

자가치유성을 갖는 고분자개질 방수아스팔트-몬모릴로나이트 composite 제조: 1. 3-aminopropyltriethoxysilane에 의한 몬모릴로나이트(K-10)의 실란화 특성 및 XRD 분석의 기준에 따른 최적화

이은주 · 이종훈 · 박유진 · 윤용근* · 임광희†

대구대학교 화학공학과
38453 경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201
*(주)페트로산업

38460 경상북도 경산시 진량읍 공단2로 99
(2017년 4월 21일 접수, 2017년 5월 19일 수정본 접수, 2017년 5월 22일 채택)

Preparation of Self-repairing Polymer-modified Waterproofing Asphalt-montmorillonite Composite: 1. Silylation Characteristics of Montmorillonite (K-10) Using 3-aminopropyltriethoxysilane and its Optimal Condition According to a Criterion by XRD Analysis

Eun Ju Lee, Jong Hoon Lee, You Jin Park, Yong Keun Yoon* and Kwang-Hee Lim†

Department of Chemical Engineering, Daegu University, 201, Daegudae-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk, 38453, Korea

*Petro Industry Co., Ltd, 99, Gongdan2-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk, 38460, Korea

(Received 21 April 2017; Received in revised form 19 May 2017; accepted 22 May 2017)

요 약

자가치유성을 갖는 고분자개질 방수아스팔트-몬모릴로나이트(MMT) composite 제조를 위하여 양이온(Na^+)교환 처리된 K-10 (Na-MMT-K)에 대한 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) 개질의 특성을 규명하고 적정개질조건을 XRD 분석을 통하여 제시하였다. APS 개질된 Na-MMT-K (S-Na-MMT-K)에 대한 XRD 분석결과로서, Na-MMT-K는 K-10과 자연유래 또는 Ca-MMT에서 개질된 Na-MMT의 피크 특성들을 동시에 가지는 것이 확인되었다. 또한 S-Na-MMT-K도 동시에 두 개의 저면간격(d_{001}) 특성들을 가짐이 관찰되었고, 그 중에서 부(001) 피크($2\theta=3.9\sim4.2^\circ$)와 주(001) 피크($2\theta=8.838^\circ$ 근처)의 면적비(%)를 APS개질도에 대한 기준(criterion)으로 제시하였다. Na-MMT-K의 APS개질에 대한 반응 시간 APS 적정용해시간, 적정반응시간, 적정 APS농도 및 적정반응온도는 각각 20 min, 2~3시간, 7.5 w/v% 및 50°C 가 도출되었다.

Abstract – In preparation of self-repairing polymer-modified waterproofing asphalt-montmorillonite (MMT) composite, silylation-modification characteristics of cation (Na^+) exchanged K-10 (Na-MMT-K) using 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) were studied and the optimal conditions of its silylation-modification process were proposed by use of the results of XRD analysis on silylation-modified Na-MMT-K (S-Na-MMT-K) under various conditions. According to XRD results, it was confirmed that peaks of Na-MMT-K were simultaneously consistent with those of K-10 and natural or Ca-MMT modified Na-MMT. Similarly, S-Na-MMT-K was observed to have two basal spacings (d_{001}), among which the area-ratio of a secondary (001) peak ($2\theta=3.9\sim4.2^\circ$) to a primary (001) peak ($2\theta=8.838^\circ$) was suggested to be a criterion to represent a degree of APS silylation-modification. Then, the optimal conditions on APS-stirring period prior to APS-MMT reaction, APS-MMT reaction period, APS concentration and reaction temperature at the highest area-ratio were turned out to be 20 min, 2~3 hr, 7.5 w/v% and 50°C , respectively.

Key words: Montmorillonite, Silylation-modification, Optimal condition, Criterion

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khlim@daegu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

몬모릴로나이트(MMT)의 구조는 실리카 사면체 시트(silica tetrahedral sheet) 두 개와, 산소원자에 의하여 양쪽 시트로 연결된 중앙의 알루미늄 팔면체 시트(alumina octahedron sheet)로 구성된다. 이와 같은 MMT 층의 두께는 1 nm이고 서로 겹치게 쌓여서 반데르발스(van der Waals) 힘에 의해 느슨하게 고정되어 있어서 물이나 다른 극성물질들이 침투할 수 있다. MMT의 사면체와 팔면체 시트에서 일어나는 유사형태 치환(isomorphic substitution)에 의하여 생성되는 음전하를 보상하기 위하여, 교환성 양이온(e.g., Na⁺, Ca⁺⁺, Li⁺)들이 점토 미네랄의 층간(interlayer space)에 정전기적으로 고정되어 있다[1-4].

실란화 개질된 MMT의 경우에 팽윤성, 이온교환능 및 흡수성 등의 물성특성이 MMT와 개질제와의 상호작용 및 조건에 따라 다양한 변화를 보인다는 것이 보고되었다. 그 중에서도 특히 MMT와 3-aminopropyltriethoxysilane (APS)의 실란화 반응에 대한 많은 연구가 진행되어왔다[5-13]. Bertuoli 등[5]은 천연 Ca-MMT에 대한 APS개질을 수행하고, 그 결과 개질된 Ca-MMT의 저면간격(d-spacing)이 증가하여 실란이 MMT의 층간에 삽입하였음을 XRD분석을 통하여 입증하였다. 그들은 물 또는 에탄올수용액을 APS의 용매로 하여 개질된 점토의 층간에는 APS 입자의 이중층(double layer)이 존재함을 제시하였고, 개질된 MMT에 대한 실란의 층간삽입(intercalation)에는 APS의 용매에 물의 존재가 필수적이라고 제시하였다. Piscitelli 등[6]은 APS와 알킬체인(alkyl chain) 길이가 더 긴 두 종류의 아미노실란에 대하여 각각 글리세롤을 용매로 하여 Na-MMT를 개질하였는데, 실란화개질도(degree of silylation)는 아미노실란 유기성분(organic moiety)의 길이가 클수록 증가하였다. 한편 Shanmugaraj 등[7]은 Na-MMT에 대한 APS개질을 여러 가지 용매를 사용하여 각각 수행하여 각 용매에 따른 실란화반응량 및 저면간격 등을 분석하였고, 실란화반응이 MMT의 깨진 가장자리(broken edge) 또는 결정층간에 발생하는 것은 각 용매의 표면에너지에 달려있다고 제안하였다. Yi와 Kim[8]은 국내산 Ca-MMT에서 Na-MMT로 전환시킨 후에 공기건조(60 °C), 150, 350 및 550 °C에서 건조를 한 후에 XRD분석을 통하여 구한 저면간격(d_{001})은 각각 12.7, 9.91, 9.75 및 9.73 Å로서 건조온도가 증가할수록 저면간격(d_{001})은 감소하였다고 보고하였다. Reshimi와 Sugunan [9]은 MMT로서 K-10 (MMT-K)를 톨루엔을 용매로 하여 APS로 개질하고 글루타알데히드 처리를 하여 리파제 효소를 고정하였는데, XRD 분석에서 2θ값 및 저면간격(d-spacing)은 각각 8.88° 및 9.95 Å로서 개질 전과 변하지 않았고, 따라서 MMT-K의 개질은 외부표면에서만 수행되었다고 보고하였다. Husin 등[10]은 톨루엔을 용매로 하여 다양한 농도의 금속(Mo 및 V)복합체를 MMT-K에 고정하였고, 금속복합체가 고정된 MMT-K의 2θ값 및 저면간격(d-spacing)은 각각 약 8.9° 및 약 10 Å로서 개질 전과 같았고 이러한 결과는 Frias 등[11]이 보고한 Mo (molybdenum) 복합체가 고정된 MMT-K의 저면간격(d-spacing)인 9.9 Å과 거의 일치하였다고 보고하였다. Su et al.[12]은 천연 Ca-MMT를 에탄올수용액 용매에서 APS개질을 수행하고 개질된 Ca-MMT (d_{001} =20.9 Å) 및 천연 Ca-MMT에 각각 세틸트리메틸암모늄(cetyl-trimethylammonium)을 층간삽입시켰다. 그 결과로서 APS개질된 Ca-MMT 경우에는 저면간격이 고정되는 잠금효과(locking effect)를 보여준 반면에 천연 Ca-MMT

경우에는 저면간격이 37.4 Å까지 커졌다고 보고하였다. 한편 APS에 의하여 실란화 개질된 MMT와 에폭시수지로 제조된 나노복합재료[13]가 보고되었다. 그 외에 MMT가 주성분인 벤토나이트점토와 폴리우레탄의 나노복합체도 보고되었다[14]. 그럼에도 불구하고 MMT의 실란화개질에 있어서 각 공정조건의 최적공정조건 구축을 통한 개질 최적화를 이루기 위한 연구는 거의 없는 실정이다. 또한 양이온(Na⁺)교환처리된 MMT-K (Na-MMT-K)를 극성 용매에서 APS 개질한 Na-MMT-K (S-Na-MMT-K) 특성에 대한 연구도 지금까지 거의 보고되지 않았다.

본 연구에서는 아스팔트를 고분자로 개질한 방수개질아스팔트 도막의 크랙(crack) 발생 및 수분침투 후의 자가치유성(self-repair)을 제고하기 위하여, 친수성 MMT를 소수성 고분자 개질아스팔트에 분산시키는데 있어서 MMT의 분산성을 개선시키기 위하여 MMT를 실란개질제로 개질시켰는데 실란개질제로는 APS를 선정하였다. 그 이유로서는 APS 자기조립 단일층(self-assembled monolayer)의 표면 젖음(wetting)특성인 전진접촉각(advancing contact angle)이 약 43°[15]로서 친수성 범위(30° 이하)를 초과하여 소수성 고분자 개질아스팔트에 분산시키는데 있어서 MMT의 분산성을 개선하고, 한편 개질된 MMT가 소수성 범위(90° 이상)에 미달하여 아스팔트를 고분자로 개질한 방수개질아스팔트 도막의 크랙(crack) 발생 및 수분침투 후의 부피팽창에 의한 자가치유성(self-repair)을 아직 가지기 때문이다. 본 연구에서는 MMT-K를 양이온(Na⁺)교환처리한 Na-MMT-K를 에탄올수용액에 용해된 APS에 의하여 실란화개질시키는 개질공정에 있어서, 용해된 APS의 농도, Na-MMT-K의 실란화 반응시간, Na-MMT-K의 실란화 반응온도 및 Na-MMT-K의 실란화 반응 전에 용해된 APS의 교반시간 등의 주요 개질공정변수에 대한 최적화를 수행하였다. 본 논문(part 1)에서는 여러가지 개질 공정조건에서 APS-실란화 개질실험을 수행하고 APS개질된 S-Na-MMT-K에 대한 SEM (scanning electron microscopy)과 XRD (X-ray diffraction) 분석을 통하여 각 개질공정조건에서의 물리화학적 개질 특성을 분석하였다. 또한 실란화 정도를 나타내는 기준(criterion)을 XRD (X-ray diffraction) 분석을 통하여 제시하고, APS 실란화개질에 있어서 개질공정변수들의 경제적이고 기능적 적정개질조건을 도출하였다. 도출된 적정개질조건은 후속 논문(part 2)[16]에서 FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) 분석, NMR (nuclear magnetic resonance) 분석 및 TGA (thermogravimetric analysis) 등의 기기 분석을 통하여 유효성 검증이 수행되었다. 한편 또 다른 후속 논문(part 3)에서는 전술된 적정개질조건을 고려하여 개질된 S-Na-MMT-K를 충전한 고분자개질 방수아스팔트-몬모릴로나이트 복합체(composite)를 제조하고 자가치유성을 포함하는 여러 물성을 측정하고 분석하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 연구에서는 MMT-K (Sigma-Aldrich, K-10: surface area 220-270 m²/g)와 Na₂CO₃를 사용해 이온교환하여 Na-MMT-K를 제조하였다. 실란커플링제인 APS를 Sigma-Aldrich에서 공급받아 실란화 반응제로 사용하였고 APS 용매로서는 80% 에탄올을 사용하였다.

2-2. Na-MMT 제조

MMT-K와 Na_2CO_3 를 80 °C의 증류수 100 ml 당 각각 9.4 g 및 0.6 g을 투입하고 가열교반기에서 300 rpm으로 4 h 동안 교반하였다. 교반이 완료 후에 5000 rpm의 조건으로 15 min 동안 원심분리하여 Na-MMT-K 펠렛을 얻었다. 원심분리 후에 얻어진 펠렛에 남아 있는 Na_2CO_3 를 제거하기 위해 증류수로 3회 세척하고 가열건조기로 105 °C에서 24 h 동안 건조시켜서 정제된 Na-MMT-K를 제조하였다.

2-3. Na-MMT (K-10)에 대한 APS 실란화개질

APS 1, 2 및 3 g을 80% 에탄올수용액 40 ml에 각각 투입하여 2.5, 5.0 및 7.5 w/v%의 농도로 교반하여 용해시켰다. 20, 60 또는 100 min 동안 교반 후에 각각의 농도의 APS 교반액에 벤토나이트의 주성분인 Na-MMT-K를 2 g (5.0 w/v%)을 투입하였다. 투입 후에 50 또는 80 °C에서 1, 2 또는 5 h 동안 실란화 반응을 시켰다. 이와 같이 Na-MMT-K에 대한 개질공정변수로서 APS와 Na-MMT-K의 개질반응시간, APS의 투입농도, 개질반응 전의 APS 용해시간 및 개질반응온도로 구분하여 각 개질실험을 수행하였다. Na-MMT-K에 대한 개질반응시간별, APS 농도별 및 APS 용해시간별 개질실험은 각각 Table 1-3의 조건으로 수행하였다. 또한 반응온도(50 및

80 °C)에 따른 개질정도를 비교하기 위해 개질반응시간(5 h), APS 농도(5.0 및 7.5 w/v%)과 개질반응 전 용해시간(60 min)의 조건 및 개질반응시간(1 h), APS 농도(5.0 w/v%)과 개질반응 전 용해시간(100 min)의 조건으로 개질실험을 80 °C에서 Table 4와 같이 수행하였다. Table 1-4에서의 실험명칭(experiment identification)은 APS와 Na-MMT-K의 개질반응온도(°C), APS를 지칭하는 “A”, APS 투입농도(w/v%), APS와 Na-MMT-K의 개질반응시간(h), 개질반응전 APS 교반시간(min)의 차례로 구성된다. 반응 후 시료들은 원심분리 후 분리된 용매는 버리고 미반응된 APS를 제거하기 위해 에탄올로 3회 세척하고 가열건조기에 105 °C에서 24 h 동안 건조시켰다.

2-4. 물리 및 화학적 특성분석

MMT-K 및 Na-MMT-K에 대한 양이온교환능(CEC)를 1 N 암모니움 침출법으로 측정하고 상호 비교하였다. 또한 MMT-K 및 Na-MMT-K에 대한 각각의 평균입도를 입도분석기(Beckman Coulter, LS 13 320)로 분석하고, 각각의 부피팽창율을 측정하고 상호 비교하였다. Na-MMT-K와 S-Na-MMT-K를 각각 SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi, Su8220) 분석을 통하여 형태학적 분석을 수행하였다. 여러 실험조건(Table 1-4) 하에서 X-Ray Diffractometer

Table 1. Experimental condition of APS-MMT reaction period for Na-MMT-K modification process

Experiment identification	APS-stirring period prior to APS-MMT reaction (min)	APS concentration (w/v%)	APS-MMT reaction period at 50 °C (h)	Na-MMT-K concentration (w/v%)
50-A-5.0-1-60	60	5.0	1.0	5.0
50-A-5.0-2-60			2.0	
50-A-5.0-5-60			5.0	

*Each experimental identification is composed of reaction temperature (°C), symbol of APS, APS concentration (w/v%), reaction period (h), stirring period (min) in order

Table 2. Experimental condition of APS concentration for Na-MMT-K modification process

Experiment identification	APS-stirring period prior to APS-MMT reaction (min)	APS concentration (w/v%)	APS-MMT reaction period at 50 °C (h)	Na-MMT-K concentration (w/v%)
50-A-2.5-5-60	60	2.5	5.0	5.0
50-A-5.0-5-60		5.0		
50-A-7.5-5-60		7.5		

*Each experimental identification is composed of reaction temperature (°C), symbol of APS, APS concentration (w/v%), reaction period (h), stirring period (min) in order

Table 3. Experimental condition of APS stirring period for Na-MMT-K modification process

Experiment identification	APS-stirring period prior to APS-MMT reaction (min)	APS concentration (w/v%)	APS-MMT reaction period at 50 °C (h)	Na-MMT-K concentration (w/v%)
50-A-5.0-1-20	20	5.0	1.0	5.0
50-A-5.0-1-60	60			
50-A-5.0-1-100	100			

*Each experimental identification is composed of reaction temperature (°C), symbol of APS, APS concentration (w/v%), reaction period (h), stirring period (min) in order

Table 4. Experimental condition of APS-MMT reaction temperature for Na-MMT-K modification process

Experiment identification	APS-stirring period prior to APS-MMT reaction (min)	APS concentration (w/v%)	APS-MMT reaction period at 50 °C (h)	Na-MMT-K concentration (w/v%)
50 ¹ /80-A-5.0-5-60	60	5.0	5.0	5.0
50 ² /80-A-7.5-5-60	60	7.5	5.0	
50 ³ /80-A-5.0-1-100	100	5.0	1.0	

*Each experimental identification is composed of reaction temperature (°C), symbol of APS, APS concentration (w/v%), reaction period (h), stirring period (min) in order

*Superscript 1, 2 and 3 indicate Table 1, 2 and 3, respectively

(XRD) 분석(Rigaku/D Max-2500)을 40 KV 및 200 mA의 조건에서 Cu-K α 선(파장 1.54059Å)으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 양이온교환능(CEC), 부피팽창율, 평균입도 및 SEM 분석

MMT-K 및 Na-MMT-K의 양이온교환능(CEC)은 각각 84 및 103.4 meq/100 g이었다. 한편 MMT-K 및 Na-MMT-K의 부피 팽창율은 각각 104.5 및 472.2%이었다. MMT-K 및 Na-MMT-K의 평균입도는 각각 26.44 μ m 및 18.64 μ m이었다. 또한 Na-MMT-K과 여러 실험조건(50-A-5.0-5-60, 50-A-7.5-5-60 및 50-A-5.0-1-100)에서 실란화된 S-Na-MMT-K들의 SEM 이미지는 Fig. 1a-d와 같이 마이크로 크기의 부정형 형태가 나타났고, Na-MMT-K보다 S-Na-MMT-K가 더 응집된 형태를 보였고 개질된 MMT 표면에 도입된 APS로 인하여 더 밝은 색으로 보였다.

3-2. XRD 스펙트럼 분석

MMT의 물리적 특성 중에서 대표적 특성은 virgin-MMT와 개질된 MMT의 저면간격(basal spacing, d_{001})과 결정층간 간격(Interlayer spacing height)의 차이이다. 일반적으로 유기기능성 알콕시실란(organo-functional alkoxysilane)에 의하여 개질된 MMT는 virgin-MMT보다 저면간격이 크게 나타나는데 주로 표면이나 가장자리(edge)에 그래프팅되는 유기기능성알콕시실란보다 MMT 결정층간에 대한 삽입(intercalation) 유기기능성 알콕시실란에 기인한다[5,17]. 한편 Ca-MMT를 이온교환에 의하여 Na-MMT로 전환시키고

60 °C의 공기건조 또는 고온 건조시켰는데, 저면간격의 값은 12.7 Å (공기건조), 9.91 Å (150 °C 건조), 9.75 Å (350 °C 건조) 및 9.73 Å (550 °C 건조)로서 건조온도가 높을수록 감소하였다고 보고되었다[8].

XRD 스펙트럼 분석을 통하여 각 실험조건(Table 1-4)에 따른 Na-MMT-K와 개질된 S-Na-MMT-K의 물리적 특성변화를 각각 관찰하였다. 관찰된 XRD 스펙트럼은 Fig. 2와 같다. Na-MMT-K의 주 피크의 2 θ 값은 Fig. 2에서와 같이 8.838°가 되어서 Bragg's law에 의하여 저면간격은 10.0 Å으로 산출되었다. 이러한 저면간격의 특성값은 MMT-K를 제조하기 위한 MMT의 소성에 의해 형성된다[18]. 그러나 MMT-K에 대한 양이온(Na^+)교환처리에 의하여 생성된 Na-MMT-K의 부 피크의 2 θ 값은 6.96°로서 Bragg's law에 의하여 저면간격은 12.7 Å으로 산출되었다. 이 부 피크의 특성 값들은 기존 자연유래 Na-MMT의 보고된 2 θ 및 저면간격의 각각 값인 7.3°와 12.1 Å [5,17]과 유사하였고, Zhang 등[19]이 보고한 Ca-벤토나이트를 Na-개질한 결과 2 θ 값이 5.69°에서 증가한 값(i.e., 7.09°)과 거의 일치하였다.

한편 기존연구의 MMT-K XRD 분석결과에서 2 θ 값이 8.9°에서 날카로운 피크를 보여서 높은 결정도를 보였으며 저면간격(d_{001})이 9.9-10.0 Å으로 유지되었고, MMT-K에 대한 톨루엔 용매에서 금속 복합체가 결정층간에 고정화 후에도 주 피크가 비슷한 양상을 보이고 MMT-K의 결정구조가 유지되었다고 보고되었다[10,11]. 또한 Reshimi and Sugunan [9]은 MMT-K를 톨루엔에 용해시킨 APS로 개질시키고, 개질시킨 기재(APS개질 MMT-K)를 glutaraldehyde와 반응시킨 후에 리파제(lipase)를 고정시켰다. 그들은 MMT-K, APS

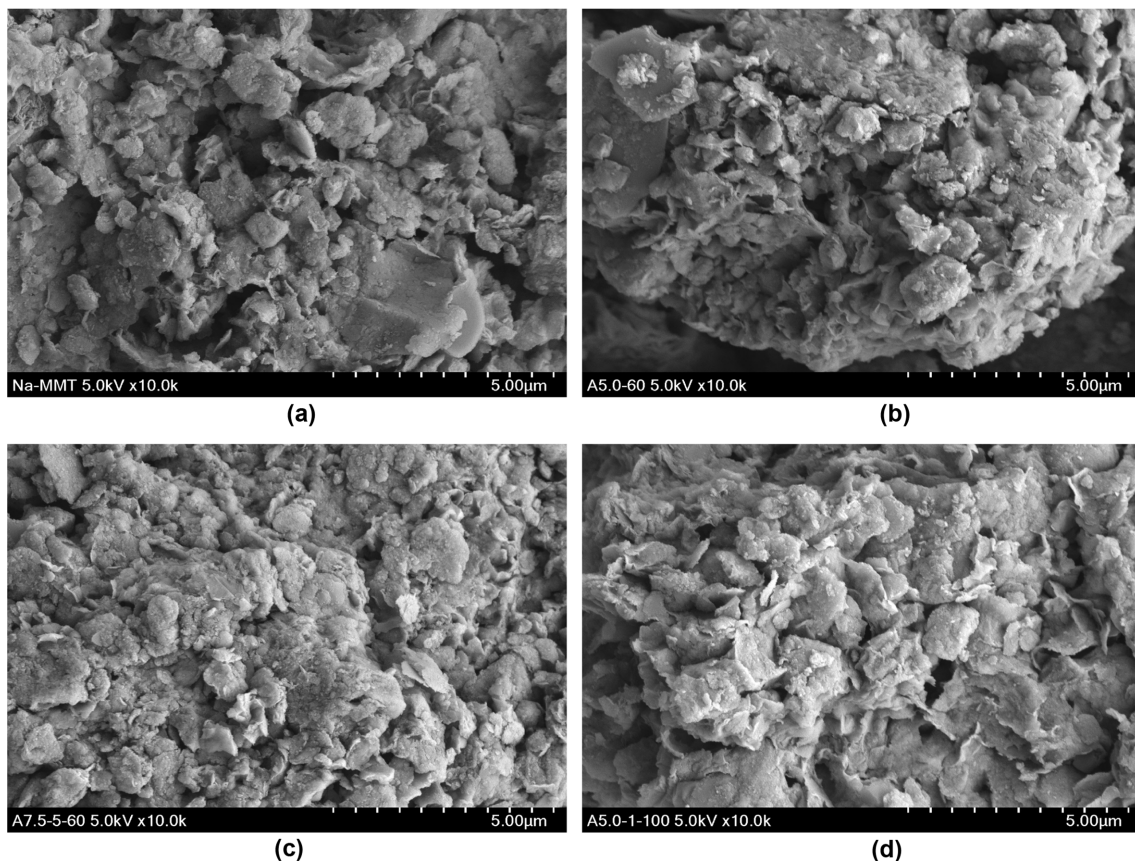


Fig. 1. SEM image of Na-MMT-K(a) and S-Na-MMT-K(50-A-5.0-5-60(b); 50-A-7.5-5-60(c); 50-A-5.0-1-100(d)).

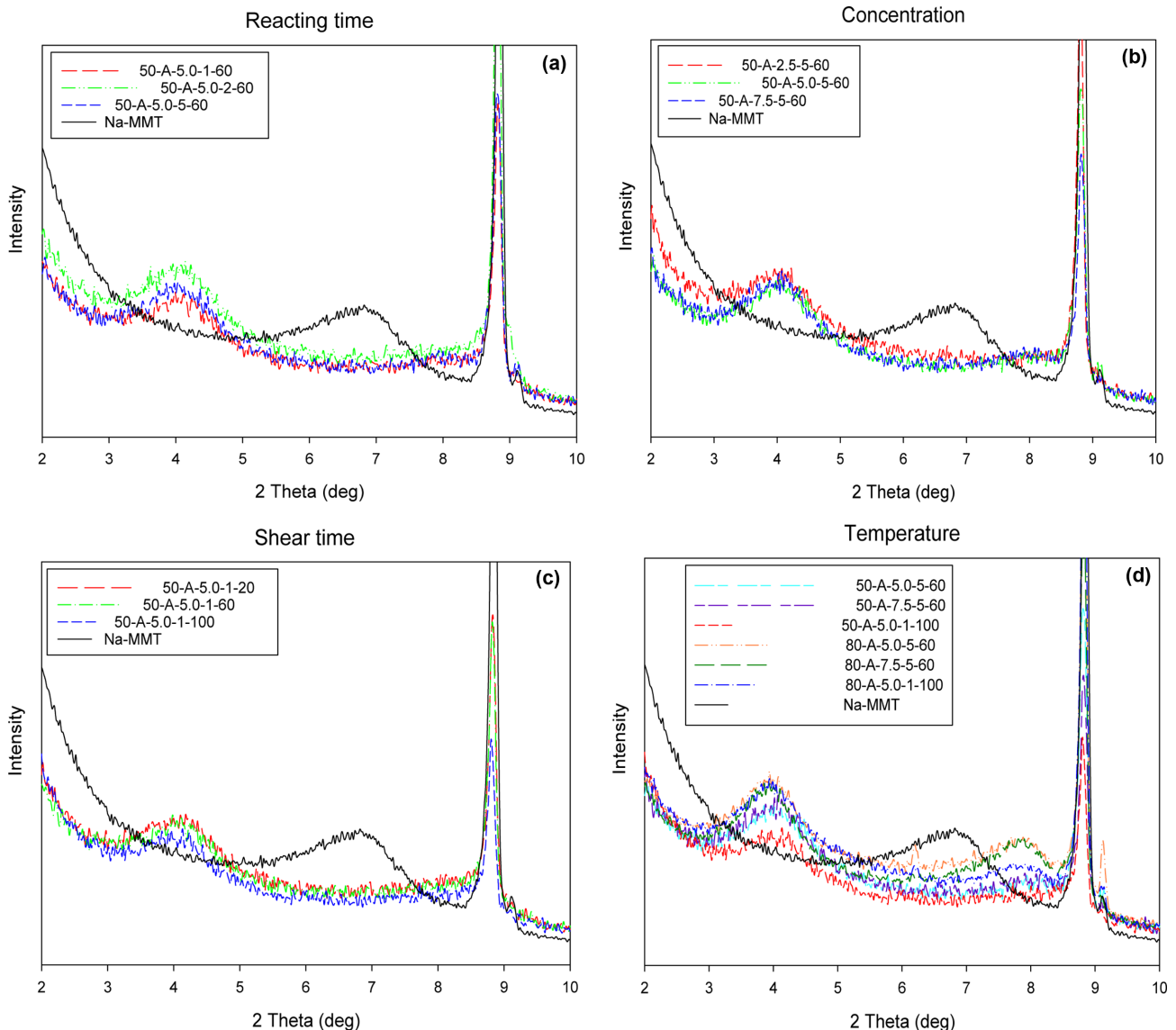


Fig. 2. XRD spectra of Na-MMT-K and S-Na-MMT-K of various experimental conditions from Tables 1(a), 2(b), 3(c) and 4(d).

개질 MMT-K, glutaraldehyde와 반응시킨 APS개질 MMT-K 및 효소 고정 MMT-K들의 XRD 분석에서 2 θ 값이 8.9°에서 날카로운 피크를 보이고 피크강도는 개질 및 고정화가 진행될수록 감소하였고 저면간격(d_{001})은 거의 동일한 9.94~9.97 Å으로 관찰하였고, 이러한 저면간격이 불변하여 APS개질이 MMT-K의 층간삽입이 아니라 MMT-K의 외부표면 또는 가장자리(edge)에서 수소결합 등에 의하여 발생하였다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 Na-MMT-K의 주 피크 및 부 피크의 특성(2 θ 및 저면간격)은 각각 기존연구에서 MMT-K(또는 MMT-K를 톨루엔에 용해시킨 APS로 개질한 결과) 및 자연유래 Na-MMT(또는 Ca-벤토나이트를 Na-개질한 결과)와 거의 일치함으로써, 본 연구에서 Na-MMT-K는 MMT-K와 자연유래 또는 Ca-MMT에서 개질된 Na-MMT의 특성을 동시에 가지는 것이 확인되었다.

APS개질된 자연유래 MMT 피크의 2 θ 값은 virgin-MMT 피크의 2 θ 값보다 왼쪽으로 움직여서 작아짐에 따라서 저면간격(d_{001})이 증가함을 보인다[5]. 한편 본 연구의 S-Na-MMT-K의 XRD 스펙트럼(Fig. 2)에서는 Table 1-4에서의 실험조건에서 APS를 이용한 개질

반응이 수행되었음에도 불구하고 주 피크의 2 θ 값은 Reshimi and Sugunan [9], Husinn 등[10] 및 Farias 등[11]의 경우와 같이 MMT-K 또는 톨루엔 용매에서 개질된 MMT-K의 경우와 비슷하게 유지되었다[주 피크의 2 θ 값이 Na-MMT-K의 2 θ 값인 8.838°보다 약간 작아져서(i.e., 8.801~8.822°) 저면간격(d_{001})이 약간 커지기는 하였다]. 또한 본 연구의 XRD 스펙트럼(Fig. 2)에서 Table 1부터 4에서의 실험조건에서 APS를 이용한 개질반응이 수행된 후에 2 θ 값이 8.838° 근처에서의 주 피크의 강도(intensity)가 Fig. 2에서와 같이 Na-MMT-K의 경우보다 감소하였는데 그 정도는 높은 APS 농도, 긴 개질반응시간, 긴 용해시간 또는 높은 개질반응온도에서 더 큰 경향이 있었다. 그와 동시에 Bertuoli 등[5]의 연구와 마찬가지로 본 연구에서 APS개질된 Na-MMT 부 피크의 2 θ 값은 Na-MMT-K 부 피크의 2 θ 값(i.e., 6.960°)보다 왼쪽으로 움직여서 4.08° 근처로 작아짐에 따라서 저면간격이 증가하였다. 그 결과로서, 본 연구에서 APS개질된 S-Na-MMT-K에 두 개의 다른 저면간격(d_{001}), 즉 2 θ 값이 8.84° 근처에서의 주 피크의 강도(intensity)가 감소하는 저면간격(i.e., 10.0 Å)과, 2 θ 값이 4.08° 근처에서 생성된 저면간격(i.e., 21.6~

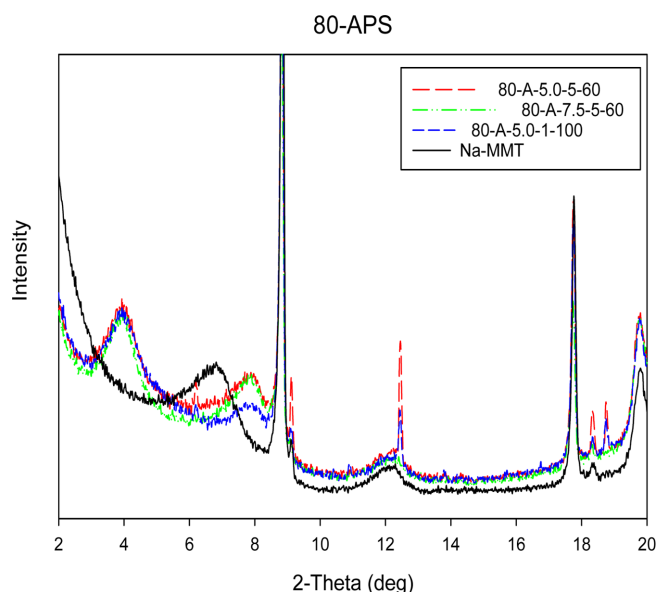


Fig. 3. XRD spectra ($2^\circ < 2\theta < 20^\circ$) of Na-MMT-K and S-Na-MMT-K of various experimental conditions from Table 4.

21.8 Å(반응온도 50 °C 경우)) 또는 3.94° 근처에서 생성된 저면간격(i.e., 22.4~22.5 Å(반응온도 80 °C 경우))이 존재하였다. 이와 같이 두 개의 저면간격을 가지는 APS개질 S-Na-MMT-K의 특성을, Fig. 3과 같이 80 °C에서 APS개질된 S-Na-MMT-K에 대한 2~20 °C의 2θ 범위에서 수행된 XRD분석을 통하여 다음과 같이 입증하였다. 2θ값이 8.82°인 경우의 (002) reflection은 Bragg's law와 일치하게 17.74°에서 존재하였고, 2θ값이 3.94°인 경우의 (002) 및 (003) reflection은 마찬가지로 Bragg's law와 일치하게 각각 7.88° 및 12.46°에서 존재하였다. 따라서 본 연구에서 APS 개질된 S-Na-MMT-K는 두 개의 다른 저면간격을 가지게 된다. 두 개의 다른 저면간격(d_{001})을 가지는 이유로서는 1)본 연구에서는 MMT-K를 APS개질하기 위하여 APS 용매로서 톨루엔이 아닌 80% 에탄올 수용액을 사용하여서 MMT-K의 결정층간에 극성용매침투가 자유로우며, 2)본 연구에서의 APS개질시간이 1~5 h로서 기존 연구의 24 h 정도의 APS개질시간에 비하여 짧은 APS개질시간으로 인하여 결정구조 전체가 아니라 부분적으로 저면간격이 커질 수 있는 점과 3)결정층의 인력을 약화시키는 APS의 결정층간 삽입(intercalation) 또는 그래프팅[5]에도 불구하고

고 본 연구에서 사용된 MMT-K의 소성에 의한 자연유래 MMT보다 높은 결정도에 따른 결정층간의 높은 수소결합 밀도 및 인력(Van der Waal's force) 등에 기인한다고 사료된다. 또한 본 연구의 APS개질된 S-Na-MMT-K에서, 2θ값이 8.84° 근처에서 저면간격 10.0 Å를 가지는 결정층에서는 Na-MMT-K의 외부표면에서 APS개질이 되었고, 2θ값이 4.08°(반응온도 50 °C) 또는 3.94°(반응온도 80 °C) 근처에서 각각 저면간격 21.6~21.8 Å(반응온도 50 °C) 또는 22.4~22.5 Å(반응온도 80 °C)을 가지는 결정층에서는 외부표면 또는 가장자리(edge) 뿐만 아니라 APS가 층간삽입되어 APS개질이 되었다고 해석된다.

그 외에 Fig. 2에서 특이한 점은 50 °C와 80 °C의 반응온도에서 각 실험조건에 따른 XRD 스펙트럼 비교(Fig. 2(d))에서 반응온도가 50 °C 경우와 다르게 80 °C에서 XRD 스펙트럼은 1)부 피크의 2θ값이 반응온도가 50 °C 경우의 4.1°에서 80 °C에서는 3.9°로 작아졌으며, 저면간격이 반응온도가 50 °C 경우의 약 21.6 Å에서 80 °C에서는 22.4 Å로 커졌고, 2)부 피크의 d_{001} ($2\theta=3.94^\circ$, 22.4 Å)에 대한 (002)reflection의 2θ값이 7.9°에서 크게 나타났다는 점이다.

Na-MMT-K와 S-Na-MMT-K의, 각각의 XRD 스펙트럼(Fig. 2)에 따른 주/부 (001)피크의 2θ값들, 주/부 (001)피크의 d-spacing(d_{001})들 및 부 (001)피크($2\theta=3.9\sim4.2^\circ$)와 주 (001)피크($2\theta=8.84^\circ$ 근처)의 면적비(%)를 Table 5와 같이 나타내었다. 결정층간높이(interlayer spacing height)는 저면간격에서 결정층 두께(9.6 Å)를 빼서 계산할 수 있다[20]. Table 5로부터 APS개질 후에 결정층간높이(interlayer spacing height)는 11.0~12.9 Å로 계산되어진다. 한편 에탄올수용액에서 APS는 쉽게 가수분해되어서 원래배열과 달라지며 아미노프로필기의 높이는 약 4 Å이 되어서 MMT의 결정층간높이가 8.1 및 4.9 Å일 때에 APS가 각각의 결정층간에 삽입하여 그래프팅할 때에 배열은 parallel-bilayer 및 parallel-monolayer이라고 보고되었다[17, 20]. 또한 최근에 용매의 종류별 실험을 통해 증류수와 50% 및 80% 에탄올수용액에서 APS개질된 MMT 결정층간에 삽입(intercalation)되어 그래프팅된 APS가 이중층(double layer)으로 배열되었다고 제시되었다[5,17]. 따라서 Na-MMT-K의 APS개질에 의해 생성된 부 피크의 층간높이에는 80% 에탄올수용액에 용해된 APS가 MMT의 결정층간에 삽입(intercalation) 전 또는 후에 가수분해 및 축합한 입자들의 이중층(bilayer)이 존재한다고 추론된다.

본 연구에서 주 피크($2\theta=8.838^\circ$ 근처)의 저면간격을 갖는 결정층

Table 5. Characteristics of Na-MMT-K and S-Na-MMT-K according to XRD analysis

Condition	Experimental I. D.	2-Theta (°)	d_{001} (Å)	Area (%)
Control	Na-MMT-K	6.960/8.841	12.7/10.0	N/A
Reaction period	50-A-5.0-1-60	4.120/8.821	21.4/10.0	36.5/100
	50-A-5.0-2-60	4.218/8.819	20.9/10.0	97.8/100
	50-A-5.0-5-60	4.041/8.819	21.8/10.0	43.8/100
APS concentration	50-A-2.5-5-60	4.078/8.801	21.6/10.0	43.3/100
	50-A-5.0-5-60	4.041/8.819	21.8/10.0	43.8/100
	50-A-7.5-5-60	4.082/8.821	21.6/10.0	83.3/100
Stirring period before reaction	50-A-5.0-1-20	4.278/8.822	20.6/10.0	21.3/100
	50-A-5.0-1-60	4.120/8.821	21.4/10.0	36.5/100
	50-A-5.0-1-100	4.138/8.802	21.3/10.0	46.4/100
Reaction temperature	80-A-5.0-5-60	3.940/8.822	22.4/10.0	40.2/100
	80-A-7.5-5-60	3.921/8.820	22.5/10.0	62.8/100
	80-A-5.0-1-100	3.941/8.822	22.4/10.0	83.8/100

에서는 주로 Na-MMT-K의 외부표면에서 APS개질이 되었고, Reshimi and Sugunan [9], Husinn 등[10] 및 Farias 등[11]의 경우와 같이 Fig. 2에서 주 피크의 강도(intensity)는 개질정도(degree of modification)가 커짐에 따라서 감소하였다. 그럼에도 불구하고, APS개질에 의한 저면간격 증가에 기인하여 발생한 부 피크($2\theta=3.9\sim4.2^\circ$)의 강도(intensity)는 이미 개질정도(degree of modification)가 고려된 결과로서 그 피크 강도가 APS개질정도를 나타낸다. 또한 본 연구에서 주 피크($2\theta=8.84^\circ$ 근처) 강도의 감소는 부 피크($2\theta=3.9\sim4.2^\circ$)로의 전환 및 생성에도 기인한다. 따라서 전체 Na-MMT-K의 APS개질정도를 나타내는 객관적 기준(criterion)으로서 Table 5의 부 피크($2\theta=3.9\sim4.2^\circ$)와 주 피크($2\theta=8.84^\circ$ 근처)의 면적비(%)가 제안되었다. 두 개 피크의 면적비를 APS개질도로 가정하였을 때에, 반응시간과 APS 농도가 각각 2 h와 7.5%에서 가장 큰 APS개질도를 보였으나, 상대적으로 반응온도가 커질 때에 개질도는 크게 증가하지 않았다. 한편 반응온도가 섭씨 50°C 인 50-A-5.0-5-60과 반응온도가 80°C 인 80-A-5.0-5-60의 APS개질도는 거의 변화가 없었다. 한편 반응온도가 섭씨 80°C 인 80-A-7.5-5-60의 APS개질도는 반응온도가 50°C 인 50-A-7.5-5-60의 APS개질도보다 오히려 약간 감소하였다. 따라서 반응전 APS 적정용해시간, 적정반응시간, 적정 APS농도 및 적정반응온도는 각각 20 min, 2~3 h, 7.5 w/v% 및 50°C 가 도출되었다.

4. 결 론

자가치유성을 갖는 고분자개질 빙수아스팔트-몬모릴로나이트 composite 제조를 위한 Na-MMT-K에 대한 APS 개질의 적정개질조건을 구축하고자 하였다. 여러 가지 개질조건에 따라서 APS 개질된 S-Na-MMT-K에 대한 XRD 분석결과로서, Na-MMT-K의 주 피크 및 부 피크의 특성(2θ 및 저면간격)은 Na-MMT-K는 MMT-K와 자연유래 또는 Ca-MMT에서 개질된 Na-MMT의 특성을 동시에 가지는 것이 확인되었다. 또한 APS 개질된 S-Na-MMT-K도 두 개의 다른 저면간격을 가지게 되는데, APS개질된 S-Na-MMT-K에서, 2θ 값이 8.84° 근처에서 저면간격 10.0 \AA 을 가지는 결정층에서는 Na-MMT-K의 외부표면에서 APS개질이 되었고, 2θ 값이 4.08° (반응온도 50°C) 또는 3.94° (반응온도 80°C) 근처에서 각각 저면간격 $21.6\sim21.8\text{ \AA}$ (반응온도 50°C) 또는 $22.4\sim22.5\text{ \AA}$ (반응온도 80°C)을 가지는 결정층에서는 외부표면 또는 가장자리(edge) 뿐만 아니라 APS가 층간삽입되어 APS개질이 되었다. 부 피크($2\theta=3.9\sim4.2^\circ$)와 주 피크($2\theta=8.84^\circ$ 근처)의 면적비(%)를 APS개질도를 나타내는 기준(criterion)으로 제시하였을 때에, 반응전 APS 적정용해시간, 적정반응시간, 적정 APS농도 및 적정반응온도는 각각 20 min, 2~3 시간, 7.5% 및 50°C 가 도출되었다.

감 사

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2017년도 산학협력 기술개발사업(C0467771)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

- Alexandre, M. and Dubois, P., "Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials," *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1-63(2000).
- Paul, D. R. and Robeson, L. M., "Polymer Nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, **49**, 3187-3204(2008).
- Pavlidou, S. and Papaspyrides, C. D., "A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites," *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198(2008).
- Ray, S. S. and Okamoto, M., "Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing," *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641(2003).
- Bertuoli, P. T., Piazza, D., Scienza, L. C. and Zattera, A. J., "Preparation and Characterization of Montmorillonite Modified with 3-aminopropyltriethoxysilane," *Applied Clay Science*, **87**, 46-51(2014).
- Piscitelli, F., Posocco, P., Toth, R., Fermeglia, M., Priol, S., Mensitieri, G. and Lavorgna, M., "Sodium Montmorillonite Silylation: Unexpected Effect of the Aminosilane Chain Length," *Journal of Colloid and Interface Science*, **351**, 108-115(2010).
- Shanmugaraj, A., Rhee, K. Y. and Ryu, S. H., "Influence of Dispersing Medium on Grafting of Aminopropyltriethoxysilane in Swelling Clay Materials," *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**, 854-859(2006).
- Yi, J. and Kim, S. J., "Comparison of Properties of Natural Camontmorillonite and its Al-pillared Montmorillonites," *J. Miner. Soc. Korea*, **15**, 273-282(2002).
- Reshimi, R. and Sugunan, S., "Superior Activities of Lipase Immobilized On Pure and Hydrophobic Clay Supports: Characterization and Catalytic Activity Studies," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **97**, 36-44(2013).
- Husin, N. F. D. C., Harun, F. W., Jumal, J. and Othman, S. S., "Preparation and Physicochemical Properties of Metal Complexes Immobilized on Montmorillonite K10(MMT K10)," *Journal of Industrial Engineering Research*, **1**(5), 8-13(2015).
- Frias, M., Martinelli, M. and Rolim, G. K., "Immobilized Molybdenum Acetylacetonate Complex on Montmorillonite K-10 as Catalyst for Epoxidation of Vegetable Oils," *Applied Catalysis A: General*, **403**, 119-127(2011).
- Su, L., Tao, Q., He, H., Zhu, J. and Yuan, P., "Locking Effect: a Novel Insight in the Silylation of Montmorillonite Surfaces," *Materials Chemistry and Physics*, **136**, 292-295(2012).
- Yoo, T., Cho, C., Cho, U., Lee, J. R. and Kim, S., "Preparation and Characterization of Epoxy Nanocomposites Incorporated with Aminosilanized Montmorillonite," *Biomaterials Research*, **15**(2), 60-65(2011).
- Fiayyaz, M., Zia, K. M., Zuber, M., Jamil, T., Khosa, M. K. and Jamal, M. A., "Synthesis and Characterization of Polyurethane/bentonite Nanoclay Based Nanocomposites Using Toluene Diisocyanate," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(4), 644-649(2014).
- Zeng, X., Xu, G., Gao, Y. and An, Y., "Surface Wettability of (3-aminopropyl)triethoxysilane Self-assembled Monolayers," *J. Phys. Chem. B.*, **115**(3), 450-454(2011).
- Lee, E. J., Lee, J. H. and Lim, K.-H., "Preparation of Self-repairing Polymer-modified Waterproofing Asphalt-montmorillonite Composite: 2. Validation of Optimized Silylation of Montmorillonite (K-10) Using 3-aminopropyltriethoxysilane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(3), 409-418(2017).
- He H., Duchet, J., Galy, J. and Gerard, J. F., "Grafting of Swelling Clay Materials with 3-aminopropyltriethoxysilane," *Journal of Col-*

- loid and Interface Science*, **288**, 171-176(2005).
18. Uddin, F., "Clays, Nanoclays and Montmorillonite Minerals," *Metallurgical and Materials Transactions A*, **39A**, 2804-2814 (2008).
19. Zhang, Y., Jiang, T., Chen, L. and Li, G., "Study on Sodium Modification of Inferior Ca-based Bentonite by Suspension Method," *ISRN Materials Science*, Volume 2011, Article ID 953132, 6 pages, doi:10.5402/2011/953132(2011).
20. Shen, W., He, H., Zhu, J., Yuan, P. and Frost, R. L., "Grafting of Montmorillonite with Different Functional Silanes via two Different Reaction Systems," *Journal of Colloid and Interface Science*, **313**(1), 268-273(2007).