

## 반응이 수반된 Dicyanate/Montmorillonite Nanocomposite의 분산과 물성특성 연구

장원영 · 이근제 · 남재도<sup>†</sup>

성균관대학교 고분자공학과, 고분자 기술연구소  
(2002년 3월 7일 접수, 2003년 1월 3일 채택)

### Reactive Dispersion and Mechanical Property of Dicyanate/Montmorillonite Nanocomposite

Won-Young Chang, Keun Je Lee, and Jae-Do Nam<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Polymer Technology Institute  
Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

<sup>†</sup>e-mail : jdnam@skku.ac.kr

(Received March 7, 2002; accepted January 3, 2003)

**초록 :** 다이시아네이트-점토 나노복합재료(dicyanate-clay nanocomposite)를 개질제의 종류와 cation exchange capacity (CEC)의 차이에 따라 용융 *in-situ*법에 의하여 제조하였고 이들의 물성과 분산을 측정하였다. 다양한 층간 삽입물을 함유하여 다양한 층간거리와 적층밀도를 갖는 montmorillonite (MMT)에 따라 다양한 구조의 나노복합재가 제조되었다. 사용된 다이시아네이트와 점토는 각각의 친화성에 따라 실리케이트 내부로의 삽입정도가 달라졌다. 다이시아네이트-점토 나노복합재료의 분산은 CEC와 개질제의 지방족 사슬길이에 의존하였으며 더 낮은 CEC를 가지고 지방족 사슬의 길이가 짧은 것이 좀 더 분산된 구조를 가지는 것으로 측정되었다. 또한 사용된 개질제에 고분자와의 반응성이 부여되면 층간 삽입이 더욱 용이한 것으로 나타났다. 다이시아네이트 나노복합재료의 전단탄성율은 반응성을 가지며 박리된 구조를 가지는 경우에 더 향상된 물성을 가지는 것으로 나타났다.

**ABSTRACT :** Dicyanate-clay nanocomposite has been prepared by a melt *in-situ* polymerization method for different modifiers and cation exchange capacity (CEC) values in order to study dispersion and mechanical property. Various dicyanate nanocomposites were prepared by using different MMT systems containing different intercalants which led to different initial gallery heights and packing density. Depending on compatibility between dicyanate and clays, the degree of dispersion varied. Dispersion of clay plates in dicyanate resin depended mainly on CEC and aliphatic chain length of modifier. The lower CEC and shorter aliphatic chain length of modifier gave the exfoliation structure. It was also found that the reactivity of intercalant with dicyanate resin was one of the key factors facilitating the intercalation/exfoliation process of dicyanate/MMT nanocomposites. Shear modulus of reaction-induced dicyanate nanocomposite was significantly increased.

**Keywords :** dicyanate, montmorillonite, nanocomposite, CEC.

#### 1. 서론

고성능 고분자 복합재료는 가벼우면서 강하다는 장점 때문에 이미 항공기와 같은 수송분야에서 자동차 내외장 재료 및 건축분야에서 고성능 구조재료, 높은 신뢰성이 요구되는 전자분야의 소재로, 레저용품 등과 같은 소비재의 소재 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 현재 사용되고 있는 고성능 고분자 복합재료

는 에폭시와 같은 열경화성 수지나 나일론, PEEK와 같은 엔지니어링 플라스틱이 매트릭스를 이루고, 이에 유리섬유, 탄소섬유 혹은 보론섬유 등과 같은 섬유를 강화시킨 섬유강화플라스틱 (FRP)이 주종을 이루고 있다. 이러한 섬유강화 고분자 복합재료는 매트릭스를 이루는 고분자에 강화섬유가 거대상의 상분리가 되어있는, 즉 매트릭스에 강화섬유를 물리적으로 분산시킨 상태이기 때문에 원하는 기계적 강도를 얻기 위해서는 통상

중량비로 20% 이상의 섬유가 첨가되어야 하며, 강화섬유와 매트릭스 고분자 사이의 상이한 화학구조에 기인한 나쁜 계면접착력이 장기 사용시 물성 저하를 가져오는 문제점 등이 지적되곤 한다. 최근 고분자와 세라믹의 미세 상분리를 이용해 이러한 단점을 극복한 새로운 소재를 개발하고자 하는 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 즉 고분자와 세라믹이라는 두 가지 상이한 소재의 분자차원에서의 상분리를 이용하기 때문에 기존 복합재료에 비해 적은 양(약 5wt% 이하)의 세라믹을 첨가하고도 동일한 효과를 얻을 수 있다는 장점뿐 아니라, 미세 상분리를 이용하기 때문에 기존 복합재료와는 달리 혼합물의 사출 성형을 통해 복잡한 모양의 성형물 제조가 가능하다는 장점이 있다.<sup>1,3</sup>

일반적으로 거대 상분리를 이용한 기존 복합재료에 관한 연구에서는 소재의 개질을 통하여 물성을 향상시키고 부가가치를 극대화하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 이에 반해 고분자와 세라믹의 미세 상분리를 이용한 새로운 복합재료는 성질이 완전히 상이한 두 재료가 나노스케일에서 상분리되면서 일종의 고분자-세라믹 나노복합재료 혹은 고분자-세라믹 나노하이브리드 재료가 생성되는 기존의 복합재료와는 전혀 다른 새로운 복합재료라 이야기 할 수 있다. 이러한 특성으로 인해 이 분야의 연구는 분자차원에서 소재를 설계하고 제조하여 신소재를 개발하거나, 유기-무기 고분자의 복합체의 경우 자기 집합성을 이용해 나노스케일 이하에서 규칙성을 지니는 신소재를 개발하고자 하는 연구와 그 맥을 같이 한다고 할 수 있다. 이와 같은 고분자-세라믹 나노복합재료는 그 특성상 기계적 물성을 강화시키는 첨가제의 역할을 할 수 있음은 명확하다. 하지만, 고분자와 세라믹의 상이성에 기인한 미세 상분리를 적절히 이용하면 이러한 강화 효과 이외에도 기존의 물질보다 우수한 여러 가지 성질(전기 및 광학적 성질, 촉매적인 성질, 분리 효율, 저장과 방출)을 지닌 새로운 전자소재, 촉매, 분리막, 카본 나노튜브 등을 개발할 수 있음이 보고되었다.<sup>4</sup> 최근에 수많은 연구자들은 고분자-세라믹 복합재료의 세라믹 물질로 적절히 변형된 organic layered silicate(OLS)를 응용하여 활발히 연구중이다.<sup>5-9</sup> OLS의 사용은 일반적인 충전입자 즉, 탈크(talc), 미카(mica), 카본블랙(carbon black), 탄산칼슘(calcium carbonate), 유리섬유와 달리 나노크기의 구조적 특성을 보여주는데, 일반적인 복합재료의 경우, 충전제의 aspect ratio가 10 정도인데 비하여 실리케이트의 경우 100~1000 이상을 갖게 되며, 실리케이트 층 내에 존재하는 양이온과의 이온교환반응으로 인하여 고분자와의 친화성이 증가될 수 있다. 즉 사용하는 고분자에 적합한 실

리케이트 층을 만들기 위해 층 내부를 유기화 시켜서 충전제와 고분자 간의 상용성을 증가시켜주는 것이다. 이러한 OLS를 사용할 경우 기존의 고분자가 갖고 있는 물성과 비교하여 인장탄성율, 인장강도, 치수안정성, 열변형온도, 난연성, 투과성 등 거의 모든 물성이 향상되는 결과를 보여준다.<sup>10-13</sup>

본 연구는 유기개질된 실리카를 유기 고분자에 분산시킨 뒤 미세 상분리를 유도해 고분자-세라믹 나노복합체를 제조한 후 생성된 미세구조를 분석해 고분자와 개질 세라믹 사이의 친화성이 미세 상분리에 어떤 영향을 미치는 지에 관한 연구를 목적으로 한다.

**판상 실리케이트의 특성.** 본 연구에서 사용된 판상 실리케이트는 2:1 필로실리케이트(phyllsilicate)로써 알려진 구조를 갖는 몬모릴로나이트이며, 일반적으로 나노복합재료의 제조에 자주 사용된다.<sup>14,15</sup>

점토의 특성은 개질된 음이온적 표면 전하, 즉 meq/100g으로 표현될 수 있는 CEC로써 특징지을 수 있다. 점토 층 사이의 양전하는 층과 층 사이에 다양하게 분포됨에 따라 지역적으로 일정하지는 않고, 전체 결정에 대한 평균값으로 고려될 수 있다.

균형적으로 위치한 양전하의 미세한 부분이 외부의 결정표면에 존재한다고 해도 상호교환적 양이온의 대부분은 갭러리의 내부에 위치한다. 수화된 양이온이 좀더 부피가 큰 알킬암모늄과 같은 유기 양이온과 이온교환이 되면 상간 거리가 더 증가하게 된다. 유기화 개질된 점토에서 내부층의 구조에 있어, 음전하가 실리케이트 내부에서 발생할 때, 알킬암모늄 분자의 양이온을 띠는 머리부분은 우선적으로 층 표면에서 존재하고 유기적 성질을 띠는 꼬리부분은 표면으로부터 멀리 떨어져 간다. 일정 온도 범위가 주어졌을 때, 평균 층의 상간 거리를 결정하는 두가지 요인은 판상 실리케이트의 CEC, 즉 사슬의 적층과 유기적 성질을 가지는 꼬리부분의 사슬길이를 조절하는 것이다.

X선 회절에 따르면, 유기적 성질을 띠는 사슬부분은 단일 또는 이중의 층을 형성하면서 실리케이트 층에 평행하게 존재하거나, 표면으로부터 멀리 떨어져 나가게 되는 요인인 적층밀도(packaging density)와 사슬 길이에 의존하여, 단일 또는 심지어 기울어진 "paraffinic" 형태의 이중의 분자구조를 형성한다고 생각되어져 왔다.<sup>16</sup> 이에 대한 좀더 구체적인 설명은 FTIR에 의하여 가능하다.<sup>17</sup> 즉, Asymmetric CH<sub>2</sub> stretching과 굽힘진동의 주파수 전이를 조사함에 의해, 그들은 내부 삽입된 사슬이 다양한 질서도를 가진다는 것을 발견했다. 일반적으로, 내부층에 적층밀도 또는 사슬길이가 증가할수록(또는 온도가 증가할수록), 내부 삽입된 사슬은 좀 더 질서도가

사라지게 되고, gauche/trans 변화율에서는 값이 작을수록 액상과 비슷한 구조의 결과를 나타내게 된다. 분자당의 활용 표면적이 어떤 범위하에 있을 때, 사슬은 완전히 불규칙하지 않고 액정상태와 같은 약간의 배향을 가지게 된다. 이러한 해석은 최근에 분자동력학적 시뮬레이션 (molecular dynamic simulation)에 의해 불규칙한 액체상태와 비슷한 정렬을 가지는 강한 층 거동이 발견되어진 것을 확증하였다.<sup>18</sup> 이것은 사슬길이가 길어짐에 따라 좀 더 불규칙한 정렬을 가진다는 것으로 표현할 수 있다. 사슬길이가 길어짐에 따라, 내부층의 구조는 단계적인 경향을 나타내는데, 불규칙한 구조로부터 좀 더 질서적인 단일층으로 가다가 'jumping'하여 좀 더 불규칙한 pseudo-bilayer 상태로 간다. 예를 들어 MMT에 치환될 알킬 사슬의 경우는 decylamine이 점토층의 양이온과 치환되어 반응했을 경우는 단일층을 보이다가 hexadecylamine이나 octadecyl이 되면 이중층이 되며 그보다 더 긴사슬이 치환되면 오히려 불규칙한 pseudo-bilayer 상태가 된다고 알려져 있다.

**Dicyanate.** 다이시아네이트는 상업적으로 이 작용성 단량체로서 bisphenol A dicyanate (BADCy), bisphenol-E dicyanate (BEDCy), hexafluorinated bisphenol A dicyanate (BAFDCy)가 있으며 높은 온도에서 좋은 기계적 성질을 나타내기 때문에 ( $T_g$ : 250와 290 °C사이), 항공과 전자분야에서 점진적으로 사용이 증가되고 있다. 특히 낮은 유전손실, 낮은 수분흡수, 액체상태에서의 낮은 점도, 뛰어난 열적 저항력을 가지고 있기 때문에, 예를 들어 PCB의 제품에 있어서 에폭시 비교하여 매우 우수한 물성을 가지고 있다. 또한 이 물질은 항공산업분야에서 고온용 구조재로써 폴리이미드의 강한 경쟁자라고 할 수 있다.<sup>19-21</sup>

시아네이트 에스터는 가교형성에 있어서 독특한 화학적인 면을 가지고 있다.<sup>22,23</sup> 첫번째의 고분자화 반응은 triazine ring을 형성하기 위한 cyclotrimerization이며 부산물이 없는 축합반응으로써 단계적으로 고분자화 된다. 이때, 유동성을 갖는 수소를 포함하는 물질(시아네이트 합성에 사용되곤 하는 물 또는 폐놀 잔여물)은 이미노 카보네이트(imino-carbonate)라고 불리우는 반응매개체를 형성하며 반응의 촉매처럼 작용하기도 한다. 그러나, 시아네이트의 존재 때문에 결국 이 반응매개체는 1, 3, 5-triazine ring으로 반응되어 진다. 이것은 시아네이트에 다시 첨가될 수 있는 사슬반응을 통해서 폐놀을 다시 생산한다. 이러한 시스템에서 나타나는 각각의 반응을 Figure 1에 나타내었다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 점토는 미국의 Southern Clay Products사로부터 구입하였다. 각각의 점토의 특성에 대해 Table 1에 정리하였다. 기질로 사용된 cyanate ester(Arocy B-10)은 Ciba-geigy사로부터 구입한 bisphenol A dicyanate가 사용되었다. 다이시아네이트는 84 °C에서 녹는점이 나타나게 되므로 먼저 다이시아네이트를 100 °C에서 녹인 후, 점토와 혼합하여 교반하였다. 각 물질의 배합비는 각각의 점토에 대하여 3, 5 wt%를 사용하였다. 각각의 혼합물은 실리콘 몰드에 옮겨진 후 진공오븐에서 각각의 조건에 맞는 온도에서 경화를 시켰다.

X선 회절 실험은 CuK $\alpha$  ( $\lambda=0.154$  nm) radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 일본 MAC Science사의 M18-X-ray를 이용하였다. 40 kV, 50 mA, 1 °C/min으로  $2\theta=1\sim10$ 까지 측정하여 나노복합재의 특성 피크 변

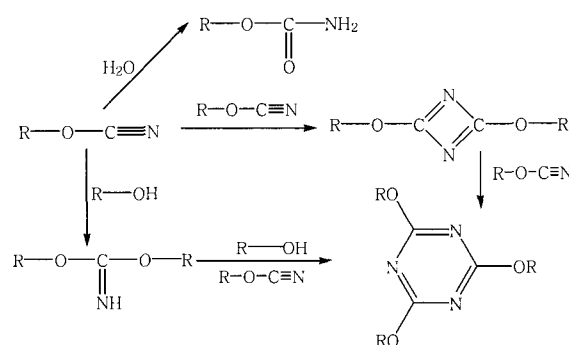


Figure 1. Reaction mechanism of cyanate polymerization.

Table 1. Summary of Physical Properties of Clays Used in This Study

|               | organic modifier*      | modifier concentration | % weight loss on ignition |
|---------------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 2M2HT-140MMT  | 2M2HT (Cloisite 6A)    | 140 meq/100g           | 47%                       |
| 2M2HT-125MMT  | 2M2HT (Cloisite 15A)   | 125 meq/100g           | 43%                       |
| 2M2HT-95MMT   | 2M2HT (Cloisite 20A)   | 95 meq/100g            | 38%                       |
| 2MBHT-125MMT  | 2MBHT (Cloisite 10A)   | 125 meq/100g           | 39%                       |
| 2MHTL8-95MMT  | 2MHTL8 (Cloisite 25A)  | 95 meq/100g            | 34%                       |
| MT2EtOH-90MMT | MT2EtOH (Cloisite 30B) | 90 meq/100g            | 30%                       |

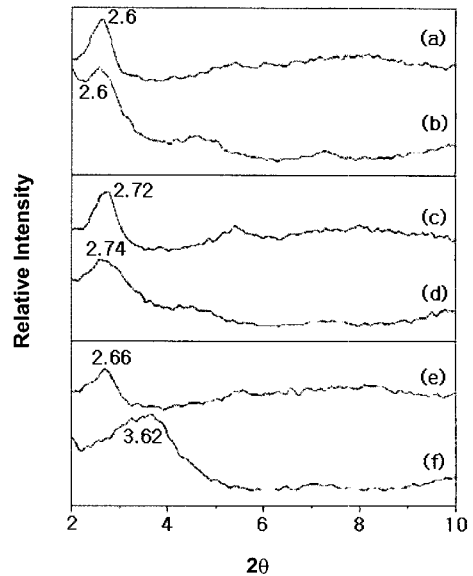
\*2M2HT:Dimethyl dehydrogenated tallow ammonium.  
 2MBHT:Dimethyl benzyl hydrogenated-tallow ammonium.  
 2MHTL8:Dimethyl hydrogenated-tallow (2-ethylhexyl) ammonium.  
 MT2EtOH:Methyl tallow bis-2-hydroxyethyl ammonium.

화를 관찰하였다. 나노복합체의 구조적 차이에 따른 기계적 물성값을 측정하기 위하여 TA(Thermal Analysis)사의 Dynamic Mechanical Analysis(DMA)를 수행하였다. 각각의 점토와 다이시아네이트 간의 반응성을 측정하기 위하여 다이시아네이트와 각각의 점토, 그리고 중간반응물(intermediate)에 대하여 Unicam Mattson 5000 FT-IR Spectrometer(Model : GL-5020)을 이용하여 Infrared 분광 분석을 수행하였다. 나노복합체의 미세구조는 일본의 Maker사의 JEM-2000 EX II Transmission Electron Microscopy(TEM)을 이용하여 확인하였다.

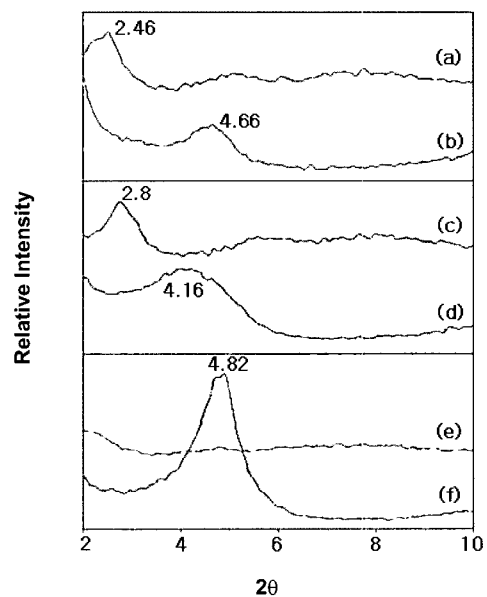
### 3. 결과 및 토론

**Dicyanate/Montmorillonite 혼합물 기초구조분석.** 점토는 음이온적으로 하전된 알루미늄/마그네슘 실리케이트의 층과 실리케이트의 내부층에 위치한 나트륨 또는 칼륨과 같은 작은 양이온으로 구성되어 있다. 이러한 실리케이트의 층을 먼저 유기화 양이온으로 내부층의 양이온을 상호교환하여 유기친화적이게 하고 또한 극성용매의 존재하에 점토의 무기물 격자 (inorganic lattice)를 팽윤하는 것이다. 그러면, 더 넓어진 내부층의 공간은 고분자 단분자가 들어올 수 있고 실리케이트의 층에 고분자가 삽입된다. 고분자 분자의 크기 때문에 실리케이트의 내부층의 거리는 그러한 정도로 증가되어진다. 이러한 점토/고분자 나노복합체의 성질은 조성상의 거리지표 (length scale)에 의해 크게 영향을 받으며 각각의 독특한 성질을 나타낸다.<sup>24,25</sup>

**CEC의 정도가 다른 경우.** 다이시아네이트와 각각의 점토를 100 °C에서 혼합 후의 구조를 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. 먼저 Figure 2는 2M2HT-140MMT, 2M2HT-125MMT, 2M2HT-95MMT의 점토에 대한 XRD 패턴으로써, 사용되어진 개질제는 dimethyl dehydrogenated tallow ammonium로 모두 같다. 그림에서 보이듯이 2M2HT-140MMT와 2M2HT-125MMT의 경우 first peak, 즉 상간 거리(d-spacing)의 변화가 거의 없음을 보여준다. 즉, 2M2HT-140MMT의 경우 유기화 점토의 first peak는 2θ가 2.6°로써 상간 거리는 33.95 Å인 것으로 나타났다. 혼합 후 복합체에 대해서도 또한 변화없이 2θ는 2.6°, 상간 거리는 33.95 Å으로 나타난다. 2M2HT-125 MMT의 경우에는 유기화 점토의 2θ는 2.74°, 상간 거리는 32.22 Å으로 나타났으며, 혼합 후 복합체의 경우에는 2θ는 2.72°, 상간 거리는 32.46 Å으로 거의 증가되는 경향이 나타나지 않음을 알 수 있다. 그에 반하여 2M2HT-95MMT의 경우 유기화 점토에서 2θ는 3.62°, 상간 거리는 24.38Å 이었으나, 혼합 후의 복합체의 경우 2θ는



**Figure 2.** XRD patterns of various MMT/ Dicyanate composites: (a) 5 wt% 2M2HT-140MMT MMT/Dicyanate, (b) 2M2HT-140MMT, (c) 5 wt% 2M2HT-125MMT/Dicyanate, (d) 2M2HT-125MMT, (e) 5 wt% 2M2HT-95MMT/Dicyanate, and (f) 2M2HT-95MMT.



**Figure 3.** XRD patterns of various MMT/ Dicyanate composites: (a) 5wt% 2MBHT-125MMT MMT/Dicyanate, (b) 2MBHT-125MMT, (c) 5 wt% 2MHTL8-95MMT/Dicyanate, (d) 2MHTL8-95MMT, (e) 5 wt% MT2EtOH-90MMT /Dicyanate, and (f) MT2EtOH-90MMT.

2.66°, 상간 거리는 33.13Å 으로 상간 거리가 증가한 경향을 나타낸다. 2M2HT-140MMT, 2M2HT-125 MMT, 2M2HT-

95MMT의 차이는 CEC가 각각 140, 125, 95 meq/100g이라는 것이다. CEC가 높을수록 상간 거리의 증가가 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 즉 CEC가 높을수록 각각의 치환된 개질제의 입체장애에 의해 분자의 침투가 방해가 되어진다고 사료된다. CEC가 높을수록 치환되는 양이 많음으로 인해 초기의 유기화 점토의 상간 거리는 더 크게 되지만, 나중의 고분자와의 혼합 후 복합재에서는 상간 거리의 증가가 거의 없다는 것을 알 수 있다.

또한 최종 상간 거리에서 2M2HT-140MMT, 2M2HT-125MMT, 2M2HT-95MMT 각각 33.95, 32.46, 33.19 Å으로 비슷한 정도로 증가했다. 즉 이것은 층의 초기 상간 거리와는 무관하게 일정한 개질제 하에서는 각각의 층간의 상호작용의 한계에 따라 어느 정도의 층의 상간 거리를 결정한다고 사료되며, 이에 따라 CEC가 낮으면, 비어있는 공간이 더 많게 되어, 분자의 삽입이 용이하게 되고, 상간 거리의 증가폭이 더 큰 것으로 사료된다. 또한 다이시아네이트가 거의 무극성인 것을 고려한다면 극성기의 작용으로써 고려할 순 없다.

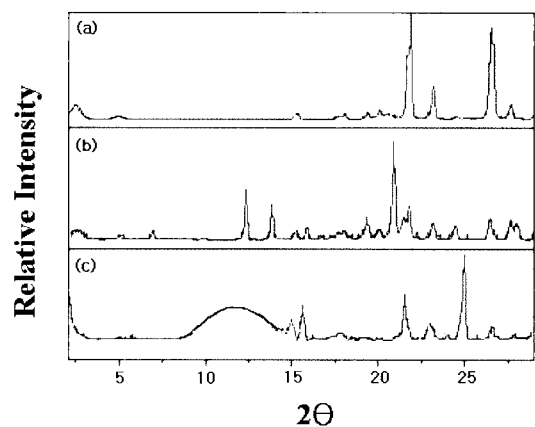
**개질제의 종류가 다른 경우.** Figure 3에 나타나 있는 2MBHT-125MMT의 경우 개질제는 dimethyl benzyl hydrogenated tallow ammonium이며, CEC는 125meq /100g이다. 즉, CEC는 2M2HT-125MMT와 같고, 개질제의 종류가 다른 경우이다. 이 경우에 2M2HT-125MMT의 경우에는 상간 거리의 증가가 거의 나타나지 않았으나, 2MBHT-125MMT의 경우 유기화 점토의  $2\theta$ 는  $4.66^\circ$ , 상간 거리는 19.95 Å에서 혼합 후 복합재에서는  $2\theta$ 는  $2.46^\circ$ , 상간 거리는 36.10 Å으로 확연히 증가된 경향을 나타낸다. 이것은 2MBHT-125MMT에 사용된 개질제가 2M2HT-125MMT에 사용된 개질제에 비해 벤질기가 가지는 공액 결합의 뒤틀림에 따른 입체장애로 인해 들어올 수 있는 공간이 더 커졌다고 사료된다.<sup>26</sup> 2MHTL8-95MMT의 경우에는 2M2HT-140MMT, 2M2HT-125MMT, 2M2HT-95MMT와 비슷한 경우로 사료된다. 사용된 개질제와 CEC는 각각 dimethyl hydrogenated-tallow(2-ethylhexyl) ammonium, 95 meq/100g이다. 유기화 점토의  $2\theta$ 는  $4.16^\circ$ , 상간 거리는 21.22 Å이며, 혼합 후 복합재는  $2\theta$ 는  $2.8^\circ$ , 상간 거리는 31.53 Å으로 상간 거리가 증가한 경향을 보인다. 이것은 2M2HT-95MMT와 비교하여 CEC는 같으나 개질제가 다른 경우로써 사용된 개질제의 지방족 사슬의 길이가 2M2HT-95MMT에 비하여 2MHTL8-95MMT가 상대적으로 짧음으로 인하여 초기 상간 거리는 작았으나, 고분자와의 혼합 후 각각의 층의 상호작용의 한계까지 증가하는 경향성과 사슬길이가 짧아 좀 더 많은 분자들이 침투할 수 있는 공간이 확보됨에 따라

상간 거리 증가가 가능했다고 사료된다.

**반응성이 있는 경우.** Figure 3에서 MT2EtOH-90MMT의 경우를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 점토의 종류 중에 가장 큰 상간 거리의 증가를 나타내고 있다. 즉, 유기화 점토의  $2\theta$ 는  $4.82^\circ$ , 상간 거리는 18.39 Å에서 혼합 후 복합재에서는  $2\theta$ 가  $2^\circ$  이하로 전이되어 넓고 완만한 경향을 나타낸다. 이것은 MT2EtOH-90MMT의 CEC가 90 meq/100g으로 가장 낮아 분자가 침투할 수 있는 가능성이 가장 크다고 사료되며, 개질제로 사용된 methyl tallow bis-2-hydroxy ethyl ammonium과 다이시아네이트와의 상호작용이 가장 강하고, 구조상의 입체장애가 작았다고 사료된다.

따라서, 본 연구에서는 MT2EtOH-90MMT에 중점을 두고 연구하였으며, 그 밖의 개질제에 대하여서는 상간 거리의 증가가 많은 것으로 사료되는 2MHTL8-95MMT를 택하였다. 이것은 두 점토에 사용된 CEC의 낮은 값과 사용된 개질제의 구조상의 사슬길이가 짧은 것이 상간 거리의 증가에 큰 영향을 미치는 것으로 고려했기 때문이다.

**Dicyanate/MT2EtOH-90MMT.** 이전에 논했듯이 MT2EtOH-90MMT의 경우 매우 특징적으로 상간 거리가 증가하는 경향을 나타냄을 XRD로부터 알 수 있다. Figure 4에서 몇몇의 점토에 대해 1시간 동안 100 °C, 600 rpm하에서 열처리해준 시료들에 대한 XRD 데이터를 나타내었다. 그림에서 보듯이 2M2HT-140MMT와 2MBHT-125MMT의 경우에는 1시간 후에도 여전히  $2\theta$ 가  $2^\circ$  이하에서 피크가 존재함을 알 수 있다. 그에 비해 MT2EtOH-90MMT의 경우에는 피크가 사라진 것



**Figure 4.** XRD patterns of annealed MMT/Dicyanate Composite at 100 °C for 1 hour before polymerization: (a) 5 wt% 2M2HT-140 MMT/Dicyanate, (b) 5 wt% 2MBHT-125 MMT/Dicyanate, and (c) 5 wt% MT2EtOH-90MMT MMT/Dicyanate.

을 알 수 있다. 즉 MT2EtOH-90MMT의 경우 개질제와 다이시아네이트와의 상호 간의 작용이 다른 개질제에 비해 더 강한 것으로 사료된다. 또한 2M2HT-140MMT와 2MBHT-125MMT의 경우, 12° 이후에 다이시아네이트의 결정 피크가 나타나게 되는데, 그에 반해 MT2EtOH-90MMT는 넓고 완만한 형태의 피크가 나타나게 되는 것으로 보아 시아네이트의 가교반응 또는 점토와의 반응이 진행되어 단량체의 결정화가 억제되며, 고분자화 되고 있다는 것을 유추할 수 있다. 즉 다이시아네이트의 시아네이트기와 점토의 층 내부에 존재하는 수산기 간의 반응이 가능하며, 점토의 외부에 존재하는 수산기와의 반응도 또한 고려될 수 있을 것이다.

Gilman 등은 시아네이트의 1몰과 점토 내부의 수산기(hydroxyl) 그룹과 반응하여 이미노카보네이트를 생성한다는 것을 제안하였다.<sup>27</sup> 여기서 이미노카보네이트는 불안정하여 triazine링을 형성하며 사라지게 된다고 보고하였다. Figure 5에서는 다이시아네이트 단량체와 점토, 중간반응물, 그리고 나노복합체에 대한 IR을 조사하였다. 그 결과 다이시아네이트 단량체, 점토에는 없었던 1750 cm<sup>-1</sup>에서 카보네이트 피크가 나타남을 알 수 있다. 그러나 나노복합체에서는 피크가 사라지는 것으로 보아 이 이미노카보네이트는 시아네이트와 점토에 존재하는 수산기가 서로 반응하여 형성되며, 이는 단지 중간단계에만 존재하고 경화가 완료되는 경우 사라진다는 것을 유추할 수 있다. 따라서 MT2EtOH-90MMT의 급격한 상간 거리의 증가는 층 내부에 수산기와 같이 시아네이트기와 반응성을 가지는 개질제에 의하여 큰 영향을 받았다고 사료된다.

Figure 6에서는 MT2EtOH-90MMT가 반응성에 의해 상간 거리가 증가한다고 사료되어 교반 조건을 강화하

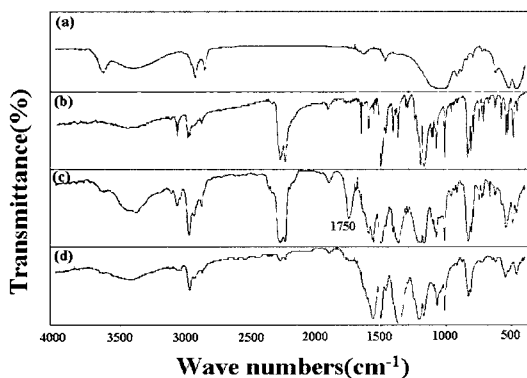


Figure 5. FT-IR spectra of several reaction stages of MT2EtOH-90MMT/Dicyanate. (a) MT2EtOH-90MMT clay, (b) Dicyanate resin, (c) After mixing, and (d) Cured MT2EtOH-90MMT /Dicyanate Nanocomposite.

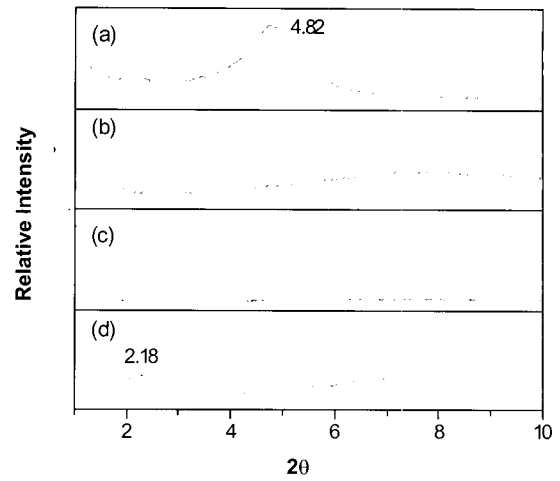


Figure 6. XRD patterns of MT2EtOH-90MMT/Dicyanate composites having different weight fractions. (a) MT2EtOH-90MMT clay, (b) 8 wt% MT2EtOH-90MMT/Dicyanate nanocomposite, (c) 5 wt% MT2EtOH-90MMT/Dicyanate nanocomposite, and (d) 3 wt% MT2EtOH-90MMT/Dicyanate nanocomposite.

여 층간 박리를 유도하여 얻은 결과이다. 그 결과, 3과 5 wt%는 88.24 Å 이상으로 박리되어진 층간 박리된 결과를 얻을 수 있었으며, 8 wt%에서는 2θ가 2.18°, 상간 거리가 40.11 Å로 층간 삽입되어진 결과를 얻을 수 있었다.

Dicyanate/2MHTL8-95MMT. MT2EtOH-90MMT에서 층간 박리된 구조를 얻을 수 있었던 것과 같은 방법으로 2MHTL8-95MMT에서도 층간 박리 조건을 조절하여 Figure 7과 같은 결과의 XRD 데이터를 얻을 수 있었다. 즉, 3 wt%의 경우 층간 박리된 구조를 나타내며, 5 wt%의 경우에는 2θ가 2.88~3.20°, 상간 거리는 27.58~33.94 Å인 것으로 나타난다. 이것은 두개의 피크를 나타내며, 기준선과 거의 강도가 비슷하였다. 따라서, 어느 정도의 층간 박리와 동시에 층간 삽입이 존재하는 것을 알 수 있다.

또한, 2MHTL8-95MMT 5 wt%에서 교반시간을 늘려주어도 상간 거리는 초기의 상간 거리와 거의 차이가 없음을 보여준다. 그러나, 3 wt%와 같이 무게분율이 적은 경우에는 완전히 박리된 상태를 이룬다. 이것은 상간 거리가 고분자와 층 내부의 상호작용에만 관계하는 것이 아니라, 외부의 고분자와의 상호작용에 의한, 전체 계의 상태에도 의존한다는 것을 의미한다. 즉, 점토층이 분산되어질 수 있는 공간적인 저항이 존재한다고 사료된다. 그리고, MT2EtOH-90MMT의 수산기와의 반응과 같이 2MHTL8-95MMT만이 아닌, 모든 점토의 외부에 존재하는 수산기와의 반응이 존재한다고 사료되어 IR

을 조사하였다.

Figure 8에 나타난 바와 같이 1740  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 이미노 카보네이트기가 나타나는 것을 알 수 있다. MT2EtOH-90MMT에 비하여 수산기가 적기 때문에 피크의 흡수도 상대적으로 작게 나타난다. 외부 고분자와의 반응이 존재하기는 하지만, Figure 4의 XRD에 나타나듯이 전체 계의 결정구조 등의 구조적 변화를 초래할 정도는 아닌 것으로 사료된다.

DMA 물성분석. Figure 9와 Figure 10에 MT2EtOH-90MMT와 2MHTL8-95MMT에 대해 다양한 무게분율에 대한 DMA 데이터를 나타내었다. 각각의 데이터에 대한 결과는 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서는 점토의 함

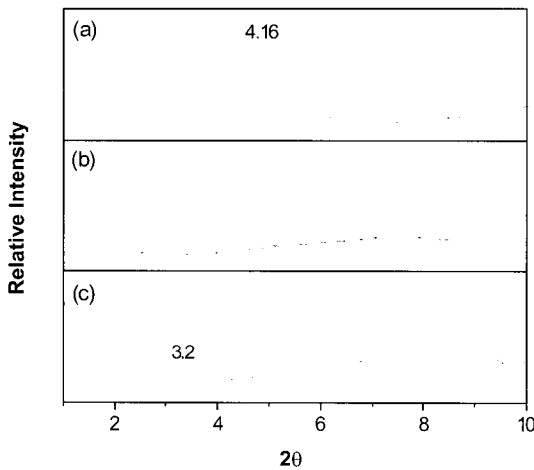


Figure 7. XRD patterns of 2MHTL8-95MMT/Dicyanate composites having different weight fractions: (a) 2MHTL8-95MMT, (b) 3 wt% 2MHTL8-95MMT/ Dicyanate nanocomposite, and (c) 5 wt% 2MHTL8-95MMT/Dicyanate nanocomposite.

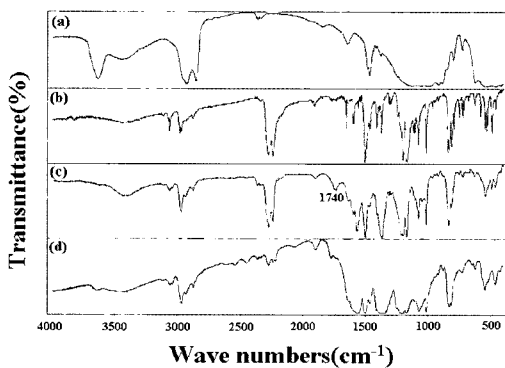


Figure 8. FT-IR spectra of several reaction stages of 2MHTL8-95MMT/Dicyanate. (a) 2MHTL8-95MMT clay, (b) Dicyanate resin, (c) After mixing, and (d) Cured 2MHTL8-95MMT/Dicyanate Nanocomposite.

유에 따른 물성변화를 보기 위하여 모든 시료에 대해 균일한 반응조건 하에서 제조하였다. 먼저 MT2EtOH-90MMT/다이시아네이트 나노복합체의 경우 전단탄성율은 5 wt%의 층간 박리 상태의 경우가 가장 큰 값을 나타내었다. 그에 반하여 8과 3 wt%의 경우에는 비교적 낮은 값을 나타내는데, 이것은 이전 데이터에서 나타나듯이 8 wt%의 경우 완전히 박리되지 못하였고, 또한 그림에 따라 전체 계에서 불균일하게 존재한다고 사료된다. 3 wt%의 경우에는 층간 박리되어진 상태에서도 전단탄성율은 떨어지는 것으로 나타났다. 2MHTL8-95MMT의 경우에 전단탄성율이 MT2EtOH-90 MMT에 비하여 떨어지는 경향을 나타내는데, 이것은 MT2EtOH-90MMT에 비해 반응성이 떨어지므로 계면의 접착이 불균일함에서

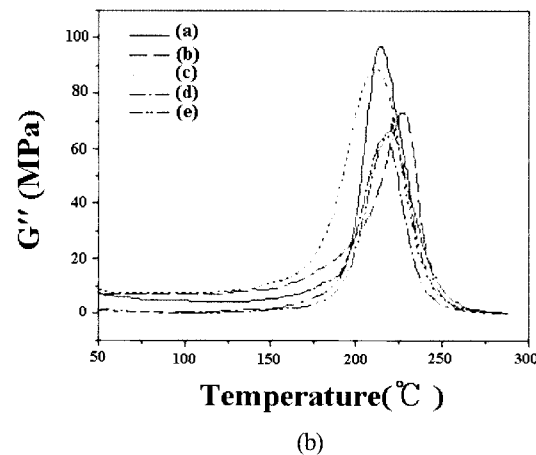
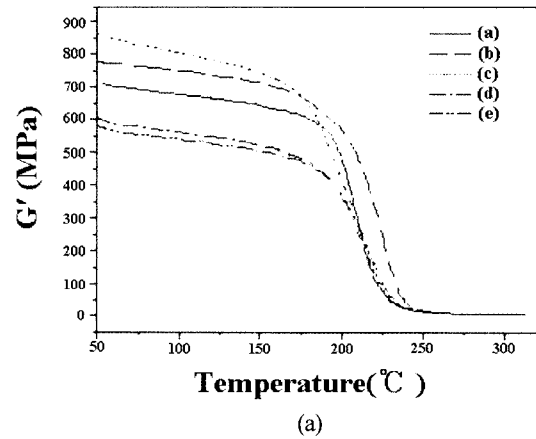
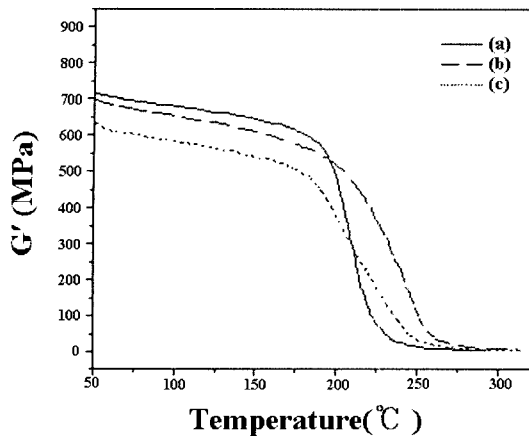
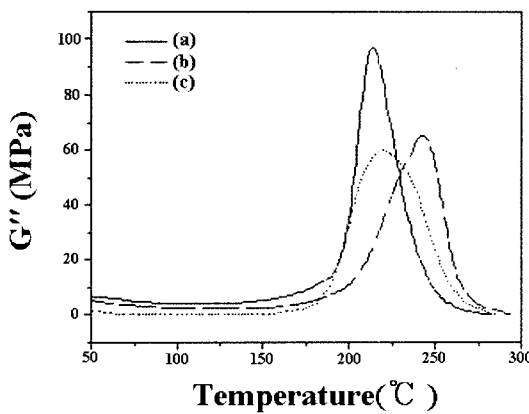


Figure 9. Shear modulus and loss modulus of DMA MT2EtOH-90MMT/Dicyanate nanocomposite at various weight fraction: (a) pristine dicyanate, (b) 5 wt% MT2EtOH-90MMT/Dicyanate, (c) Exfoliated 5 wt% MT2EtOH-90 MMT/Dicyanate, (d) 8 wt% MT2EtOH-90MMT/Dicyanate, and (e) Exfoliated 3 wt% MT2EtOH-90MMT/Dicyanate.



(b)



(b)

**Figure 10.** Shear modulus and loss modulus of DMA 2MHTL8-95MMT/Dicyanate nanocomposite at various weight fraction: (a) Pristine dicyanate, (b) 5 wt% 2MHTL8-95MMT/Dicyanate, and (c) Exfoliated 3 wt% 2MHTL8-95MMT/Dicyanate.

오는 현상으로 사료된다. 그에 반해  $T_g$ 는 MT2EtOH-90MMT의 경우 층간 삽입의 경우인 5 wt%의 경우에 4 °C 증가한 모습을 나타내었고, 2MHTL8-95MMT의 경우에는 5 wt%일 때는 24 °C, 3 wt%의 경우에는 15 °C의 증가를 나타내었다. 층간 삽입이 층 내부에 고분자가 존재함에 따라 열적 운동이 억제되어 열적 저항이 층간 박리보다 더 우수한 것으로 알려져 있다.

#### 4. 결론

본 연구는 다이시아네이트 수지를 이용하여 고분자 나노복합체의 제조와 그에 따른 특성을 분석하였다. 사용된 다이시아네이트와 점토는 각각의 친화성에 따라 실리카이트 내부로의 삽입정도가 달라졌다. 그 차이는

**Table 2. Summary of DMA Analysis for Various MMT/Dicyanate Nanocomposite Systems**

| sample                           | glass region shear storage modulus(N/m <sup>2</sup> ) | rubbery plateau region storage modulus(N/m <sup>2</sup> ) | $T_g$ (°C) |
|----------------------------------|---|---|------------|
| dicyanate                        | $7.17 \times 10^8$                                    | $8.78 \times 10^6$  | 234 °C     |
| 5wt MT2EtOH-90MMT (intercalated) | $7.79 \times 10^8$                                    | $11.79 \times 10^6$                                       | 238.6 °C   |
| 5wt MT2EtOH-90MMT (exfoliated)   | $8.36 \times 10^8$                                    | $15.11 \times 10^6$                                       | 232.7 °C   |
| 3wt MT2EtOH-90MMT                | $5.70 \times 10^8$                                    | $8.21 \times 10^6$  | 236.5 °C   |
| 8wt MT2EtOH-90MMT                | $5.91 \times 10^8$                                    | $9.08 \times 10^6$  | 230.6 °C   |
| 3wt 2MHTL8-95MMT                 | $6.13 \times 10^8$                                    | $11.29 \times 10^6$                                       | 249.1 °C   |
| 5wt 2MHTL8-95MMT                 | $6.89 \times 10^8$                                    | $12.55 \times 10^6$                                       | 257 °C     |

각각의 개질제와 CEC의 차이에 기인하며, 또한 사용된 무게분율에 따라 달라진다고 사료된다. 또한 사용된 개질제에 고분자와의 반응성이 반응성이 부여되면 층간 삽입이 더욱 잘되는 것으로 나타났다. 그리고, 개질제의 CEC가 낮을수록, 그리고 개질제의 지방산화합물의 사슬의 길이가 짧을수록 층간 삽입의 정도가 쉬어지는 것으로 나타났다. 사용된 무게분율은 각각이 하나의 계로써 생각할 때 많은 양이 들어갈수록 분산될 수 있는 공간적 제약으로 인해 잘 분산되지 않는 것으로 나타났다. 너무 많은 양의 점토의 사용은 급격한 점도의 증가와 공간의 제약으로 인하여 물성의 향상을 기대하기 어렵다. 전단탄성율에 대해서는 반응성을 가지며 층간박리 되어진 상태의 것이 가장 큰 향상을 나타냈으며,  $T_g$ 의 증가는 층간 박리보다 층간 삽입의 경우가 좀 더 많은  $T_g$ 의 증가를 나타냈다. 즉, 층 내부에서 열적 운동이 제한될 수 있는 구조를 가져 열적 성질이 더 강해진다고 사료된다. 이와 같이하여 본 연구에서 나노복합체의 구조적 차이에 따른 각각의 물성을 확인하였고 사용되는 용도에 따른 다양한 방법의 나노복합체의 제조가 필요한 것으로 사료된다.

#### References

1. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kanigaito, *Polymer Preprints*, **28**, 447 (1978).
2. J. E. Mark, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2905 (1996).
3. E. Reynaud, C. Gauthier, and J. Perez, *Rev. Metall./Cah. Inf. Tech.*, **96**, 169 (1999).
4. P. Calvert, "Potential Application of Nanotubes", in *Carbon Nanotubes*, T. W. Ebbesen, Editor, CRC Press, Boca Raton, FL, p 277 (1997).
5. E. P. Giannelis, V. Mehrotra, O. K. Tse, R. A. Vaia, and T. C. Sung, in *Synthesis and Processing of Ceramics: Scientific Issues*, W. E. Rhine, T. M. Shaw, R. J. Gottshall, and Y. Chen,



- Editors, MRS Proceedings, Pittsburgh, PA, p 249, 547 (1992).
6. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
  7. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1694 (1994).
  8. A. Usuki, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
  9. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. J. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
  10. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
  11. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Kraviec, L. G. Scanlon, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995).
  12. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992).
  13. J. Wu and M. M. Lerner, *Chem. Mater.*, **5**, 835 (1993).
  14. B. K. G. Theng, *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Wiley, New York, 1974.
  15. E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, **118**, 108 (1999).
  16. G. Lagaly, *Solid State Ionics*, **22**, 43 (1986).
  17. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).
  18. E. Hackett, E. Manias, and E. P. Giannelis, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7410 (1998).
  19. M. Dona, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **37**, 1103 (1999).
  20. O. Georjon and J. Galy, *Polymer*, **39**, 339 (1998).
  21. J. C. Abed, R. Mercier, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 977 (1997).
  22. L. J. Kasehagen and C. W. Macosko, *Polymer International*, **44**, 237 (1997).
  23. M. F. Grenier-Loustalot and C. Latrigau, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1245 (1997).
  24. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **11**, 1942 (1999).
  25. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1005 (1996).
  26. Z. K. Zhu, *Polymer*, **40**, 4407 (1999).
  27. J. W. Gilman and R. Harris, *International SAMPE Symposium*, **44<sup>th</sup>**, 1408 (1999).