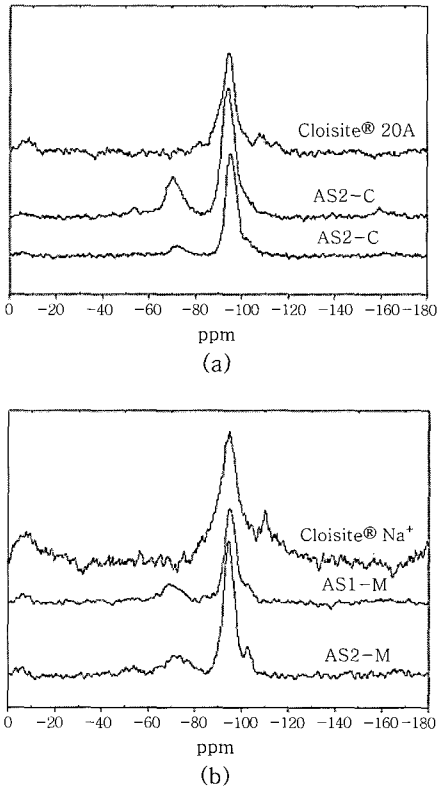

Figure 6. Solid-state ^{29}Si-NMR spectra of (a) modified Cloisite 20A and (b) modified Cloisite Na^+.

것은 클레이의 개질 반응 전후에도 변하지 않음을 확인할 수 있었으며, 이를 통해서 클레이의 개질 반응이 진행된 후에도 클레이의 층상 구조는 유지됨을 확인할 수 있었다. 아미노 실란과 Cloisite 20A와 반응함으로써 생성되는 $T^1(H_2NPr-Si(OSi\equiv),(O,OH)_2$와 $T^2(H_2NPr-Si(OSi)_2(O,OH)$를 의미하는 시그널이 약 −69.8 ppm 부근에서 나타났다. 이것은 아민 그룹이 치환된 Si를 의미하며 이를 통하여 Cloisite 20A와 아미노 실란이 자기 축합 반응을 통하여 아민 그룹이 클레이의 층상에 실록산 결합을 형성하였음을 확인할 수 있었다. Figure 6(b)에서 $Q^3(Si(OSi\equiv)_3(O,OH)$와 $Q^4(Si(OSi\equiv)_4$ 때문에 생기는 시그널이 약 −94.2 ppm 부근에서 나타났으며, 여기에서 클레이의 개질 반응 전후에도 변하지 않음이 확인되었으며, 이를 통해 개질 반응이 진행된 후에도 클레이의 층상 구조가 유지되고 있음으로 판단할 수 있다. 그리고 아미노 실란과 Cloisite Na^+와의 개질 반응을 통해서 생성되는 $T^1(H_2NPr-Si(OSi\equiv),(O,OH)_2$와 $T^2(H_2NPr-Si(OSi)_2(O,OH)$를 의미하는 시그널이 약 −69.4 ppm 부근에서 나타났다. 이것은 아민 그룹이 치환된 Si를 의미하는데, 이를 통해서 Cloisite Na^+와 아미노 실란이 자기 축합 반응을 통하여 아민 그룹이 클레이 층상에서 실록산 결합을 형성하였음을 확인할 수 있었다.

투과전자현미경 분석. TEM을 이용하여 제조된 나노복합체를 관찰한 결과를 Figure 7과 Figure 8에 나타내었다. Figure 7(a)의 경우는 Cloisite 20A를 사용하여 제조된 3 wt% reference 나노복합체를 TEM으로 분석한 사진이고, Figure 7(b)는 아미노 실란 중에서 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine을 이용해서 개질한 Cloisite 20A를 사용하여 3 wt%로 제조한 나노복합체의 TEM 분석 사진이다. Figure 7(a)에서는 클레이 층들이 PP 내에 완전히 분산되지는 않았지만, PP가 클레이 층간에 삽입되어 있는 삽입형 나노복합체가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 그러나 Figure 7(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 완전히 분리된 클레이의 각 층들이 PP 내에 분산되어 있었으며 박리형 나노복합체가 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 여기에서 층간 거리가 약 50 nm 정도로 확장되었음을 확인할 수 있었다. Figure 8(a)는 Cloisite Na^+를 사용하여 제조된 3 wt% 기준 나노복합체를 TEM으로 분석한 사진이고, Figure 8(b)는 아미노 실란 중에서 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine을 이용해서 개질한 Cloisite Na^+를 사용하여 3 wt%로 제조한 나노복합체의 TEM 분석 사진이다. Figure 8(a)에서는 층상 물질임을 확인하기 어려울 정도로 클레이 층상들이 덩어리로 뭉쳐 있었으며, 이는 PP에 완전히 분산되지 않았음을 확인할 수 있었다. 하지만 Figure 8(b)에서 보는 것과 같이 PP 매트릭스 내에 아미노 실란으로 개질된 클레이가 단일층으로 분산되어 있음을 보여주고 있다. 그리고 층간 거리가 약 50 nm 정도로 확장되었음을 확인할 수 있었다. 이는 개질된 클레이를 사용하면 PP-*g*-MA가 용융 혼합 과정에서 아미노기와 반응하여 클레이 표면에 그래프팅되고, 용융 혼합 중 그래프팅된 PP에 의해 용융 전단력 전달이 용이해져서 클레이 분산에 효과적이라 할 수 있다. 이상의 결과로부터 클레이를 아미노 실란으로 개질한 후 이를 사용하여 제조된 나노복합체는 박리형 나노복합체임을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

기계적 물성. 기계적 물성 시험을 통하여 아미노 실란으로 개질된 클레이가 PP의 기계적 성질에 미치는 영향에 대하여 분석하였다. 시험 결과는 Table 2와 같다. 인장 시험 결과에서 보는 바와 같이 제조된 나노복합체의 인장탄성률은 PP에 비해 최대 29% 정도 향상하였으며, 기준 나노복합체에 비해 향상된 경향을 보였다. 또한 클레이 함량이 증가할수록 나노복합체의 인장탄성률은 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

또한 Cloisite 20A보다는 Cloisite Na^+를 개질하여 사용한 나노복합체의 인장탄성률이 더 높음을 확인할 수 있었으며, 클레이 개질 반응시 사용한 아미노 실란 중에서 3-aminopropyltrieth-

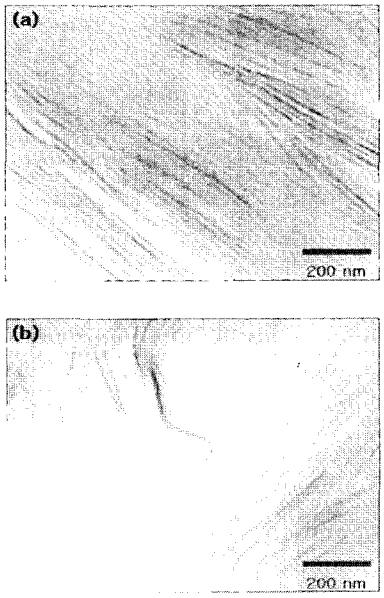

Figure 7. TEM images of 3 wt% nanocomposites using (a) Cloisite 20A and (b) modified Cloisite 20A.

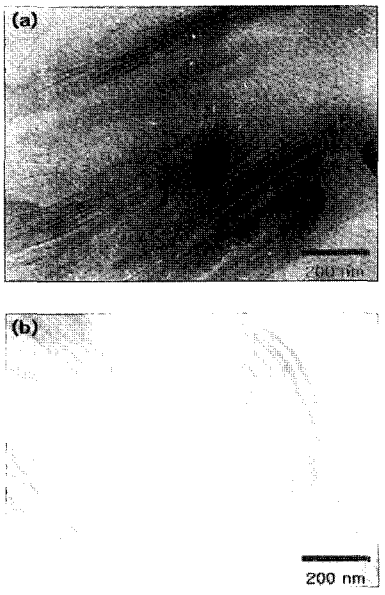

Figure 8. TEM images of 3 wt% nanocomposites using (a) Cloisite Na^+ and (b) modified Cloisite Na^+.

Table 2. Properties of the Prepared Nanocomposites Using Modified Cloisite 20A and Na^+

	Tensile modulus [MPa]	Tensile strength [MPa]	Elongation@ break [%]	Impact strength [kgf-cm/cm]
PP	823.6	20.9	13.9	3.1
[a]Ref-C[d]1[e]	844.0	21.1	7.8	2.9
[b]AS1-C1	970.5	23.8	9.9	2.9
[c]AS2-C1	1036.9	25.6	10.3	2.9
Ref-C3	855.7	25.5	7.1	1.8
AS1-C3	978.1	25.9	7.4	2.9
AS2-C3	1049.6	26.4	7.5	2.9
Ref-C5	893.9	26.9	5.2	1.4
AS1-C5	1028.7	27.0	5.4	2.8
AS2-C5	1053.0	27.7	6.5	2.8
Ref-M[f]1	859.3	25.2	7.6	2.9
AS1-M1	988.0	26.0	8.1	3.0
AS2-M1	1037.7	27.1	10.7	3.0
Ref-M3	861.6	26.3	7.1	2.9
AS1-M3	989.2	27.9	8.1	2.9
AS2-M3	1054.4	28.0	8.6	2.9
Ref-M5	871.3	24.1	5.4	2.3
AS1-M5	1037.0	27.9	6.2	2.8
AS2-M5	1062.5	28.5	6.8	2.9

[a]Ref : reference. [b]AS1 : 3-aminopropyltriethoxysilane. [c]AS2 : *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine. [d]C : Cloisite 20A. [e]1, 3, 5 : 1, 3, 5 wt% modified Cloisite 20A. [f]M : Cloisite Na^+

oxysilane보다 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine을 사용하여 개질된 클레이가 인장탄성률 증가에 유리함을 확인할 수 있었다. 이와 같이 제조된 나노복합체의 인장탄성률이 증가하는 것은 클레이에 존재하는 강성도에 기인할 수 있다. 제조된 나노복합체의 인장강도는 PP에 비해 최대 25% 이상 향상하였으며, 기준 나노복합체에 비해 향상된 경향을 보였다. 또한 클레이 함량이 증가할수록 나노복합체의 인장강도는 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 개질한 Cloisite 20A보다는 개질한 Cloisite Na^+를 사용하여 나노복합체를 제조한 것이 인장강도 향상에 더 유리하게 작용하고 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같이 제조된 나노복합체의 인장강도가 증가하는 것은 클레이와 PP 사이의 계면 친화성이 향상했기 때문으로 판단할 수 있다. 하지만, 파괴점 신장률에서는 제조된 나노복합체의 인장탄성률이나 인장강도가 증가하는 경향과 반대로 PP에 비해 최대 약 50% 정도 감소하는 경향을 보임을 확인할 수 있었다. 그러나 개질된 클레이를 사용할 경우 제조된 나노복합체의 파괴점 신장률을 기준 나노복합체와 비교하였을 때 급격하게 감소하는 경향이 덜하다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 3-aminopropyltriethoxysilane 보다 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine을 사용하여 개질된 클레이로 제조된 나노복합체의 파괴점 신장률의 감소하는 경향이 덜함을 확인할 수 있었다.

아이조드 충격시험을 통하여 아미노 실란으로 개질된 클레이를 사용하여 제조된 나노복합체가 충격을 받았을 때 나타내는 저항의 강도를 관찰하였다. 충격시험 결과에서 보는 바와 같이 제조된 나노복합체의 충격강도는 PP에 비해 미세하게 감소하는 경향을 보였으며, 클레이의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으나 기준 나노복합체와 비교하였을 때 더 높은 충격강도를 유지함을 확인할 수 있었다. 그리고 Cloisite 20A보다는 Cloisite Na^+를 개질하여 사용한 나노복합체가 충격강도를 유지하는데 있어서 유리함을 확인할 수 있었다. 또한 클레이 개질 반응시 사용한 아미노 실란 중에서 3-aminopropyltriethoxysilane보다 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine을 사용하여 개질된 클레이가 충격강도 유지에 유리함을 확인할 수 있었다. 결과적으로 제조된 나노복합체 내에 존재하는 개질된 클레이는 상용 클레이에 비해 외부에서 주어지는 하중을 흡수하는 정도가 더 유리하게 작용하는 것으로 해석할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 층상 구조를 이루는 클레이의 표면에 아미노 실란을 도입하여 이에 따른 표면 구조 변화가 PP-클레이 나노복합체의 구조적 기계적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다. 상용 클레이인 Cloisite 20A와 Cloisite Na^+의 층상에 새로운 공유 결합을 형성시키기 위해 아미노 실란인 3-aminopropyltriethoxysilane과 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine를 사용하였다. 아미노 실란은 자기 축합 반응을 통하여 클레이 층상에 존재하는 히드록시기와 실록산 결합을 형성함으로써 클레이 층상에 도입되었다. 이렇게 개질된 클레이들의 층간 거리는 최대 44 Å 임을 XRD 분석을 통해 확인하였으며, 이는 상용 클레이에 비해 개질된 클레이의 층간 거리는 19.8 Å이 증가함을 확인할 수 있었다. 개질된 클레이 층상에 존재하는 아미노 실란을 확인하기 위해서 FTIR과 고체상태 ^{29}Si NMR 분석을 통해 관찰한 결과 클레이의 층간에 삽입되었음을 확인할 수 있었다.

제조된 나노복합체는 XRD 분석을 통해 관찰한 결과 클레이의 특성 피크가 사라짐을 확인할 수 있었고, TEM 분석을 통해 PP 매트릭스에 단일층으로 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 즉, PP 매트릭스에 클레이 층들이 단일층으로 분산되어 있는 박리형 나노복합체가 제조되었음을 확인하였다. 이는 개질된 클레이를 이용하면 PP-*g*-MA가 용융 혼합과정에서 아미노기와 반응하여 클레이 표면에 그래프팅되며, 용융 혼합 중 그래프팅된 PP에 의해 용융 전단력 전달이 용이해져서 클레이 분산에 효과적이라 할 수 있다. 그리고 개질된 클레이를 사용하여 제조된 나노복합체의 인장탄성률은 PP에 비해 최대 29% 정도 향상하였으며, 인장강도는 PP에 비해 최대 25% 정도 향상됨을 확인할 수 있었다. 그러나 파괴점 신장률은 순수 PP에 비해 최대 50% 정도 감소하는 경향을 보였지만, 파괴점 신장률이 급격하게 감소하는 경향은 기존의 나노복합체보다 덜함을 확인할 수 있었다. 제조된 나노복합체의 충격강도는 순수 PP에 비해 감소하는 경향을 확인할 수 있었으나, 기존의 나노복합체에 비해 제조된 나노복합체는 내충격 특성이 더 높음을 확인할 수 있었다. 아미노 실란으로 개질한 Cloisite 20A를 사용하여 제조한 나노복합체보다는 개질된 Cloisite Na^+를 사용하여 제조한 나노복합체가 기계적 성질 측면에서 우수함을 확인할 수 있었으며, 3-aminopropyltriethoxysilane보다 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine을 사용하여 개질한 클레이가 제조된 나

노복합체에서 기계적 성질 향상에 유리함을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. E. P. Giannelis, *Adv Mater.*, **8**, 29 (1996).
2. E. P. Giannelis, *Appl. Organometal. Chem.*, **12**, 675 (1998).
3. C. Zilig, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 661 (1999).
4. S. H. Hsiao, G. S. Liou, and L. M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
5. S. J. Park, D. I. Seo, and J. R. Lee, *J. Colloid Interf. Sci.*, **251**, 160 (2002).
6. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
7. J. Wang, J. Do, J. Zhu, and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 249 (2002).
8. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
9. X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund, *Polymer*, **42**, 1303 (2001).
10. N. Salahuddin and M. Shehata, *Polymer*, **42**, 8379 (2001).
11. A. Alelah, N. S. Ei-deen, A. Hiltner, E. Baer, and A. Moet, *Mater. Lett.*, **22**, 97 (1995).
12. J. N. Israelaachvil, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, London, 1992.
13. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
14. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, O. Kamigaito, and K. Kaji, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **32**, 625 (1994).
15. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, A. Fujushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater Res.*, **8**, 1179 (1993)
16. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
17. Y. Kurokawa and H. Oyo, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1481 (1996).
18. X. Liu and Q. Wu, *Polymer*, **42**, 1013 (2001).
19. D. H. Kim, J. U. Park, K. H. Ann, and S. J. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 388 (2003).
20. Z. M. Wang, H. Nakajima, E. Manias, and T. C. Chung, *Macromolecules*, **36**, 8919 (2003).
21. E. Ruiz-Hitzky and J. M. Rojo, *Nature*, **287**, 28 (1980).
22. C. Hong, Y. Lee, J. Bae, J. Jho, B. Nam, and T. Hwang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2311 (2005).