

초음파 혼합에 근거한 에폭시 나노복합체의 제조와 특성

이도영 · 박경문 · 박윤국[†]

홍익대학교 화학시스템공학과
339-701 충남 연기군 조치원읍 신안리 300
(2008년 5월 2일 접수, 2008년 6월 13일 채택)

Synthesis and Characterization of Epoxy Based Nanocomposite Materials Using an Ultrasonicator

Do Young Lee, Kyungmoon Park and YoonKook Park[†]

Department of Chemical System Engineering, Hongik University, 300 Shian-ri, Yongi-gun, Chungnam 339-701, Korea
(Received 2 May 2008; accepted 13 June 2008)

요 약

나노복합체는 높은 기계적 강도, 내열성, 그 밖의 많은 장점들로 인하여 첨가제에 따라 자동차, 우주항공 그리고 생체분야에 응용되어 사용되어지고 있다. 클로자이트(Cloisite) 15A 존재하의 에폭시 수지를 바탕으로 한 나노복합체를 합성하고 TEM, XRD, TGA, 그리고 DMA 등을 이용하여 분석하였다. 첨가제로 사용된 클레이의 층간간격(d-space)의 영향을 알아보기 위하여 클로자이트 20A 존재 하에서도 비슷한 나노복합체를 합성하였다. 나노복합체의 제조 시에 전통적으로 이용되어져온 핫플레이트와 자석을 이용한 제조법 이외에도 초음파를 이용하여 나노복합체를 제조하였으나 두 경우 모두 나노복합체의 구조가 삽입형 구조를 얻어 구조면에서의 혼합의 영향이 없었다. 클레이가 존재하지 않았을 때에 비하여 5 wt%의 클로자이트 15A 존재 하에서 20분간 초음파로 혼합시의 복합체의 저장 탄성률이 10% 증가됨을 보였다. 일반적으로 클로자이트 15A 존재 하에서의 복합체가 클로자이트 20A 존재 하에서의 복합체보다 좋은 저장 탄성률을 보였다.

Abstract – Nanocomposite materials provides efficient reinforcement, thermal endurance, and many other advantages depending on the additives used, with applications in the aerospace, automotive, and biomedical industries. Here, epoxy based nanocomposites were synthesized in the presence of Cloisite 15A and characterized with TEM, XRD, TGA, and DMA. To determine the effect of the clay d-spacing, Cloisite 20A was also used to synthesize the nanocomposites. In addition to the traditional hot plate method, an ultrasonicator was used to investigate the effect of different types of mixing on the properties of the nanocomposite; no significant effect was found. An examination of the nanocomposite morphology revealed that all the nanocomposites synthesized yielded an intercalated structure. When 5 wt% of Cloisite 15A was used with 20 min sonication time, the storage modulus increased 10% over the neat(no clay) nanocomposite. In general, the presence of Cloisite 15A produced a better storage modulus than Cloisite 20A.

Key words: Nanocomposite, Cloisite, Epoxy, Intercalated, Exfoliated, Sonication

1. 서 론

1990년대 토요다 자동차 연구소에서 montmorillonite 존재하의 나일론 6를 매트릭스로 한 나노클레이(nanoclay) 복합체 합성을 발표하였다[1]. 클레이 존재하의 나노복합체는 기존의 복합체와 비교하면 많은 장점을 나타낸다[2]. 첫 번째로 기존의 첨가제로 사용된 무기물의 밀도보다 훨씬 낮기 때문에 제조된 나노복합체는 훨씬 가볍다. 두 번째로 복합체내의 층 구조(multilayer) 때문에 훨씬 높은 diffusional barrier 특성을 나타낸다. 세 번째로 기계적 물성치가 기

존의 복합체보다 월등하다. 또한 polyamide와 polystyrene 고분자 매트릭스하의 나노복합체는 높은 난연성을 나타내었다[3].

열가소성 고분자를 매트릭스로 이용한 나노복합체의 합성은 열경화성 고분자를 매트릭스로 한 나노복합체의 합성으로 이어졌다. 특히나 고기능성 열경화성 고분자복합체의 개발은 폴리우레탄을 이용한 나노복합체의 합성[4]에서도 볼 수 있듯이 그 응용범위가 대단히 넓다. 또 다른 예로써 폴리이미드를 고분자 매트릭스한 높은 가압고 높은 기계적 특성 때문에 항공분야에 응용되고 있다[5]. 이와 관련된 나노복합체의 review 논문들이 많은 연구진에 의해 발표되었다[6-9].

하지만, 이런 장점들은 제조된 나노복합체의 구조가 어느 것인지

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parky@hongik.ac.kr

에 따라서 결정된다. 일반적으로 기존에 제조된 복합체의 구조가 첨가제와 고분자 매트릭스가 산개해서 존재하는 것이라면, 나노 복합체의 구조는 고분자가 점토의 층간에 삽입되어있는 삽입형(intercalated) 구조와 그 반대의 경우인 박리형(exfoliated) 구조로 나눌 수 있다. 구체적으로 고분자 매트릭스에 층상구조를 갖는 점토를 분산하는 방법이 제조된 나노복합체의 기계적 성질은 물론 구조에 영향을 미친다는 연구결과들이 보고되었다[10-12].

본 연구에서는 에폭시수지를 매트릭스로 층간 간격(d-spacing)이 다른 두 가지 클레이를 첨가제로 하여 초음파를 이용한 혼합법으로 나노복합체를 제조하였다. 경화온도와 경화 시간등의 경화 조건가 일정한 조건에서 초음파 발생을 연속적으로 하거나 펄스로 하여 나노복합체를 제조하였다. 제조된 나노복합체는 TEM, XRD, DMA, TGA를 이용하여 나노복합체의 구조를 밝히고, 저장 탄성률과 열적 성질에 관한 분석을 수행하였다.

2. 실험

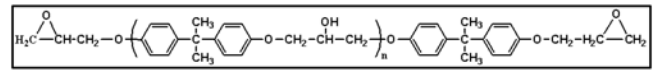
2-1. 시약 및 실험방법

본 연구에 사용된 에폭시인 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA, trade name YD-128)와 경화제인 methylene dianiline(trade name, MDA-150)를 국도화학으로부터 얻었다. 사용된 나노클레이의 경우 Southern Clay Product 사의 클로자이트 15A(d-space: 31.5Å)와 클로자이트 20A(d-space: 24.2Å)를 나노코로부터 얻어 사용하였다. 나노클레이를 에폭시 매트릭스에 효과적으로 분산시키기 위해 초음파발생기(Ultrasonicator VCX-750, Sonics Inc.)를 이용하였다.

100 mL 비이커에 에폭시(DGEBA) 30 g, 경화제(MDA-150) 5 g, 그리고 나노클레이를 담아 온도를 70 °C로 가열시켜 교반한 후 초음파발생기를 이용하여 2차 교반한다. 초음파 발생기를 이용하여 교반 시 발생하는 펄스의 유형을 연속적으로 하는 교반법과 5초가 펄스를 발생시킨 후 5초가 펄스발생을 멈추는 교반법을 이용하여 교반하였다. 교반이 끝나면 테프론 주형물에 복합체를 옮겨 담아 진공오븐에서 70 °C로 1 h 30 min 동안 1차 경화하였고 이후 150 °C로 2 h 동안 2차 경화를 실시하였다.

나노복합체 제조 시 층간거리의 영향을 연구하기 위하여 Table 1에서와 같이 층간거리가 31.5Å인 클로자이트 15A와 24.2Å인 클로자이트 20A 존재하에서 클레이-에폭시 나노복합체를 제조하였다. 각 나노복합체는 클레이의 함량(2.5 wt%, 5 wt%)와 초음파 교반시

(a)



(b)

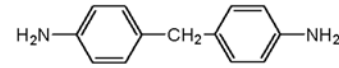


Fig. 1. Chemical structure of DGEBA and curing agent.

간, 그리고 초음파 교반 방법에 따른 나노복합체의 구조와 성질의 변화를 측정하였다.

2-2. 분석

제조된 나노복합체의 분석을 위하여 TEM (transmission electron microscope), XRD (X-ray diffractometer), DMA(Dynamic Mechanical Analyzer), 그리고 TGA (Thermogravimetric Analyzer)를 이용하였다. TEM은 JEOL사의(JEM-2100F) 을 이용하였고, XRD는 GADDS사의 small angle X-ray scattering을 이용하였고, DMA는 TA instrument의 DMA2980을 이용하였으며, TGA는 TA instrument의(Q500IR-TGA)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TEM

제조된 나노복합체의 내부구조는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 얻어진 모든 나노복합체의 구조가 삽입형 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 클로자이트 15A 5 wt%를 연속모드인 초음파 발생기를 이용한 나노복합체(run 2)의 구조와 초음파 발생기를 5초간 작동 후 5초간 작동시키지 않은 나노복합체(run 4)의 구조가 삽입형으로 같았다. 따라서 초음파 발생기의 발생 모드 변화는 나노복합체의 구조에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 더욱이 초음파 발생기를 이용하지 않고 기존에 사용된 교반법 만으로 제조된 나노복합체(run 5)의 구조도 삽입형이었다. 이런 TEM 결과는 초음파 교반기를 사용여부가 나노복합체의 구조에는 영향이 없음을 알 수 있었다. 클로자이트 20A 5 wt% 존재 하에서 초음파 발생기로 교반한 나노복합체(run 7)의 구조 역시 삽입형 이었다. 층간거리가 31.5(클로자이트 15A)와 24.2Å(클로자이트 20A)인 경우 모두 삽입형 구조를 갖기 때문에 나노복합체 제조 시 층간거리는 영향이 없는 것으로 사료된다.

Table 1. Experimental conditions and morphology of the nanocomposite obtained

No	Type	Clay ^b (wt%)	Sonication time (min)	pulse	morphology
Run 1	epoxy neat		20	5sec/5sec	-
Run 2	Cloisite 15A	5	10	continuous	N/A
Run 3	Cloisite 15A	5	20	5sec/5sec	
Run 4 ^a	Cloisite 15A	5	20	5sec/5sec	
Run 5	Cloisite 15A	5	0 ^c	N/A	intercalated
Run 6	Cloisite 20A	2.5	20	5sec/5sec	
Run 7	Cloisite 20A	5	20	5sec/5sec	
Run 8	Cloisite 15A	2.5	20	5sec/5sec	N/A

^aDegassing pressure was maintained at 70 cmHg. Otherwise at 50 cmHg.

^bd-spaces of Cloisite 15A and 20A are 31.5 and 24.2Å, respectively.

^cNo ultrasonicator was used. Only magnetic mixing was applied for 40 min.

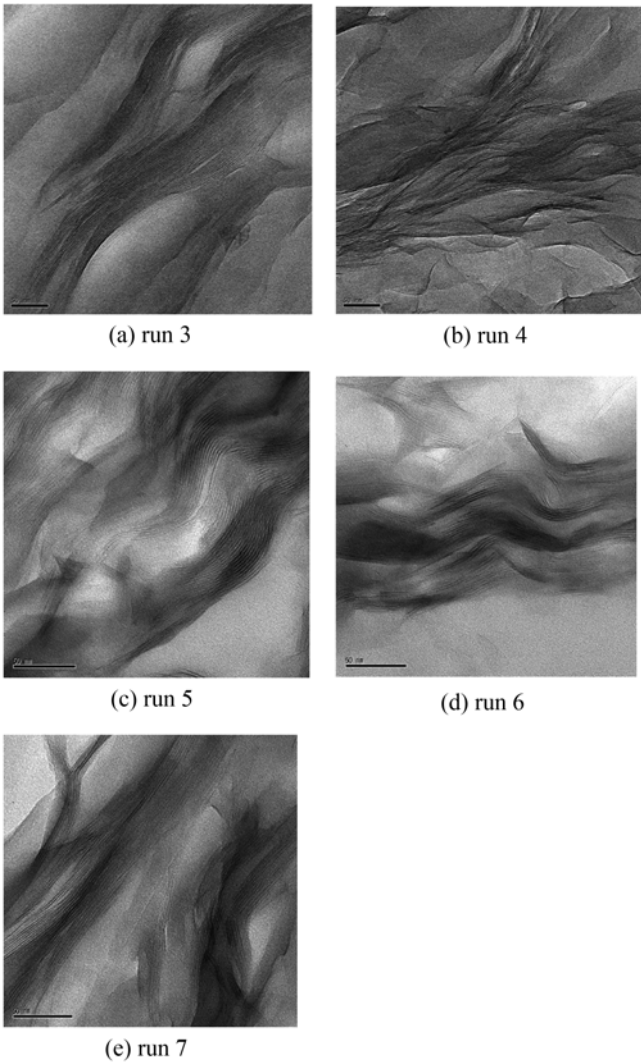


Fig. 2. Transmission electron microscopy of (a) run 3, (b) run 4, (c) run 5, (d) run 6, and (e) run 7.

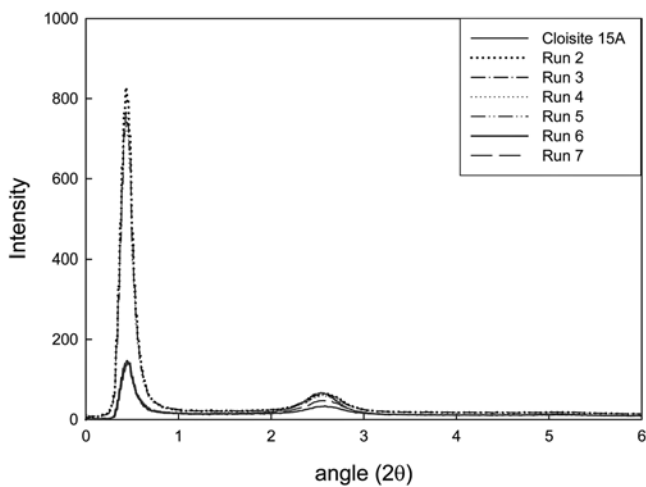


Fig. 3. XRD patterns of nanocomposites.

3-2. XRD

Fig. 3에 XRD 분석결과를 나타내었다. 클로자이트 15A 존재하의 나노복합체의 층간거리는 Bragg's law를 이용하여 계산하였다.

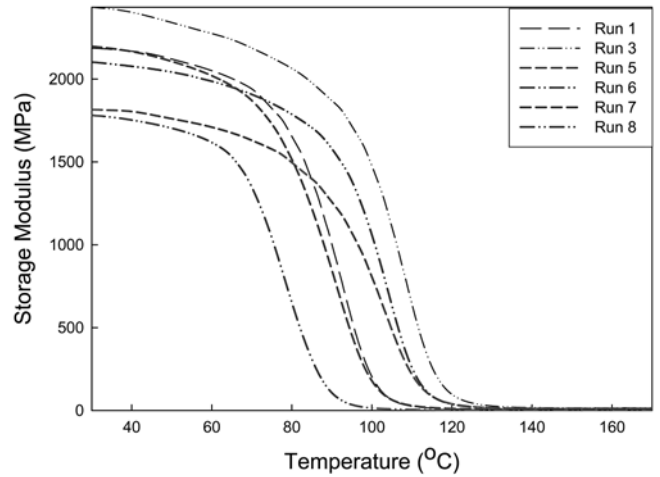


Fig. 4. Storage modulus vs. temperature.

클로자이트 15A 5 wt%를 초음파 발생기를 이용하여 20분 동안 5초간 작동 후 5초간 작동시키지 않는 방법으로 혼합하여 얻은 나노복합체의 층간거리는 계산 결과 33.0Å로 원래의 층간거리인 31.5Å보다 약 5% 증가된 것을 알 수 있었다. 증가된 층간 거리는 클로자이트 15A의 클레이 층 사이에 에폭시 수지가 삽입되기 때문으로 사료된다. 하지만, 클로자이트 15A의 질량 비율, 클로자이트의 종류, 초음파 발생기의 사용유무, 그리고 초음파 발생기의 발생모드에는 영향이 거의 없는 것으로 밝혀졌다.

3-3. DMA

제조된 나노복합체의 기계적 성질을 분석하기 위해서 DMA 2980을 이용하여 frequency 1 Hz하에서 온도는 25 °C에서 250 °C까지 5 °C/min의 조건으로 유지하였다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 클로자이트 15A 5wt% 존재하에 초음파 발생기를 5초간 작동 후 5초간 작동시키지 않는 교반법으로 20분간 반응하여 얻은 나노복합체(run 3)의 저장 탄성률이 클레이가 없이 에폭시만으로 제조된 복합체(run 1)의 저장 탄성률보다 10% 가량 높았다. 하지만 다른 조건으로 제조된 나노 복합체의 경우 에폭시만으로 제조된 복합체의 저장탄성률과 같거나 낮은 것으로 밝혀졌다. 제일 낮은 저장 탄성률을 보인 클로자이트 20A 2.5 wt% 존재하에 초음파 발생기를 5초간 작동 후 5초간 작동시키지 않는 교반법으로 20분간 반응하여 얻은 나노복합체(run 6)의 경우 층간 간격이 크지 않기 때문에 고분자가 클레이 층간으로 효과적으로 삽입되지 못해 단순한 복합체를 형성 하였으며 클로자이트 20A 존재가 오히려 낮은 저장 탄성률을 얻는 원인으로 작용된 것으로 사료된다.

Table 2. Storage modulus (G') and loss modulus (G'')

No	G' [MPa]	G'' [MPa]
Run 1	2187	264
Run 2	-	-
Run 3	2434	274
Run 4	-	-
Run 5	1815	206
Run 6	1781	224
Run 7	2198	246
Run 8	2110	250

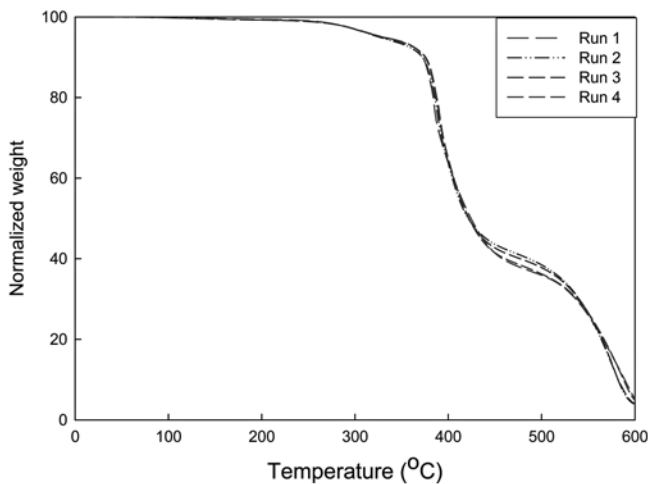


Fig. 5. TGA results of nanocomposites.

DMA의 분석결과는 Table 2에 나타내었다. 클로자이트 15A 5wt% 존재하에 초음파반응기로 교반한 나노복합체의 기계적 성질이 고분자 복합체보다 우수하였다. 하지만 클로자이트 20A 존재하에 제조된 나노 복합체의 기계적 성질은 클로자이트 15A 존재하에 제조된 나노 복합체보다 우수하지 못하였다. 이는 층간 간격이 넓은 클로자이트 15A(31.5Å)가 클로자이트 20A(24.2Å) 보다 크기 때문에 고분자 사슬이 층간으로 침투하여 고분자화 반응을 일으키기 용이하기 때문으로 사료된다.

3-4. TGA

에폭시 복합체와 클레이가 포함된 나노복합체의 TGA 열적성질 분석은 공기분위기에서 10 °C/min의 조건으로 TA instrument의 Q500IR-TGA를 이용하여 수행하였다. Fig. 5에서 보는바와 같이 고분자 매트릭스에 있는 다른 두 가지 화학구조 때문[11]에 370 °C와 540 °C 부근에서 열-산화 해체반응이 일어난다. 질량의 20%가 감소되는 온도인 370 °C와 질량의 20%만이 존재하는 온도인 540 °C 부근에서 고분자 복합체와 클레이가 포함된 나노복합체의 온도에는 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 질량의 50% 정도가 없어지는 온도의 변화에는 큰 차이는 없었다. 따라서 본 연구에서 수행한 실험조건 내에서는 열적안정성 측면에서 고분자 복합체와 비슷한 고분자 나노복합체의 열적안정성을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

대표적인 클레이인 클로자이트 15A와 클로자이트 20A 존재 하에서 고분자 에폭시를 매트릭스로 하는 나노 복합체를 초음파 유도기를 교반방법으로 제조하였다. 제조된 나노복합체의 클레이 존재의 영향을 알아보기 위하여 클레이가 없는 에폭시 복합체와 클레이가 존재하는 나노 복합체를 각각 제조하고 이들의 열적, 기계적 성질을 비교하였다. 또한 층간 간격, 클레이의 질량비, 교반 방법에 따른 나노 복합체를 제조하고 그들의 특성을 연구하였다. 수행

된 실험 결과 본 연구에서 고려한 실험조건에 따라 나노복합체의 구조, 열적 특성, 그리고 기계적 특성에는 큰 영향이 없는 것으로 밝혀졌다. 하지만 클로자이트 15A의 질량 함유율을 5 wt%로 하여 초음파 발생기를 교반하는데 이용하여 제조된 나노 복합체의 기계적 성질은 에폭시 복합체의 기계적 성질보다 10% 가량 향상되었다.

감 사

본 논문은 2008학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다. 시약을 제공해 주신 국토화학과 나노코에 감사드립니다.

참고문헌

- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., "Synthesis of Nylon 6-clay Hybrid," *J. Mat. Res.*, **8**(5), 1179-1184(1993).
- Giannelis, E. P., "Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications," *Appl. Organomet. Chem.*, **12**(10-11), 675-680(1998).
- Gilman, J. W., Awad, W. H., Davis, R. D., Shields, J., Harris, R. H., Jr., Davis, C., Morgan, A. B., Sutto, T. E., Callahan, J., Trulove, P. C. and DeLong, H. C., "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites from Thermally Stable Trialkylimidazolium-Treated Montmorillonite," *Chem. Mater.*, **14**(9), 3776-3785(2002).
- Zhen, W. and Pinnavaia, T. J. "Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane," *Chem. Mater.*, **10**(12), 3769-3771(1998).
- Meador, M. A., "Recent Advance in the Development of Processable High-temperature Polymers," *Annual Rev. of Mat. Sci.*, **28**, 599-630(1998).
- Choi, Y. S. and Chung I. J., "Comprehending Polymer-clay Nanocomposites and Their Future Works," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 23-36(2008).
- Wang, Z., Massam, J. and Pinnavaia, T. J. In *Polymer-clay Nanocomposites*, Pinnavaia, T. J. and Beall, G. W., Eds., Wiley series in polymer science, Wiley, New York, 127-149(2000).
- Vaia, R. A. and Maguire, J. F., "Polymer Nanocomposites with Prescribed Morphology: Going beyond Nanoparticle-Filled Polymers," *Chem. Mater.*, **19**(11), 2736-2751(2007).
- Manias, E., Touny, A., Wu, L., Strawhecker, K., Lu, B. and Chung, T. C., "Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties," *Chem. Mater.*, **13**(10), 3516-3523(2001).
- Theodore, M., MS Thesis, Tuskegee University, AL, USA(2003).
- Jan, I.-N., Lee, T.-M., Chiou, K.-C. and Lin, J.-J., "Comparisons of Physical Properties of Intercalated and Exfoliated Clay/epoxy Nanocomposite," *Ind. End. Chem. Res.*, **44**, 2086-2090(2005).
- Dean, D., Walker, R., Theodore, M., Hampton, E., Nyairo, E., "Chemorheology and Properties of Epoxy/layered Silicate Nanocomposites," *Polymer*, **46**(9), 3014-3021(2005).