아라미드/층상 실리케이트 나노복합재료의 특성 (2)

1. 실험

A. 실험 재료

Fluka사의 4,4'-Oxydianiline(ODA, >98%), isophthaloyl chloride(IPC, >98%), triethylamine(TEA, >99.5%), hydrochloric acid(>99%)를 사용하였다. *N*,*N*-Dimethyl acetamide(DMAc, >99%)는 Aldrich로부터 구입하였으며, 사용전 분자체(molecular sieves)를 이용해 건조시켰다. 몬모릴로나이트 K-10, *p*-aminobenzoic acid(*p*-ABA, 99%), silver nitrate(99.9%)도 Aldrich로부터 구입하였다.

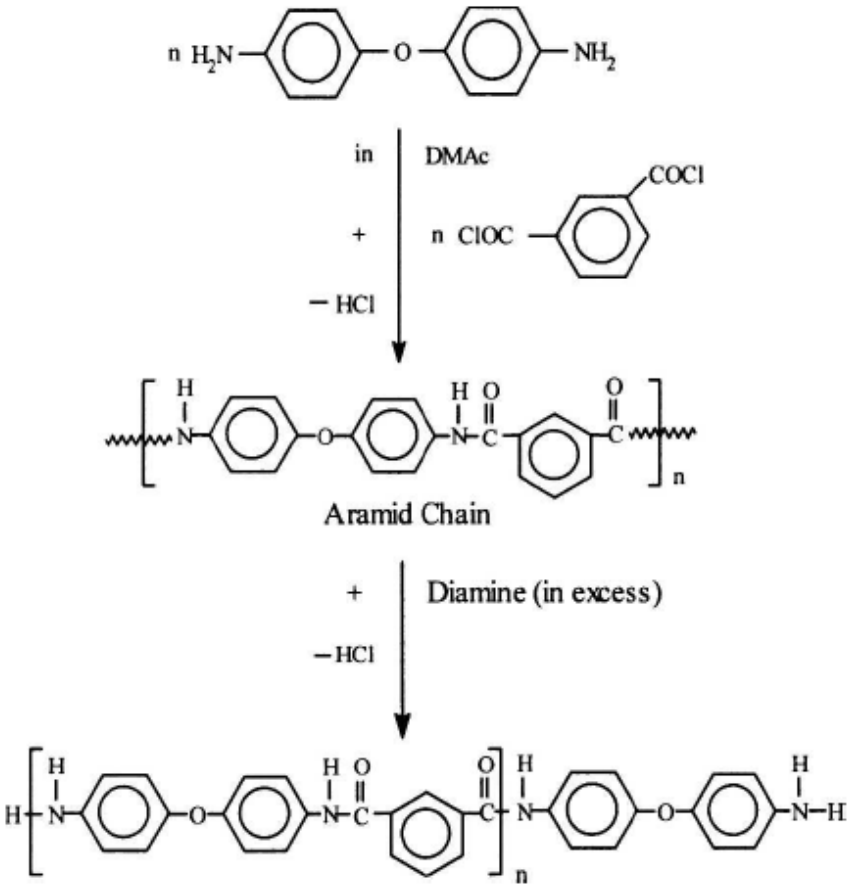
B. 친유기성 몬모릴로나이트의 제조

친유기성 몬모릴로나이트를 수용액 상태에서 Na-MMT와 *p*-ABA의 양이온 교환으로 제조하였다. 6.54 g의 *p*-ABA가 들어있는 비커에 100 mL의 물과 진한 hydrochloric acid를 4.8 mL를 추가하고 80 ℃로 가열하였다. 다른 비커에 Na-몬모릴로나이트 20 g(119 meq/100 g의 양이온 교환성)을 80 ℃ 물에 분산시켰다. 400 mL 비커에 Na-몬모릴로나이트와 암모늄 염을 혼합시키고 60 ℃에서 3시간 동안 교반하였다. 이온 교환된 Na-MMT는 0.1 M $AgNO_3$ 용액으로 염소 이온이 검출되지 않도록 여러 번 증류수로 여과하고 수세하였다. 이후 60 ℃에서 24시간 동안 진공건조시켰다. 유기 개질된 MMT는 분쇄시키고 325 메쉬의 구리 그리드로 걸렀다. 개질된 몬모릴로나이트의 명칭은 *p*-ABA-MMT로 하였으며, 나노복합재료 제조에 사용하였다.

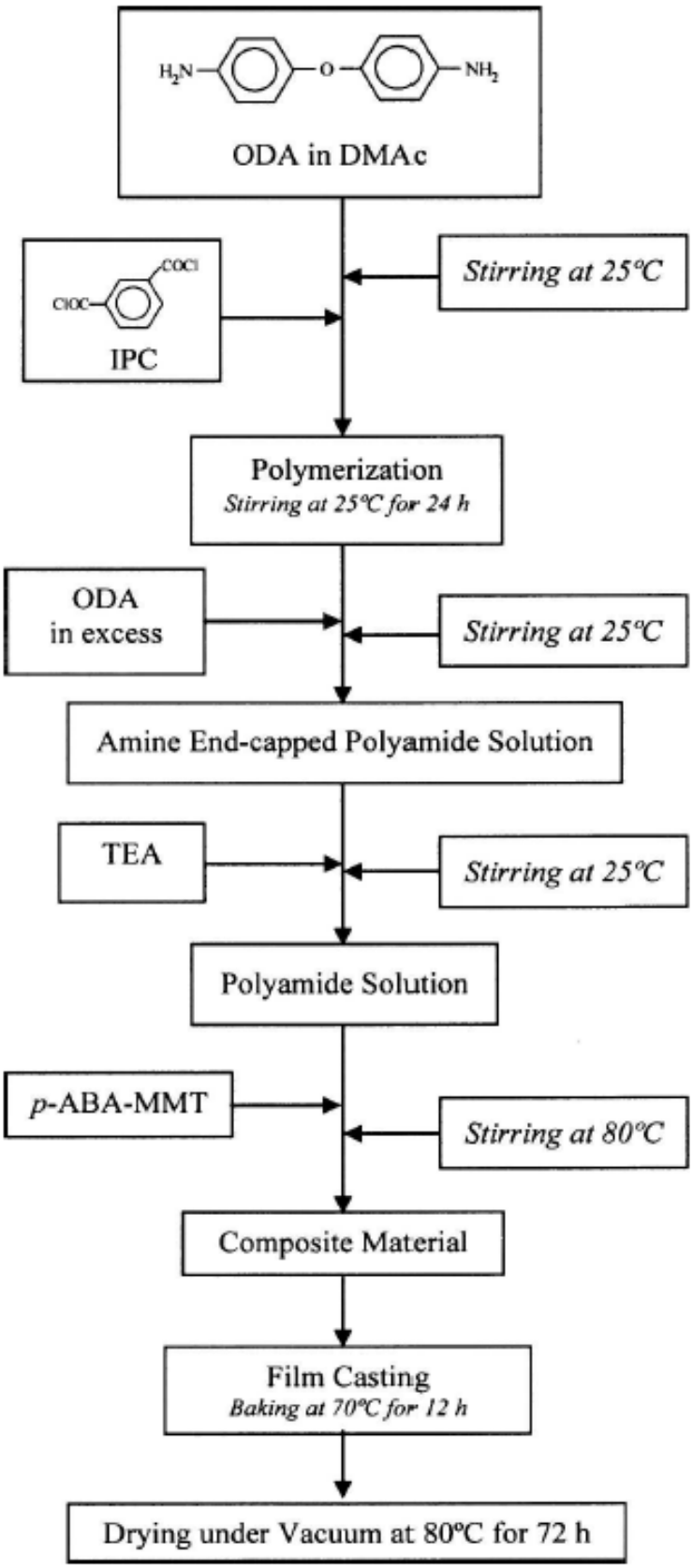
C. 아라미드 매트릭스의 합성

아라미드는 저온에서 방향족 디아민(aromatic diamine)과 diacid chloride의 용액중합으로 합성하였다. ODA 12.01 g이 들어있는 불활성 대기 상태의 플라스크에 용매로 DMAc 200 mL를 넣었다. 혼합이 완료된 후, 정량적으로 IPC

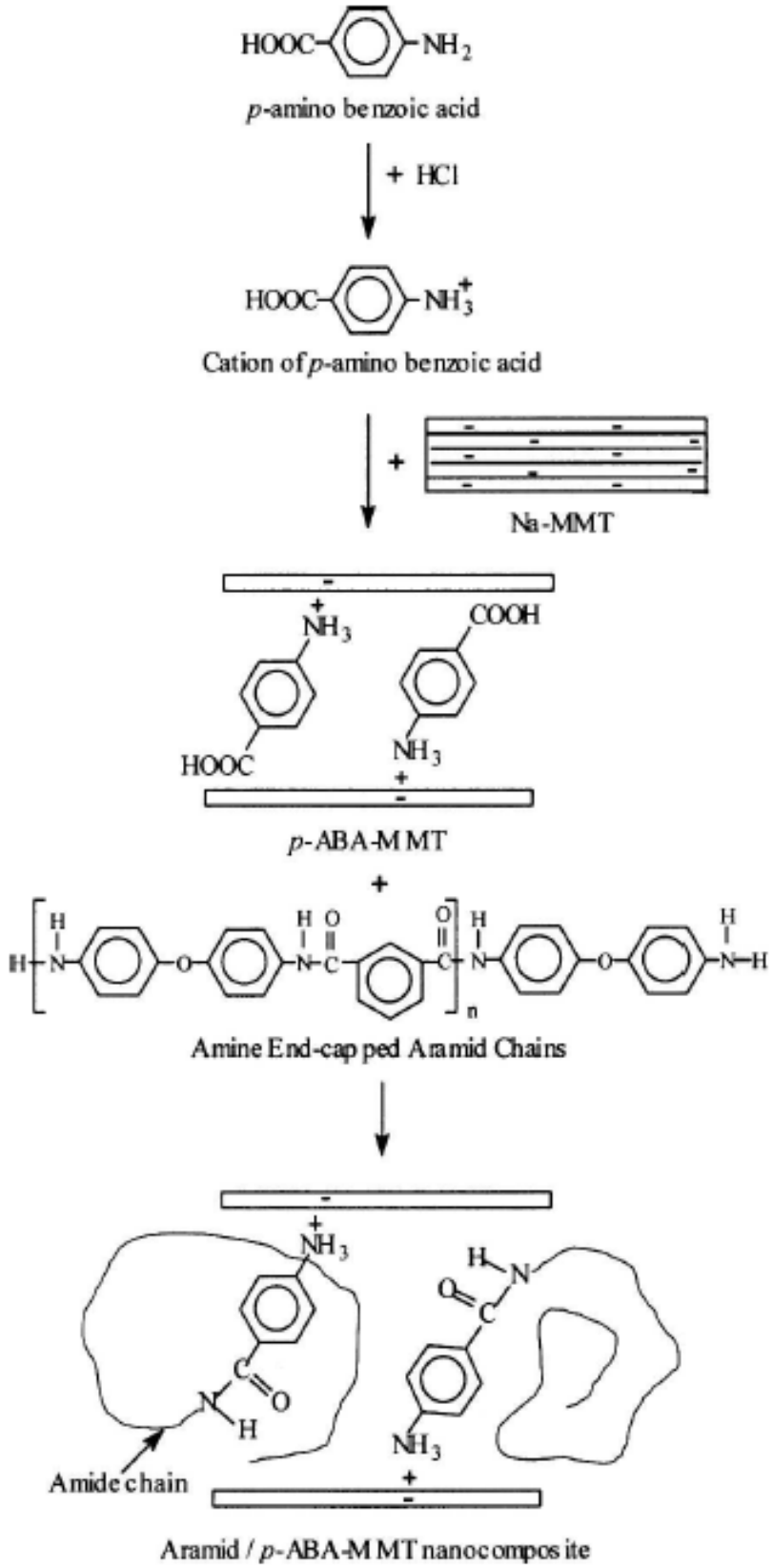
12.18 g을 무수상태에서 추가하였다. 이 반응은 발열성이 높으므로 부반응을 피하기 위해서 저온에서 반응이 이뤄져야 한다. 따라서 반응물을 0 ℃ 까지 냉각시켰다. 고분자 반응은 초기에 단량체를 혼합하고, 1 시간 후에 주변 온도와 맞춰졌다. Diamine과 diacid chloride의 반응이 매우 빠르지만, 반응 완결을 위해서 24 시간이 소요되었다. 아라미드 아민 말단기의 반응성을 없애기 위해서 0.12 g의 리아민을 추가하였다. 반응물은 점성이 있으며, 노란색을 띄는 갈색이다. 이 화학반응은 <그림 1>과 같이 방향족 폴리아마이드 분자쇄를 형성한다. TEA 12.14 g을 추가하고 3 시간 동안 스터링하여 고분자 용액 속에 생성된 염산을 제거하였다. 원심분리로 침전물을 제거한 순수한 아라미드를 용액을 나노 복합재료의 매트릭스로 사용하였다.



<그림 1> 아라미드 amine 말단기의 반응성 제거



<그림 2> 아라미드/*p*-ABA-MMT 나노복합재료의 합성과정 개략도



<그림 3> 아라미드/*p*-ABA-MMT 나노 복합재료의 합성

D. 아라미드/*p*-ABA-MMT 나노복합재료의 합성

복합재료는 *p*-ABA-MMT와 아라미드 용액을 일정량 혼합하여 제조하였다. 2wt%의 나노복합재료를 제조하기 위해서 50 mL 플라스크에 아라미드 용액을 넣고 10.88 g의 polyamide 수지를 넣고, 0.02 g의 유기클레이(organoclay)를 추가하였다. 고분자 매트릭스에서 클레이를 균질하게 분산시키기 위해서 80 ℃에서 1 시간 동안 고속으로 교반한 후, 25 ℃에서 24시간 교반하였다. 아라미드 용액에 *p*-ABA-MMT의 양을 변화시켜 여러 중량비(4 ~ 20 wt% *p*-ABA-MMT)의 나노 복합재료를 제조하였다. 그리고 이 용액을 70 ℃에서 12 시간 동안 가열하여 페트리디쉬(petri dish) 표면에 하이브리드 필름을 캐스팅 하였으며, 80 ℃에서 진공 건조시켰다. 나노복합재료 제조를 위한 개략도는 <그림 2>, <그림 3>과 같다.

E. 아라미드/*p*-ABA-MMT 나노복합재료의 특성

순수한 아라미드 및 복합재료의 X-선 회절거동은 Philips사의 PW 1820 diffractometer를 사용하여 반사 모드(reflection mode)를 검토하였다. Nickel-filtered Cu K_α 방사선(방사선 파장, $\lambda = 0.154$ nm)은 전압 40 kV, 전류 30 mA의 PW 1729 X-ray generator로 만들었다. 스텝 사이즈 0.02°로 2 ~ 10° 2θ 범위에서 얇은 필름을 사용하여 XRD를 측정하였으며, Bragg's law를 기반으로 클레이 층간 공간의 변화를 측정하였다. ZEISS사의 Axiophot polarizing optical microscope를 100배율로 하여 아라미드 매트릭스에서의 유기클레이의 분산을 검토하였다. Leica Ultracut UCT ultramicrotome의 다이아몬드 칼날을 이용하여 5,000 nm 두께로 복합재료 필름의 시료를 채취하였다. FEI Tecnai F20 transmission electron microscope의 전압을 200 kV로 상승시켜 나노 복합재료의 마이크로 구조를 관찰하였다. Leica Ultracut UCT ultramicrotome의 다이아몬드 칼날을 이용하여 60 nm 두께로 나노복합재료 필름의 시료를 채취하였다.

나노복합재료 필름의 인장 특성은 DIN 53455에 따라 Testometric M350/500

Universal Testing Machine을 이용하여 25 ℃ 조건에서 시험속도 5 mm/min로 측정하였으며, 각 조건별로 5회에서 7회까지 실험하여 평균 값을 얻었다. 아라미드 및 나노복합재료의 열안정성은 Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e thermogravimetric analyzer를 이용하여, Al_2O_3 도가니에 1 ~ 5 mg의 샘플을 넣고, 30 mL/min 의 가스 유속을 갖는 질소대기 하에서 20 ℃에서 900 ℃까지 승온속도 10 ℃/min로 분석하였다. 아라미드 및 나노복합재료의 열특성은 Mettler Toledo DSC 822^{e}로 분석하였다. 유리전이온도 측정을 위해서 알루미늄 팬 캠슐에 5 ~ 10 mg의 샘플을 넣고 질소대기 하에서 승온 속도 10 ℃/min로 분석하였다.

ASTM D570-81에 따라 나노 복합재료의 수분 흡수를 측정하였다. 나노 복합재료 필름을 80 ℃에서 진공 건조시켜 초기 무게(W_0)와의 차이가 0.001 g에 가깝게 만들었다. 다음 나노 복합재료 필름을 25 ℃의 탈이온수에 완전히 침지 시키고, 24 시간후에 신속히 종이 시트 사이에 나노 복합재료 필름을 넣어 수분을 제거하고 무게를 측정하였다. 이 필름을 다시 물에 침지시키고, 24 시간 후에 필름을 꺼내어 건조시키고 증가된 무게를 측정하는 방식으로 무게가 일정하게 될 때까지 이러한 과정을 반복하였다. 총 침지시간은 168 시간이었으며, 24 시간 간격으로 무게를 측정하여 최종 무게(W_f)를 얻었다. 샘플의 무게 증가율은 다음 식에 따라 0.01% 까지 계산하였다.

$$(W_f - W_0)/W_o$$