

레졸형 페놀수지/층상실리케이트 나노복합체의 제조 및 경화속도론에 관한 연구

변호연 · 최민호 · 정인재[†]

한국과학기술원 화학공학과
(2001년 6월 19일 접수, 2001년 8월 3일 채택)

Synthesis and Cure Kinetics of Resol Type Phenolic Resin/Layered Silicate Nanocomposite

Ho-Yun Byun, Min-Ho Choi and In-Jae Chung[†]

Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Kusong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 19 June 2001; accepted 3 August 2001)

요 약

레졸형 페놀수지/층상실리케이트 나노복합체(RPLSNs)들을 용융삽입법에 의해 제조하고, 층상실리케이트의 양에 따른 경화속도론에 관하여 연구하였다. 나노복합체는 층상실리케이트의 양이 3 wt%이하에서는 부분적으로 박리된 구조였으나, 5 wt%에서는 뭉쳐진 실리케이트의 양이 증가하였다. 실리케이트의 양이 증가함에 따른 경화반응속도를 살펴본 결과 활성화 에너지는 순수한 페놀수지와 비슷하였고, 빈도인자(frequency factor)는 순수한 페놀수지에 비해 7배 작았다. 따라서 나노 복합체를 경화시키면 실리케이트의 입체장애로 인해 페놀수지의 완전한 3차원적 망상구조 형성에 방해가 됨을 알 수 있었다.

Abstract – Resol type phenolic resin/layered silicate nanocomposites(RPLSNs) were prepared by melt intercalation method and the cure kinetics was studied as a function of the amount of layered silicate. The partially exfoliated structure was found below 3 wt% of layered silicate, while more stacked silicates were found at 5 wt% of layered silicates. The result of FTIR experiment for cure reaction of phenolic resin showed that the RPLSN had almost the same activation energy as pristine phenolic resin but it had 7 times lower frequency factor than pristine phenolic resin as the amount of layered silicate increased. Therefore, the steric hindrance of layered silicate in the nanocomposite affected the cure kinetics and disturbed the formation of three dimensional network structure of phenolic resin during cure reaction.

Key words: Resol Type Phenolic Resin, Layered Silicate, Nanocomposite, Cure Kinetics

1. 서 론

고분자 용융 삽입법(polymer melt intercalation)은 기존의 고분자 가공방법을 그대로 이용하면서 고분자/층상실리케이트 나노 복합체(polymer/layered silicate nanocomposite)를 제조하는 방법이다. 이 방법을 통하여 고분자와 층상실리케이트의 혼합물을 고분자의 유리 전이 온도나 용융 온도 이상으로 열을 가하여 나노복합체를 제조할 수 있다. 고분자/층상실리케이트 나노복합체는 기존 충전제(filler)를 이용하는 것보다 적은 양의 실리케이트를 사용하면서도 높은 기계적 물성(인장 강도, 인장 모듈러스)[1-2], 높은 heat distortion temperature(HDT)[3], 낮은 열팽창 계수[4-5], 낮은 기체 투과도[6], 높은 내용제성(solvent resistance)[7], 높은 이온 전도도[8] 등의 특징을 보여준다.

고분자 용융 삽입법에 의해 제조된 고분자/층상실리케이트 나노복합체는 고분자와 실리케이트 사이의 열역학적인 상호작용으로 인하여 고분자사슬이 좁은 실리케이트 층간으로 삽입되는 정도에 의해 그 구조가 결정된다. 나노복합체의 구조는 삽입형 구조(intercalation)와 박리형 구조(exfoliation)로 나눌 수 있다. 이들 구조는 실리케이트의 X-ray diffraction(XRD) 피크 패턴, 즉 기준회절(basal diffraction) 피크의 위치, 모양, 크기 등에 의해 구별할 수 있다. 삽입형 나노복합체는 고분자 사슬이 층간에 삽입되어 실리케이트의 층간을 넓혀서 XRD 피크 패턴상($2\theta \sim 10^\circ$)에 넓어진 층간 거리에 해당되는 새로운 위치에 피크가 나타나는 것으로 확인할 수 있고, 박리형 나노복합체는 실리케이트 층상 구조가 완전히 무질서하게 분산되어 XRD 피크 패턴상에 피크가 나타나지 않는 것으로 확인할 수 있다.

모듈러스의 증가, 열팽창 계수의 감소, 그리고 강인성의 향상 등으로 인해 여러 고분자를 이용한 층상실리케이트 나노복합체에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다[9]. 그러나, 대부분의 열경화성 수지/층상실리케

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chung@cais.kaist.ac.kr

이트 나노복합체는 에폭시 수지를 기초로 이루어졌으며[9-12], 다른 열경화성 수지를 이용한 연구는 활발하지 않은 실정이다.

페놀 수지는 가장 오래된 합성수지로 높은 용제 특성(ablaive property), 치수 안정성, 열적 안정성, 용매 안정성 등의 특징을 가지고 있어서 열절연재료, 몰딩 컴파운드, 주조, 목재 산업용 접착제, 코팅, 복합체 등에 널리 사용되고 있다[13]. 그러나, 페놀수지의 삼차원 구조로 인해 실리케이트 층간에 삽입시키는 것이 어려웠다. 이 문제를 극복하기 위해 Usuki[14] 등은 페놀수지를 합성하는 과정에서 4-aminophenol hydrochloride로 유기화된 몬모릴로나이트를 함께 혼합하여 노볼락형 페놀수지/층상실리케이트 나노복합체를 제조하였고, 이[15] 및 최[16, 17] 등은 선형 노볼락 수지에 층상실리케이트를 용융 삽입법에 의해 분산시켜 층간 삽입형과 박리형 나노복합체를 제조하였다. 하지만, 아직까지 선형구조를 만들기 어렵고, 분자량이 큰 레졸 수지의 삼차원적인 구조의 특징의 제약으로 인해 레졸형 페놀수지/층상실리케이트 나노복합체의 연구는 이루어지지 않은 실정이다.

이에 본 연구에서는 레졸형 페놀수지/층상실리케이트 나노복합체를 제조하기 위하여, 분자량이 작고 친수성인 레졸형 페놀수지를 이용하여 나노복합체를 제조하였고, 층상실리케이트의 양이 나노복합체의 경화 거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 물질

본 연구에 사용된 레졸형 페놀수지는 (주)코오루유화에서 제조된 KSP20으로서, 고형분 레졸 수지가 물에 분산되어 있는 시료였다. 이 시료는 물에 부분적으로 녹아 있기 때문에 과량의 증류수를 첨가하여 고형분을 침전시킨 후, 동결건조기와 진공오븐을 이용하여 수분을 제거한 후 막자사발로 갈아 미세한 가루를 얻었다. 레졸형 페놀 수지는 KL로 명명하였다.

층상실리케이트는 Na^+ -montmorillonite(MMT) 가루는 일본 Kunipia사의 제품(CEC=119 meq/100 g)을 사용하였으며, 유기치환된 몬모릴로나이트(organically modified montmorillonite)를 제조하기 위해 사용한 ω -amino acid는 Aldrich사의 6-aminocaproic acid를 사용하였으며, 유기치환된 몬모릴로나이트는 C6M이라 명명하였다. 분말상태의 레졸형 페놀수지와 층상실리케이트(MMT, C6M)를 막자사발을 이용하여 혼합하였다. 이때 층상실리케이트의 함량은 1-5 wt%였다. 이 혼합물을 hot press를 이용하여 110 °C에서 1시간동안 경화반응을 시켰다. 그 후 130 °C에서 1시간 동안 convection oven에서 후경화(postcuring)를 시켜 레졸형 페놀수지/층상실리케이트 나노복합체(RPLSNs)를 제조하였다. 제조된 RPLSNs는 KLMMTw, KLC6Mw라고 명명하였다. 이때 w는 나노복합체내의 층상실리케이트의 wt%를 나타낸다.

2-2. 측정

레졸형 페놀수지(KL)의 분자량은 분석 용매로 tetrahydrofuran(Merck사)을 사용하여 GPC(Waters WISP 712) 측정을 통해 확인하였다. 저분자량의 페놀수지 올리고머의 정성분석은 MALDI/TOF/MS(Matrix Assited Laser Desorption Ionization/Time of Flight/Mass Spectroscopy)를 이용하였다. 페놀수지의 친수성을 확인하기 위하여 400 MHz solid-state ^{13}C -CP/MAS NMR(Bruker, DSX400)을 사용하였다. 피크가 겹치는 것을 최소화하기 위한 magic angle sample spinning(MAS)은 10 kHz였다. 유기화된 실리케이트의 구조와 KL수지가 층상실리케이트의 층간에 삽입되었는지를 확인하기 위하여 Rigaku X-ray generator($\text{CuK}\alpha$, radiation with $\lambda=0.15406$ nm, 40 kV, 80 mA)를 사용하여 상온에서 X선 회절 스펙트럼을 관찰하였다. 이때 회절각도, 2θ 는 1.2° - 10° 이고 scan speed는 $2^\circ/\text{min}$ 였다. RPLSNs의 형태학을 관찰하기 위해 100 nm의 두께의 시편

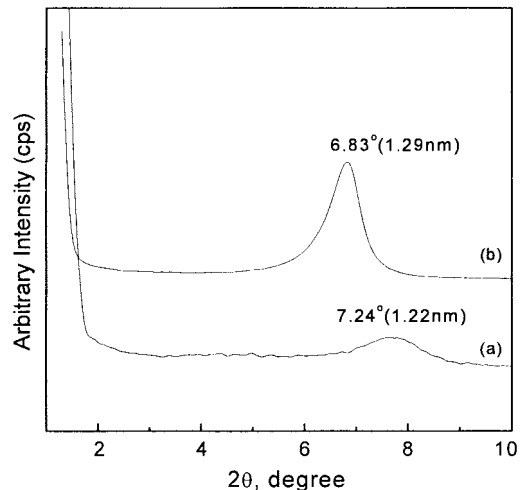


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) MMT and (b) C6M.

을 탄소 코팅하여 Philips CM-20 투과전자현미경을 이용하였다. 이때 가속전압은 160 kV였다. 레졸형 페놀수지와 RPLSNs의 경화속도론을 관찰하기 위하여 Bomem-MB 100 FT-IR 분광기를 사용하였다. 4 cm^{-1} 의 해상도로 5-20회 scanning하였다. RPLSNs의 유리전이온도를 측정하기 위하여 DMTA(Rheometric Scientific DMTA Mark IV)를 사용하였다. 이때, 주파수는 2 Hz, strain은 0.07, 그리고 승온 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유기치환된 몬모릴로나이트의 특성화

ω -amino acid가 층상실리케이트의 층간에 잘 삽입되었는지를 확인하기 위하여 X-ray diffraction(XRD)를 이용하였다. Fig. 1은 유기치환된 몬모릴로나이트의 XRD 피크이다. 순수한 몬모릴로나이트의 피크가 7.24° 에서 나타나지만 6-aminocaproic acid modified MMT(C6M)의 피크 위치는 6.83° 로 유기치환제의 삽입을 확인할 수 있었다. 이 결과들은 일본의 Usuki 등[18]의 실험결과와 일치하였다. 식 (1)의 Bragg's law를 이용하여 층간 거리를 계산할 수 있다.

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (1)$$

여기서 d 는 basal spacing이고, $\lambda=0.15406$ nm이므로, MMT, C6M의 basal spacing은 각각 1.22, 1.29 nm이다.

3-2. 레졸형 페놀수지의 특성화

친수성의 KL수지의 분자구조를 알아보기 위하여 solid-state ^{13}C CP/MAS NMR실험을 수행하였다. Fig. 2에서 5-7번은 페놀수지의 ortho-ortho'(29.21 ppm), ortho-para(34.93 ppm), para-para(39.67 ppm) methylene bridge이며, 8번은 methylol group, 9번은 dimethylene ether bridge($\text{Ph-CH}_2\text{OCH}_2\text{-Ph}$), 10, 11번은 페놀고리에서 반응하지 않은 ortho와 para 위치를 나타낸다[19]. 페놀고리의 hydroxy group의 orientation 효과때문에 methylol group과 methylene bridge들은 hydroxy group에 대해 ortho나 para 위치에 붙게 된다. 레졸형 페놀수지는 페놀에 대해 과량의 포름알데히드를 첨가하므로 초기에 페놀에 포름알데히드가 붙는 반응이 그 후에 진행되는 축합반응보다 빠르기 때문에 반응초기에는 methylol group이 상당히 많이 존재하게 된다. 이 methylol group이 다른 methylol group 또는 다른 페놀링의 ortho나 para 위치의 미반응 수소와 반응하여 dime-

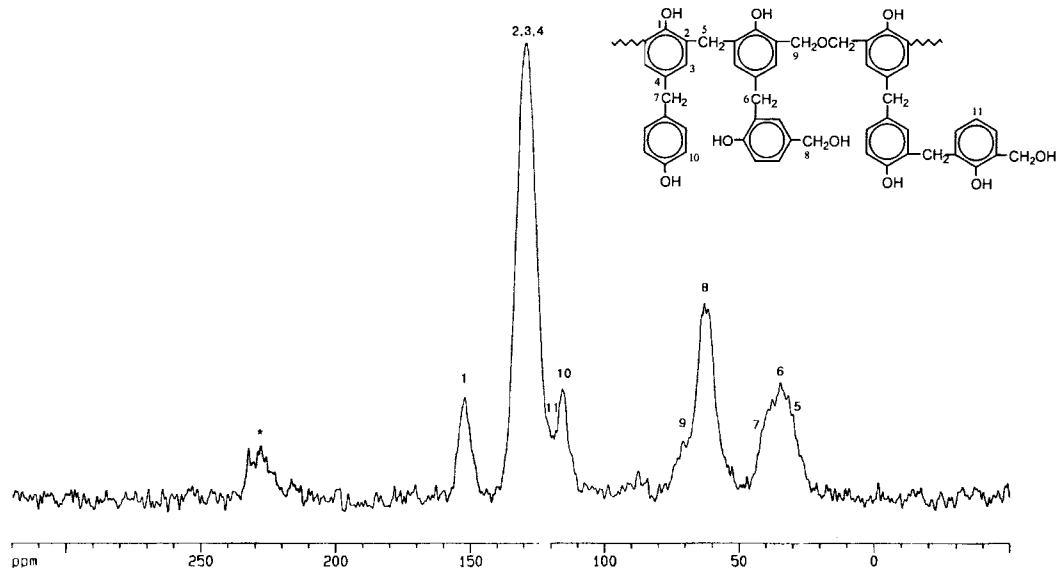


Fig. 2. Solid-state ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of phenolic resin. Asterisk indicates spinning sideband.

thylene ether bridge나 methylene bridge로 연결된 올리고머를 만들게 된다[20]. 본 연구에서 사용된 KL수지는 NMR실험을 통해 친수성의 methylol group이 많이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

GPC를 이용하여 구한 KL수지의 수평균 분자량 M_n 은 1,026, 무게 평균 분자량 M_w 는 2,473이며, 분산도(PDI)는 2.41였다. GPC에서는 다양한 종류의 저분자량의 피크들이 겹쳐서 나타나므로[21], 저분자량의 올리고머의 분포를 좀더 자세히 알아보기 위해 MALDI-MS실험을 수행하였다. 페놀수지는 복잡한 올리고머 상태로 존재하기 때문에 화학적인 조성을 알기 어려운 것으로 알려져 있다. 이에 대해 Karas와 Hillenkamp [22]는 합성고분자를 분석하기 위한 방법으로 MALDI-MS를 제시하였다. 이 방법을 이용하면 저분자량의 페놀수지 올리고머의 종류를 좀더 세분하여 알 수 있는 장점이 있다. Fig. 3은 분자량 1,400이하의 KL수지의 MALDI-MS 그림이다. Pasch 등이 제시한 것처럼 레졸형 페놀수지를 페놀링과 에테르로 연결된 공중합체라고 가정하여 MALDI-MS 스펙트럼상에 나타난 레졸형 페놀수지 올리고머의 구조를 살펴보면 분자량 1,200이하에서는 페놀고리를 대략 4~8개 정도로 포함하고 있다는 것을 알 수 있다[23].

이상의 결과들로부터 KL수지는 저분자량의 올리고머를 포함하면서

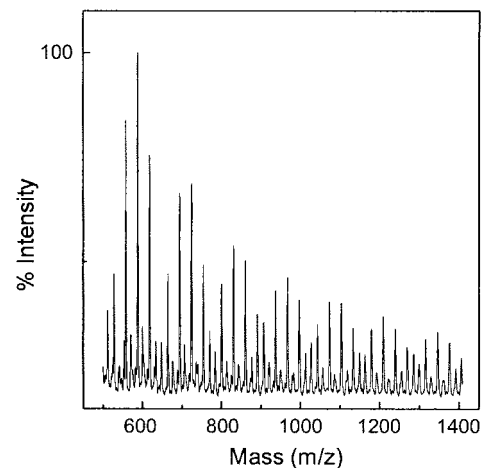


Fig. 3. MALDI-MS spectrum of phenolic resin.

실리케이트와 혼화성이 좋은 친수성기를 많이 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.

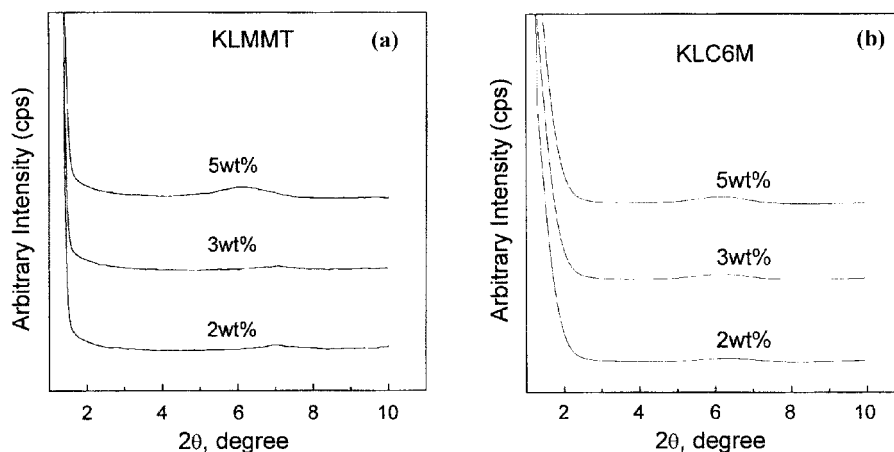


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) KLMMT and (b) KLC6M cured at 110°C for 1 hr followed by curing at 130°C for 1 hr as a function of silicate content.

3-3. 레졸형 페놀수지/층상실리케이트 나노복합체(RPLSN)의 특성화

고분자/층상실리케이트 나노복합체가 삽입형인지 박리형인지는 X-ray diffraction(XRD) 패턴과 Transmission Electron Microscopy(TEM)사진을 통해 알 수 있다. 실리케이트의 층상구조가 있을 경우에는 XRD상에 그 피크가 나타나며, 고분자가 실리케이트의 층간에 삽입되어 층간 거리를 확장시키면 (001)면의 피크가 저각에서 나타나게 된다. 이런 구조를 삽입형(intercalation)이라고 말하며, 층상구조가 파괴되어 XRD상에 어떠한 피크도 나타나지 않으면 실리케이트가 고분자 매트릭스내에서 박리(exfoliation)되었다고 말한다. Fig. 4는 실리케이트의 함량에 따른 RPLSN들의 XRD 패턴들로 실리케이트의 함량 3 wt%까지 많은 양의 실리케이트는 박리되고 일부 삽입됨을 알 수 있고, 5 wt%에서는 피크의 크기가 커지는 것으로 보아 뭉쳐져 있는 실리케이트의 양이 많음을 알 수 있다.

Fig. 5는 실리케이트의 양이 3 wt%와 5 wt% 첨가된 RPLSN들의 모폴로지를 투과전자현미경으로 확인한 결과이다. 사진에서 검은 선은 실리케이트를 나타내며, 회색바탕은 페놀수지를 나타낸다. 사진중간에 보이는 하얀 부분은 투과전자현미경으로 준비과정에서 생긴 페놀수지가 잘려나간 부분이다. 실리케이트의 양이 3 wt%일 때에는 전체적으로 실리케이트들이 매트릭스내에 잘 분산되어 있었으나, 실리케이트의 양이 5 wt%일 경우에는 뭉쳐져 있는 실리케이트들이 훨씬 많이 존재하고 있

다는 것을 확인할 수 있었다. C6M은 유기치환시킨 몬모릴로나이트로 순수한 몬모릴로나이트보다 층간 거리도 넓어 KL수지가 더 잘 층간에 삽입될 것으로 보였으나 확인한 차이를 보여주지는 않았다.

3-4. 레졸형 페놀수지/층상실리케이트 나노복합체 경화속도론[24]

KL수지 및 RPLSN들의 경화 속도론을 관찰하기 위해 FTIR을 이용하여 등온경화 실험을 수행하였다. Fig. 6은 KLC6M5수지를 130 °C에서 반응시켰을 때의 시간에 따른 FTIR 스펙트럼이다. 수산화기의 stretching 흡수밴드는 $3,330\text{ cm}^{-1}$ 이며, 메틸렌기의 stretching 흡수밴드는 $2,900\text{--}2,800\text{ cm}^{-1}$ 이다. $1,100\text{ cm}^{-1}$ 에 methylol group의 stretching 흡수밴드를 또한 확인할 수 있다. 벤젠링의 C-H 밴드의 deformation vibration의 흡수밴드는 $770\text{--}740\text{ cm}^{-1}$ 이다. 페놀수지의 경화가 진행됨에 따라 이 밴드의 흡수피크의 세기가 감소하므로 이 곳의 피크 크기 변화를 이용하여 반응의 전환율을 구할 수 있다. 벤젠링의 C-C 밴드의 deformation vibration은 $1,500\text{--}1,400\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수피크가 나타나며, 이 그룹은 반응에 참여하지 않으므로 반응이 진행됨에 따라 피크 크기의 변화가 없어야 하지만, 실제로는 조금씩 감소하는데, 그 이유는 반응이 진행됨에 따라 샘플의 부피가 수축(contraction)하기 때문인 것으로 보인다. 이런 부피수축은 샘플 두께를 변화시켜 측정된 흡수피크의 오차를 유발하게 된다. 이런 오차를 제거하기 위해 본 실험에서는 $1,481\text{ cm}^{-1}$ 의 C-C 밴드의 흡

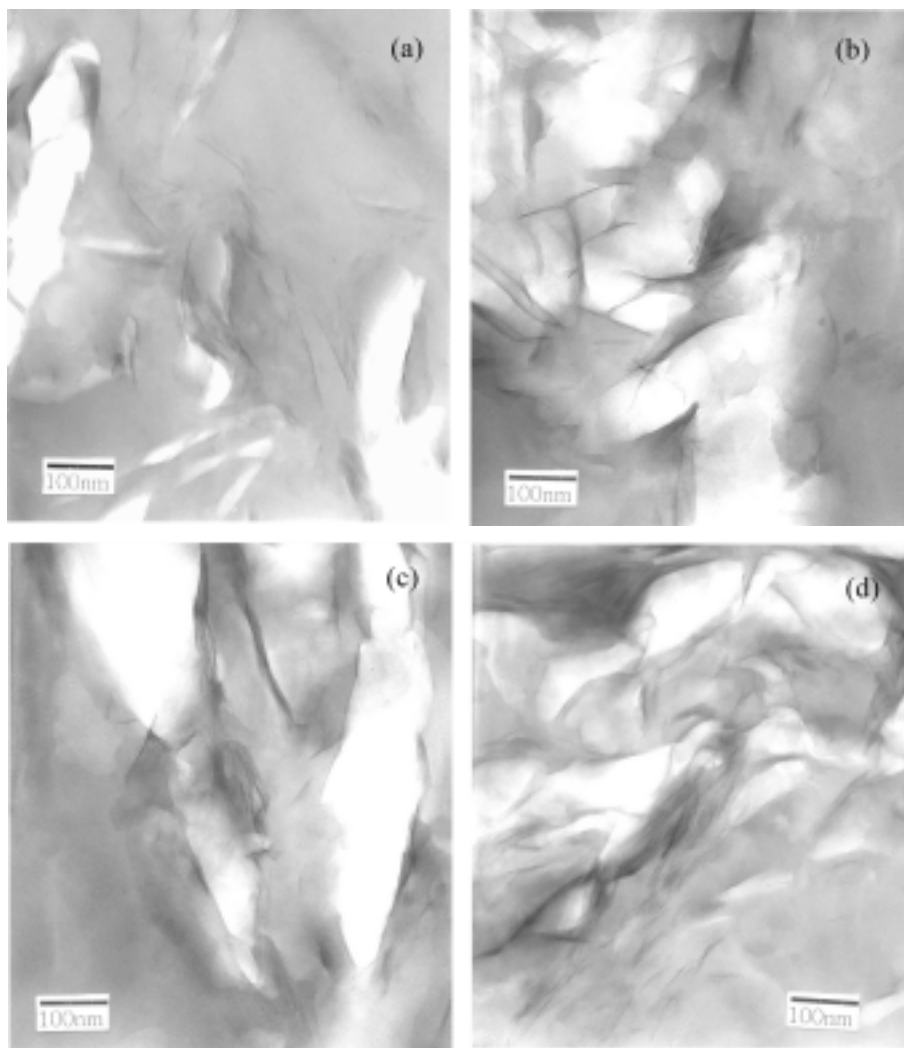


Fig. 5. TEM micrographs of (a) KLMMT3, (b) KLC6M3, (c) KLMMT5 and (d) KLC6M5 cured at 110 °C for 1 hr followed by post-curing at 130 °C for 1 hr.

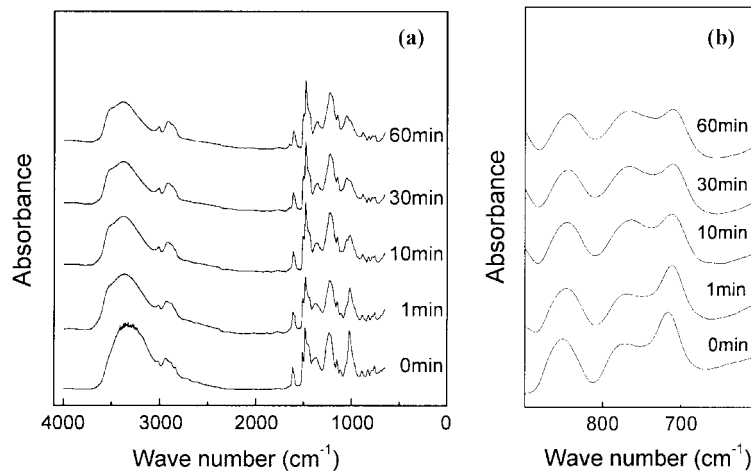


Fig. 6. FTIR spectra of (a) cure behaviors of KLC6M5 at 130 °C and (b) magnified peak at the region of 700-850 cm⁻¹ in (a).

수피크를 internal standard로 선택하였고, 경화 전에 가장 흡수피크가 큰 (1,2-disubstituted, 1,2,6-trisubstituted)를 선택하였다. 전환율은 다음 식을 이용하여 계산하였다. 1,481 cm⁻¹ 위치의 피크와 756 cm⁻¹ 위치의 피크는 Lambert-Beer's law를 따른다. 따라서, Lambert-Beer's law를 이용하여 피크 크기에 따라 전환율을 구하였다.

$$\alpha = 1 - \frac{A_1/A_2}{A_1^0/A_2^0} = 1 - \frac{\bar{A}}{\bar{A}^0} \quad (2)$$

여기서 A_1^0 는 특정 반응기의 초기 흡수(absorbance), A_2^0 는 기준기의 초기 흡수(absorbance), A_1 는 시간 t 에서 반응기의 흡수, 그리고 A_2 는 시간 t 에서 기준기의 흡수이다.

Fig. 7은 Fig. 6의 결과와 식 (2)를 이용하여 얻은 KL수지와 KLC6M5의 온도와 시간에 따른 전환율 그래프이다. 전온도 영역에서 나노복합체의 전환율이 순수한 KL수지보다는 약간 작음을 알 수 있다. 따라서 실리케이트의 첨가로 인해 페놀수지의 경화반응이 약간 느려짐을 예측할 수 있다. 경화속도상수(curing reaction rate constant) k 를 구하기 위해 다음과 같이 n 차식을 도입하였고 경화속도 상수는 Arrhenius 식을 따른다고 가정하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (3)$$

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

여기서, t 는 등온경화시간, T 는 절대온도, E_a 는 활성화에너지, 그리고 k_0 는 빈도인자(frequency factor)를 나타낸다. 또한 반응차수가 2차라고 가정하여, (3)을 적분하면,

$$\alpha/(1-\alpha) = kt + C \quad (5)$$

여기서 C 는 적분상수이다.

Fig. 8은 페놀수지 130 °C에서 $\alpha/(1-\alpha)$ vs. t 의 그림으로, vitrification point이전의 초기 선형적인 부분만을 도시한 것이다. 페놀수지는 초기에 경화가 일어나면 겔화가 되어 더 이상 분자들이 움직일 수 없는 vitrification point에 이르게 된다. 일반적으로 vitrification은 반응온도와 반응물의 유리전이온도가 같은 점을 말하며, 이 점 이상에서는 반응물의 점도가 크게 증가하고, mobility가 크게 감소하여 diffusion controlled 반응이 된다[25]. 따라서 vitrification point이상에서는 식 (5)를 사용할 수 없다. Fig. 9는 식 (5)를 만족하는 선형적인 구간을 정하기 위하여 경화시간에 따른 $d\alpha/dt$ 를 그린 것이다. 경화속도가 초기에 급격하게 감소하고 약 10-12분 이후에 기울기가 거의 0에 도달함을 알 수 있다. Fig. 10은 KL수지를 130 °C에서 10, 12, 15분 경화시킨 후, DMTA 실험을 수행하여 구한 $\tan\delta$ 결과이다. $\tan\delta$ 피크의 최대점에서의 온도로부터 고분자의 유리전이온도(T_g)를 측정하였다. Fig. 11은 KL수지의 130 °C에서 경화시간에 따른 T_g 의 변화를 도시한 것으로 대략 11.14분이 vitrification point임을 알 수 있었다. 이 결과는 Fig. 9에서 경화속도가 거의 0이 되는 vitrification point와 거의 일치함을 알 수 있다. 따라서 vitrification

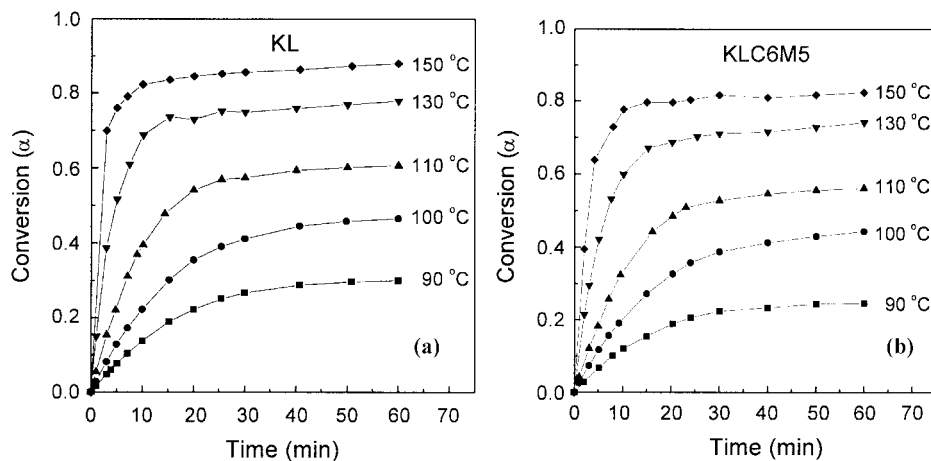


Fig. 7. Conversions of (a) KL and (b) KLC6M5 as a function of temperature and time.

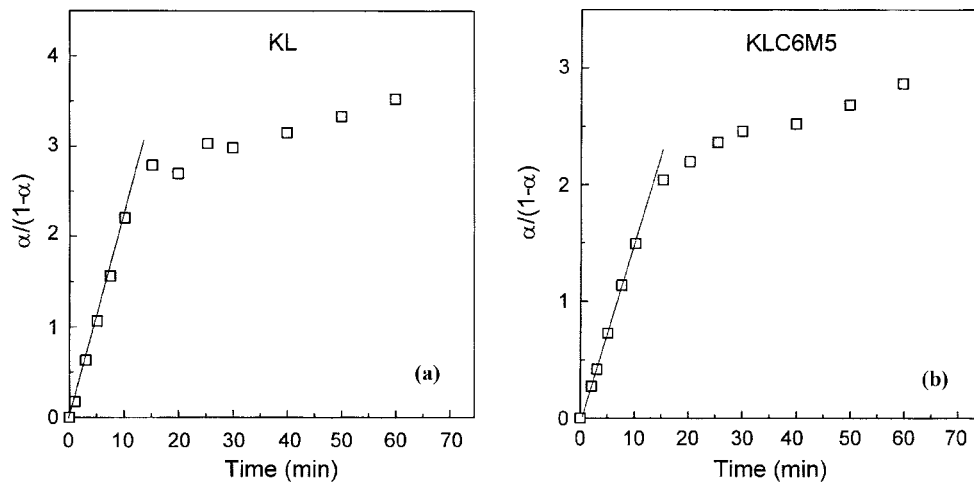


Fig. 8. Plots of $\alpha/(1-\alpha)$ against curing time for (a) KL and (b) KLC6M5 at 130 °C.

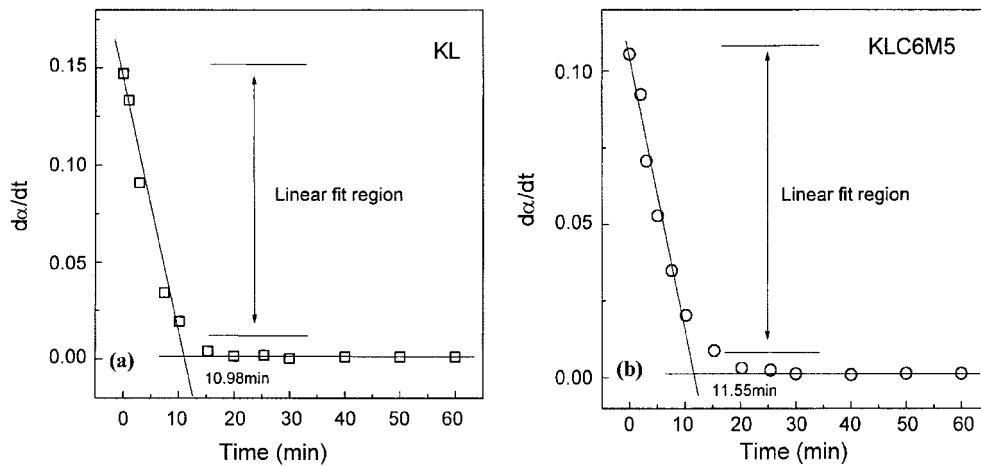


Fig. 9. Plots of the curing reaction rate $\alpha/(1-\alpha)$ against time for (a) KL and (b) KLC6M5 cured at 130 °C.

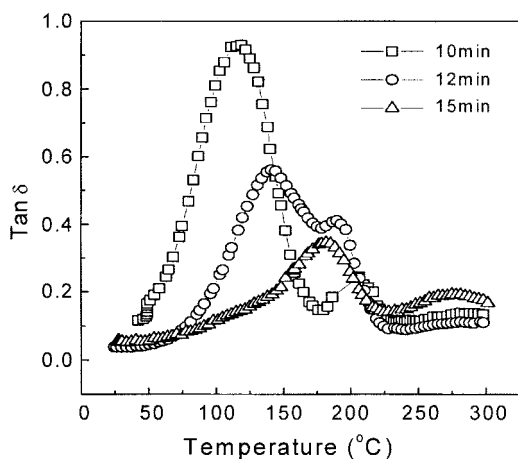


Fig. 10. $\tan \delta$ vs. temperature plots of KL partially cured at 130 °C as a function of time.

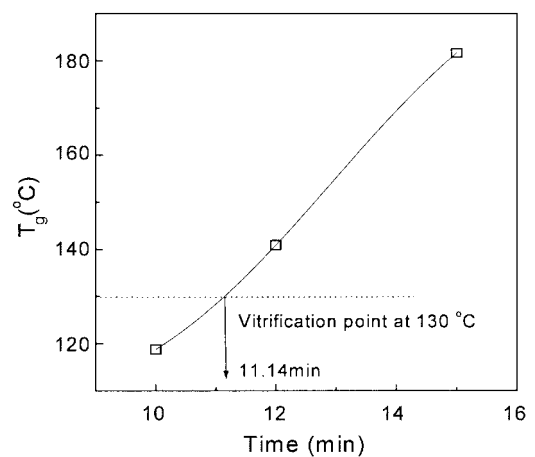


Fig. 11. T_g behavior of KL cured at 130 °C as a function of curing time.

point까지를 linear fit 영역으로 선택하여 Fig. 12에서와 같이 도시하였다. 그림을 보면 vitrification point이전에서는 $\alpha/(1-\alpha)$ vs. t 가 선형적이며, 이 범위에서는 페룰수지의 반응이 2차식을 만족함을 알 수 있다. 또한 나노복합체도 vitrification point내에서 2차식을 만족함을 알 수 있었

다. Table 1에서는 Fig. 12에서 구한 경화 반응속도 상수를 나타내었다. Fig. 13은 $\ln k$ vs. $1,000/T$ 의 Arrhenius plot이다. 이 그림을 통해 구한 활성화에너지와 빈도인자를 Table 2에 나타내었다. 경화반응속도상수는 식 (4)에서 보듯이 빈도인자와 활성화에너지로 구성되는데, 활성화에너지는 주로 반응물과 전이 상태간의 에너지차를 말하며, 그 크기가 클수

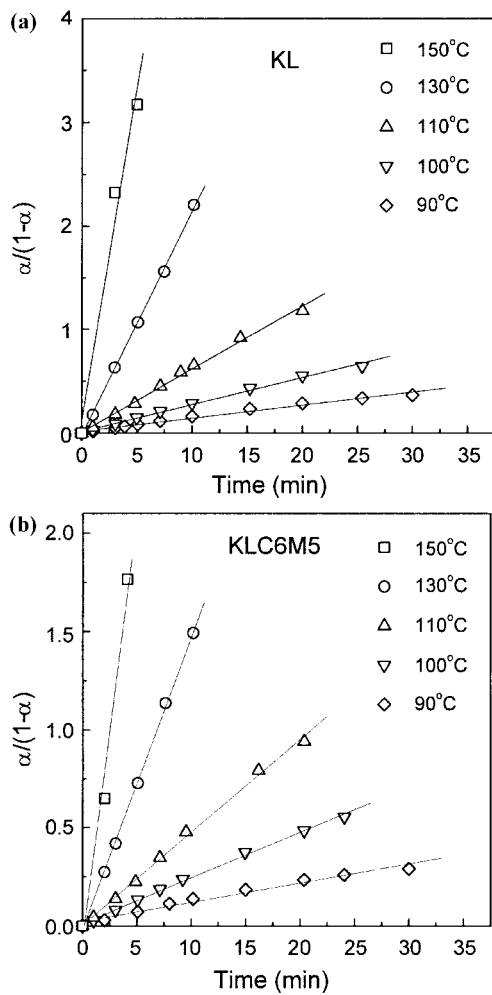


Fig. 12. Linear plots of $\alpha/(1-\alpha)$ against curing time for (a) KL and (b) KLC6M5 as a function of curing temperature and time.

록 높은 에너지 장벽 때문에 반응에 참여하는 반응물의 양이 작아 반응 속도가 느린 반면, 그 크기가 작으면 낮은 에너지 장벽 때문에 반응에 참여하는 반응물의 양이 많아 반응속도가 빠르게 된다.

빈도인자는 반응물 사이의 충돌빈도를 의미하며, 그 크기가 클수록 반응물끼리 만날 확률이 크다. 본 실험에서 KL수지의 활성화에너지가 KLC6M5보다 약간 크다. 이는 KLC6M5가 경화반응에 있어 약간 유리하다는 것을 의미한다. 그러나, 빈도인자는 KL수지가 7배정도 더 크므로 활성화에너지에서 반응에 필요한 에너지 장벽을 넘기에 더 유리하다. 따라서 실리케이트로부터 유발되는 입체장애(steric hindrance)로 인해 순수한 페놀수지에 비해 나노 복합체의 경우 페놀수지의 3차원적 망상구조 형성에 불리함을 알 수 있다. Lan 등[26]은 에폭시 수지 나노복

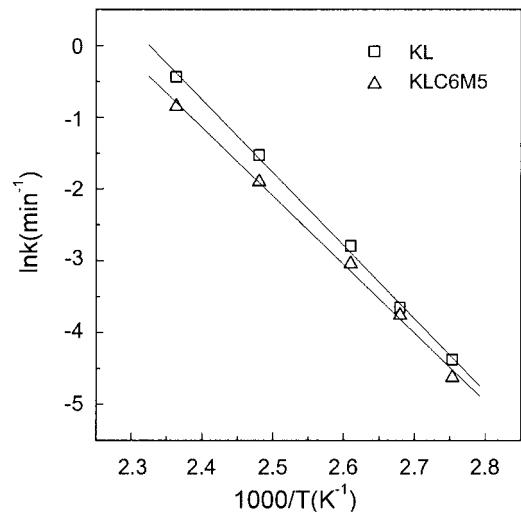


Fig. 13. Arrhenius plot of the reaction rate constant($\ln k$) against $1,000/T$ for KL and KLC6M5.

Table 2. The activation energy and frequency factor of KL and KLC6M5

Sample	E_a (kcal/mol)	k_o (min^{-1})
KL	20.19	1.81810^{10}
KLC6M5	18.95	2.75710^9

합체에서 층간 내의 활성화에너지가 층 밖에서의 활성화에너지보다 더 작다는 사실을 발표하였는데, 이것은 층 내에서 알킬 암모늄의 촉매효과 때문에 나타나는 현상이다. 그러나, 실리케이트를 포함하는 복합체의 전체 반응성은 실리케이트의 층 밖의 높은 활성화 에너지와 실리케이트로 인한 입체장애 때문에 순수한 수지에 비해 낮았다. Tyan 등[27] 또한 poly(amic acid)의 이미드화 과정에서 순수한 폴리이미드(polyimide)보다 폴리이미드/충상실리케이트 나노복합체의 활성화에너지가 더 낮음을 발표하였다. 그들은 유기화된 실리케이트의 촉매역할로 인해 활성화에너지가 더 낮아진다고 설명하였다.

3. 결 론

레졸형 페놀수지를 이용하여 레졸형 페놀수지/충상실리케이트 나노복합체를 용융 삽입법으로 제조하였다. 경화시키기전의 KL수지는 NMR을 통해 친수성을 가지는 methylol group을 함유하고 있으며, MALDI-MS를 통하여 분자량이 매우 작은 올리고머의 존재를 확인하였다.

XRD와 TEM을 사용하여 레졸형 페놀수지/충상실리케이트 나노복합체의 모폴로지를 확인한 결과 실리케이트의 표면의 개질과 상관없이 3 wt%까지 실리케이트를 함유한 경우에는 실리케이트들이 잘 분산되어 있었으나, 5 wt%의 실리케이트를 첨가한 경우에는 뭉쳐져 있는 실리케이트의 양이 증가했음을 알 수 있었다. 따라서, 페놀수지의 층간 삽입에

Table 1. Curing reaction rate constants of KL and KLC6M5 for various curing temperatures

Curing temperature($^{\circ}\text{C}$)	KL			KLC6M5		
	k^a	C^b	R^c	k^a	C^b	R^c
90	0.013	0.017	0.9921	0.010	0.022	0.9875
100	0.026	0.014	0.9971	0.023	0.011	0.9986
110	0.061	0.007	0.9978	0.048	0.001	0.9987
130	0.216	-0.025	0.9996	0.149	-0.020	0.9996
150	0.645	0.111	0.9890	0.428	-0.074	0.9899

^a)Curing reaction rate constant(min^{-1}). ^b)Constant. ^c)Relative deviation from the perfect linearity(the value of unity).

는 실리케이트를 변성시킨 유기화제의 영향은 거의 없고, 페놀수지의 저분자량의 올리고머에 의해 주로 영향을 받음을 알 수 있었다. 페놀수지/층상실리케이트 나노복합체의 경화 거동을 FTIR로 측정하였다. 페놀수지의 반응은 2차 반응으로 판명되었으며, 실리케이트를 함유한 경우에 전환율이 상대적으로 더 낮았다. 2차반응식을 이용하여 경화반응에 영향을 미칠 수 있는 활성화에너지와 빈도인자를 구하여보았다. 활성화 에너지는 나노복합체의 활성화에너지가 순수한 KL수지보다 약간 컸지만 빈도인자는 순수한 KL수지에 비해 7배 작았다. 따라서 나노 복합체의 전환율이 낮은 이유는 실리케이트들의 입체장애로 인해 페놀수지가 경화반응을 할 경우에 KL수지내의 반응기끼리의 반응을 방해하여 완전한 3차원적 망상구조 형성을 어렵게 한다.

감 사

본 연구논문은 과학재단(KOSEF)을 통한 The Center for Advanced Functional Polymers와 2000년도 두뇌한국 21(BK21)사업에 의하여 지원되었기에 감사드리며, 페놀수지를 제공해주신 코오롱 유화(주)에 감사드립니다.

참고문헌

- Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A.: *Journal of Applied Polymer Science*, **67**, 87(1998).
- Wang, Z. and Pinnavaia, T. J.: *Chem. Mater.*, **10**, 3769(1998).
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Mater. Res.*, **8**, 1185(1993).
- Yano, K., Usuki, A. and Okada, A.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2289(1997).
- Yang, Y., Zhu, Z., Yin, J. and Wang, X. Qiz: *Polymer*, **40**, 4407(1999).
- Messersmith, P. B. and Giannelis, E. P.: *Chem. Mater.*, **6**, 1719(1994).
- Bursnide, S. D. and Giannelis, E. P.: *Chem. Mater.*, **7**, 1597(1995).
- Vaia, R. A., Vasudevan, S., Krawiec, W., Scanlon, L. G. and Giannelis, E. P.: *Adv. Mater*, **7**, 154(1995).
- Brown, J. M., Curliss, D. and Vaia, R. A.: *Chem. Mater.*, **12**, 3376(2000).
- Messersmith, P. B. and Giannelis, E. P.: *J. Polym. Sci. A; Polym. Chem.*, **33**, 1047(1995).
- Lan, T. and Pinnavaia, T. J.: *Chem. Mater.*, **6**, 2216(1994).
- Wang, Z. and Pinnavaia, T. J.: *Chem. Mater.*, **10**, 1820(1998).
- Knop, A. and Scheib, W.: "Chemistry and Application of Phenolic Resins," Springer-verlag, Berlin(1979).
- Usuki, A., Mizutani, T., Fukushima, Y., Fujimoto, M., Fukumori, K., Kojima, Y., Sato, N., Kurauchi, T. and Kamikaito, O.: U. S. Patent 4,889,885(1989).
- Lee, J. D. and Giannelis, E. P.: *Polymer preprints*, **38**, 688(1997).
- Choi, M. H., Chung, I. J. and Lee, J. D.: *Chem. Mater*(2000).
- Choi, M. H.: Ph. D thesis, KAIST, Korea(2001).
- Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Mater. Res.*, **8**, 1174(1993).
- Werstler, D. D.: *Polymer*, **27**, 750(1986).
- Maciel, G. E. and Chung, I.-S.: *Macromolecules*, **17**, 1081(1984).
- Rudin, A. and Fyfe, C. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2611(1983).
- Karas, M. and Hillenkamp, F.: *Anal. Chem.*, **60**, 2299(1988).
- Pasch, H., Rode, K., Ghahary, R. and Braun, D.: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **241**, 95(1996).
- Carotenuto, G. and Nicolas, L.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2703(1999).
- Adabbo, H. E. and Willams, R. J. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1327(1984).
- Lan, T., Kaviratna, P. D. and Pinnavaia, T. J.: *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1005(1996).
- Tyan, H. L., Liu, Y. C. and Wei, K. H.: *Polymer*, **40**, 4877(1999).