

## 자가치유성을 갖는 고분자개질 방수아스팔트-몬모릴로나이트 composite 제조: 2. 3-aminopropyltriethoxysilane에 의한 몬모릴로나이트(K-10)의 실란화 최적화 검증

이은주 · 이종훈 · 임광희<sup>†</sup>

대구대학교 화학공학과  
38453 경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201  
(2017년 4월 21일 접수, 2017년 5월 19일 수정본 접수, 2017년 5월 22일 채택)

### Preparation of Self-repairing Polymer-modified Waterproofing Asphalt-montmorillonite Composite: 2. Validation of Optimized Silylation of Montmorillonite (K-10) Using 3-aminopropyltriethoxysilane

Eun Ju Lee, Jong Hoon Lee and Kwang-Hee Lim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Daegu University, 201, Daegudae-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk, 38453, 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( $\text{Na}^+$ )교환 처리된 K-10 (Na-MMT-K)에 대한 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) 개질의 특성을 규명하고 적정개질조건을 FTIR, XRD, NMR 및 TGA 등의 분석을 통하여 제시되었다. APS 개질된 Na-MMT-K (S-Na-MMT-K)에 대한 FTIR 분석에서 실란화 반응과 관련된 실록산 결합( $\text{Si-O}$ ), 아민기,  $-\text{CH}_2-$  및  $-\text{OH}$  기의 피크의 세기를 비교하였다. 그 결과로서 적정 반응시간, 적정교반시간, 적정농도 및 적정반응온도는 각각 2~3 h, 20 min, 7.5 w/v% 및 50 °C가 도출되었다. 또한 TGA 결과로부터 도출된 적정개질조건도 FTIR 분석에서 도출한 적정개질조건과 거의 일치하였다. 이 도출된 적정개질조건들은 Lee 등의 XRD 분석에서 제시된 기준(criterion)에 의해 도출된 적정반응시간, 적정교반시간, 적정 APS농도 및 적정반응온도와 거의 일치하였다. 따라서 XRD 분석에서 제시된 기준(criterion)이 검증되었다.

**Abstract** – In preparation of self-repairing polymer-modified waterproofing asphalt-montmorillonite (MMT) composite, silylation-modification characteristics of cation ( $\text{Na}^+$ ) 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 instrumental analysis, including FTIR, XRD, NMR and TGA, on silylation-modified Na-MMT-K (S-Na-MMT-K) under various conditions. According to FTIR analysis on S-Na-MMT-K, its peak-strengths of  $\text{Si-O}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2-$  and  $-\text{OH}$ , correlated with APS silylation-modification reaction, were compared each other. As a result, its optimal conditions including APS-MMT reacting period, APS-stirring period prior to APS-MMT reaction, APS concentration and reaction temperature were turned out to be 2~3 h, 20 min, 7.5 w/v% and 50 °C, respectively. In addition, the optimal conditions induced from the results of TGA were also nearly consistent to those according to the results of FTIR analyses. These optimal conditions were turned out to be almost consistent to those drawn according to a criterion from XRD results suggested previously by Lee et al., by which the criterion was validated.

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

#### 1. 서 론

아스팔트를 고분자로 개질한 방수개질아스팔트 도막의 크랙(crack) 발생 및 수분침투 후의 부피팽창에 의한 자가치유성(self-

repair)을 제고하기 위하여 고분자 개질아스팔트에 MMT를 분산시키는 데 다음과 같은 문제점이 있다. 자연상태의 점토무기질은 친수성이어서 소수성 고분자에 첨가되었을 때에 분산이 어렵다[1]. 고분자 매트릭스 내에서 MMT의 완전한 분산을 시키려면 점토무기질이 유기적으로 개질되어 층간간격(interlayer spacing)이 커져야 한다. 4차 암모늄염(quaternary ammonium salt)은 MMT 구조에 존재하는 금속 이온의 양이온교환에 사용되어, 점토 무기질이 소수성을 가지게 하고 층간간격을 크게 한다[2-4]. HDTMA (hexadecyltrimethyl ammonium)

<sup>†</sup>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.

또는 bis-2-hydroxyethyl기를 갖는 4차 암모늄염(quaternary ammonium salt)과 같은 양이온교환 폴리머로 MMT의 층간의 양이온과 치환시켜서 유기화 개질MMT가 제조되고 응용되었다[5-7]. 이렇게 개질된 MMT는 내열성능, 가스투과성 감소 등과 같은 물성들이 상당히 향상되었다고 보고되고 있다[8]. 그러나 고온에서는 4차 암모늄염(quaternary ammonium salt)이 분해되기 때문에 유기화점도의 열적안정성이 점토 무기질/고분자 나노복합체의 처리공정에서 큰 제한조건이 된다[9-11]. 또한 약한 정전기적 상호작용으로 인한 친수성 층간표면과 소수성 유기물질 사이에 계면 때문에 나노복합재료의 기계적 물성에 부정적인 영향을 미친다[8].

이러한 점들을 개선하고 기능화된 MMT를 얻기 위해 층간표면에 그래프트 반응시키는 방법으로서, 유기실란을 활용하여 MMT를 실란화 개질시킬 수 있다[12,13]. 그러므로 MMT를 유기실란으로 그래프트 반응하는 것은 연구자들의 관심을 모으고 있다[12,14-20]. 이러한 그래프트반응은 개질재의 입자가 MMT 무기질층에 화학적으로 결합하여 복합체에 새로운 기능을 부여한다. 양이온교환은 가역공정이나, 그래프트반응은 MMT 무기질표면과 유기실란 개질재 입자 사이에 공유결합특성을 가진 화학결합이 발생하는 비가역공정이다[21]. 이러한 MMT 무기질과 유기실란의 공유결합은 실란화된 물질의 유기성질을 변화시키지 않고 주변 용매에 의해 해리되지 않는다는 장점이 있다. 또한 유기실란을 사용해 도입된 관능기는 MMT의 흡수성에 대한 선택도를 매우 다양하게 개선한다[22-24]. 유기실란 개질재가 MMT에 작용하는 3가지 반응경로로서 MMT의 층간(interlayer), 외부표면(external surface), 가장자리(edge) 및 깨진 가장자리(broken edge)를 들 수 있다[18]. 한편 MMT에 대한 층간 삽입은 삽입되는 분자의 종류, 길이에 의해 제한된다[25].

He 등[12]은 자연 MMT과 합성 플루오로헥토라이트(fluorohectorite)를 에탄올수용액에서 APS개질하였는데, 결정층간(gallery space)에 도입된 APS는 각각 축합반응(condensation)을 통하여 bidentate (T2)와 tridentate (T3) 분자 분위기가 되는 parallel-bilayer 배열과 monodentate (T1)인 parallel-monolayer 배열을 가지는 것을 제시하였다. 따라서 실란화반응과 개질 MMT 층간의 미세구조는 점토물질 본질에 달려있음을 입증하였다. Bertuoli 등[26]은 개질 MMT에 흡착된 실란, 층간 삽입된 실란 및 점토 무기층(mineral layer)와/또는 가장자리(edge)에 화학결합된 실란의 존재로 인하여 개질 MMT의 TGA (Thermogravimetric analysis) DTG (Derivative thermograms) 분석에서 200~600 °C 범위에서 피크가 존재하였는데, 200~300, 320~440 및 450~575 °C 온도구간에서의 질량 감소는 각각 MMT의 가장자리(edge)에 수소결합되거나 깨진 가장자리(broken edge)에 공유결합된 실란의 분해, MMT 층간에 삽입된(interlayer) 실란의 분해 및 MMT 층간 표면과 화학결합한 실란의 분해에 기인한다고 보고하였다. Lee 등[27]은 양이온( $\text{Na}^+$ )교환 처리된 K-10 (Na-MMT-K)에 대한 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) 개질의 특성을 규명하고

적정개질조건을 XRD 분석을 통하여 제시하였다. S-Na-MMT-K도 Na-MMT-K와 마찬가지로 두 개의 저면간격( $d_{001}$ ) 특성들을 가짐이 관찰되었고, 그 중에서 부 (001)피크( $2\theta=3.9\sim4.2^\circ$ )와 주 (001)피크( $2\theta=8.84^\circ$  근처)의 면적비(%)를 APS개질도에 대한 기준(criterion)으로 제시하였다.

본 연구에서는 MMT-K를 양이온( $\text{Na}^+$ )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. 여러가지 개질공정조건에서 APS-실란화 개질실험을 수행하고 APS개질된 S-Na-MMT-K에 대한 FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) 분석, NMR (nuclear magnetic resonance) 분석, TGA (thermogravimetric analysis) 등의 기기분석을 통하여, 각 개질공정조건에서의 물리화학적 개질특성을 분석하고 Na-MMT-K에 대한 APS 실란화개질에 있어서 개질공정변수들의 경제적이고 기능적 적정개질조건을 구축하였다. 또한 이러한 적정개질조건을 Lee 등[27]이 XRD 분석에서 제시한 기준(criterion)에 의해 도출된 적정반응시간, 적정교반시간, 적정 APS농도 및 적정반응온도와 비교하여서, Lee 등[27]이 제시한 기준(criterion)의 검증을 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 재료

본 연구에서는 MMT-K (Sigma-Aldrich, K-10)와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용하여 이온교환하여 Na-MMT-K를 제조하였다. 실란커플링제인 APS를 Sigma-Aldrich에서 공급받아 실란화 반응제로 사용하였고 APS 용매로서는 80% 에탄올을 사용하였다.

### 2-2. Na-MMT 제조

MMT-K로부터 Lee 등[27]에서 사용한 방법에 따라서 Na-MMT-K를 제조하였다.

### 2-3. Na-MMT (K-10)에 대한 APS 실란화개질

APS를 Lee 등[27]에서 사용한 방법에 따라서 교반 및 용해하고, Na-MMT-K에 대한 개질공정변수로서 APS와 Na-MMT-K의 개질 반응시간, APS의 투입농도, 개질반응 전의 APS 용해시간 및 개질 반응온도로 구분하여 각 개질실험을 각각 Table 1-4의 조건으로 수행하였다.

### 2-4. 물리 및 화학적 특성분석

여러 실험조건(Table 1-4) 하에서 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Perkin-Elmer Frontier)를 이용하여 Na-MMT-

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             |   |                          | 1.0                                  |                               |
| 50-A-5.0-2-60             | 60  | 5.0                      | 2.0                                  | 5.0                           |
| 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) and 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 <sup>1</sup> /80-A-5.0-5-60  | 60  | 5.0                      | 5.0                                  | 5.0                           |
| 50 <sup>2</sup> /80-A-7.5-5-60  | 60  | 7.5                      | 5.0                                  |                               |
| 50 <sup>3</sup> /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

K와 S-Na-MMT-K의 화학적 특성을 정성/정량적으로 분석하였다. <sup>29</sup>Si CP/MAS nuclear magnetic resonance (NMR) 분석(Bruker, Avance III HD400)에 있어서 측정시간을 5 ms, 반복시간은 1 s, spinning rate를 5 KHz로 하였고 59.63 MHz에서 작동시켜서, Na-MMT-K와 S-Na-MMT-K의 구조적 분석을 APS 농도별로 수행하였다. 또한 Thermogravimetric analysis (TGA) (TA Instrument, Q500)와 그 미분값인 Derivative thermograms (DTG)을 이용하여 APS 실란화 반응에 의하여 개질된 S-Na-MMT-K에서 도입된 APS 함량을 정량적으로 분석하였다. TGA분석 조건은 질소조건에서 상온에서부터 800 °C까지 10 °C/min으로 승온하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. FTIR 스펙트럼 분석

Na-MMT-K와 실란화 개질된 S-Na-MMT-K의 FT-IR 스펙트럼 분석결과는 Fig. 1 및 2와 같으며 1000, 1550, 2900 및 3630 cm<sup>-1</sup>에서 각각 실록산 결합(Si-O), 아민기, -CH<sub>2</sub>- 및 -OH 기의 피크가 발견되었다. 실록산 결합(Si-O), 아민기, -CH<sub>2</sub>- 및 -OH 기의 피크는 실란화 반응(가수분해 및 응축) 또는 층간 삽입된 APS에서 유래하고, 그 중에서 실록산 결합(Si-O)와 -OH 기의 피크는 Na-MMT에서도 유래한다. APS에서 유래한 2900 cm<sup>-1</sup> 근처에서의 -CH<sub>2</sub>- 피크는 두 개의 피크로서 2860 및 2930 cm<sup>-1</sup>에서 각각 신축 비대칭진동 및 대칭진동을 나타낸다. 또한 Na-MMT-K에서는 3430 및 1630 cm<sup>-1</sup> 근처에서 각각 흡착된 수분의 -OH의 신축 및 굽힘진동 피크가 보였다. 점토무기질 표면에 존재하는 수분은 실란개질제의 가수분해에 의한 실라놀(silanol)을 형성하게 하며, 점토무기질 구조에 있는

실리콘 원자가 표면에 흡착된 하이드록실(hydroxyl)기와 화학적 결합을 하게 한다[28-30]. 이러한 흡착된 수분관련 피크들은 개질된 S-Na-MMT-K의 FT-IR 스펙트럼에서는 개질과 관련한 105 °C에서 24시간 동안의 반복된 건조공정으로 인하여 미미하였다. 그럼에도 불구하고 1630 cm<sup>-1</sup> 근처에서 수분의 굽힘진동 피크는 겹치는 아민 피크(1550 cm<sup>-1</sup>)보다 강하였고 아민피크는 Fig. 2에서와 같이 반응 온도가 50 °C에서는 미미하였으나 80 °C로 증가하였을 때에 뚜렷이 나타났다.

APS를 5.0 w/v% 농도로 60 min 동안 교반 후에 50 °C에서 1, 2 및 5 h 동안 각각 실란화 반응시켜서 개질된 S-Na-MMT-K의 FT-IR 스펙트럼 분석결과는 Fig. 1a와 같다. 반응시간이 1 h에서 2 h으로 증가함에 따라서 1000, 2900 및 3630 cm<sup>-1</sup>에서 각각 실록산 결합(Si-O), -CH<sub>2</sub>- 및 -OH 기의 피크 세기가 급격하게 커졌으나 2 h에서 5 h이 경과하였을 때에는 모든 피크의 세기가 크게 변하지 않았다. 따라서 반응시간은 2~3 h이 적합하다고 판단되었다. Fig. 1b는 APS를 2.5, 5.0 및 7.5 w/v% 농도로 60 min 동안 각각 교반 후에 50 °C에서 5 h 동안 실란화 반응시켜서 개질된 S-Na-MMT-K의 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다. APS 농도가 2.5 w/v%에서 5.0 w/v%로 커질 때보다 5.0 w/v%에서 7.5 w/v%로 농도가 커짐에 따라서 실록산 결합(Si-O), -CH<sub>2</sub>- 및 -OH 기의 모든 피크 세기 증가폭이 더 큼이 관찰되었다. 따라서 농도는 7.5 w/v%가 적합하다고 판단되었다. Fig. 1c는 APS를 5.0 w/v% 농도로 20, 60 또는 100 min 동안 각각 교반 후에 50 °C에서 1 h 동안 실란화 반응시켜서 개질된 S-Na-MMT-K의 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다. 교반시간이 증가함에도 불구하고 실록산 결합(Si-O), -CH<sub>2</sub>- 및 -OH 기의 모든 피크 세기는 거의 변화가 없었다. 따라서 교반시간은 20 min이 적합하다고 판단

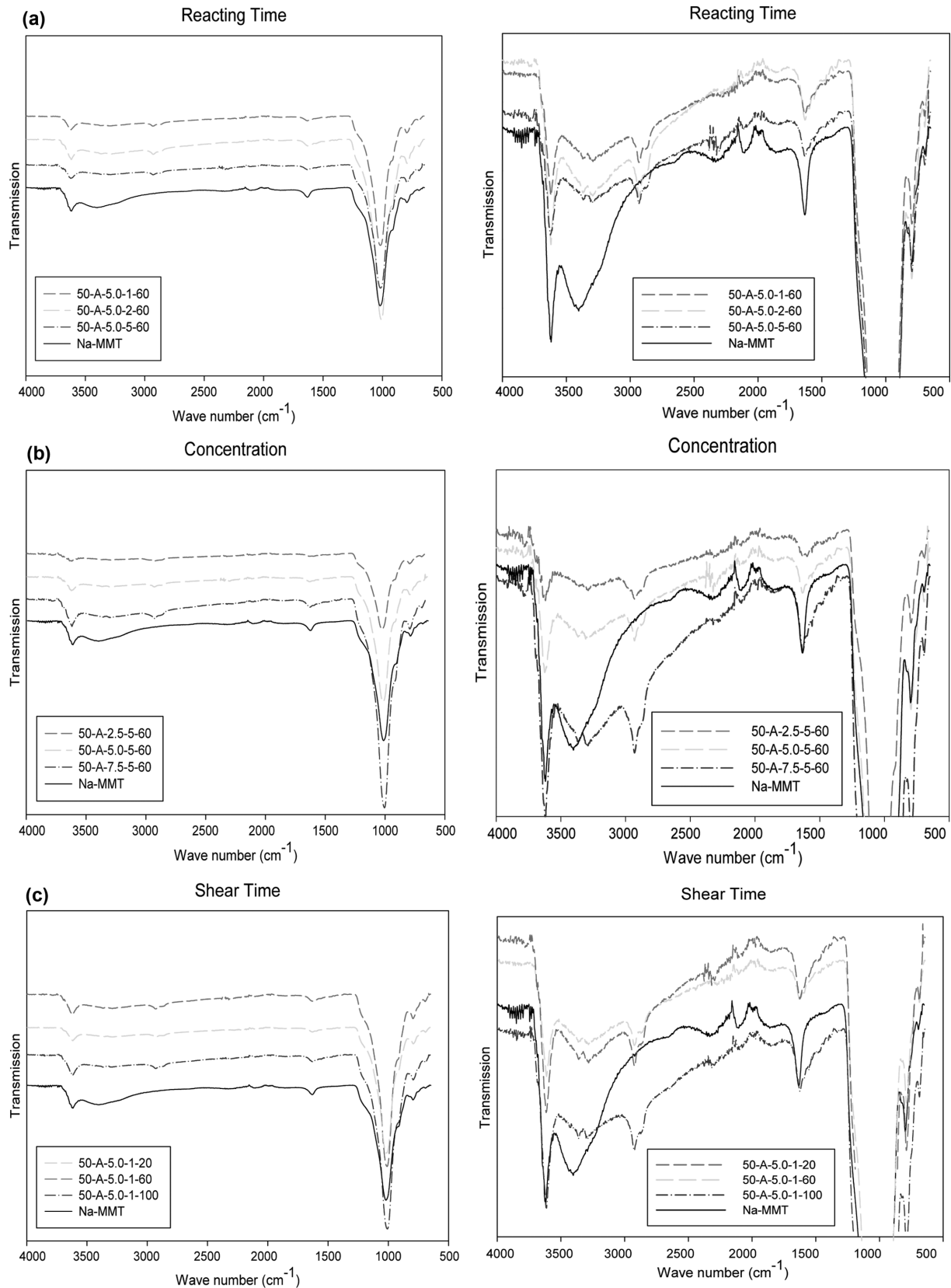


Fig. 1. FTIR spectra (a, b and c: left, full spectra; right, locally magnified spectra) of virgin Na-MMT-K and S-Na-MMT-K of various experimental conditions from Tables 1, 2 and 3, respectively.

되었다. Fig. 2a는 APS를 5.0 w/v% 농도로 60 min 동안 교반 후에 50 또는 80 °C에서 각각 5 h 동안 실란화 반응시켜서 개질된 S-Na-

MMT-K의 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다. 반응온도가 50 °C에서 80 °C로 증가하였을 때에 1000, 1550, 2900 및 3630  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각

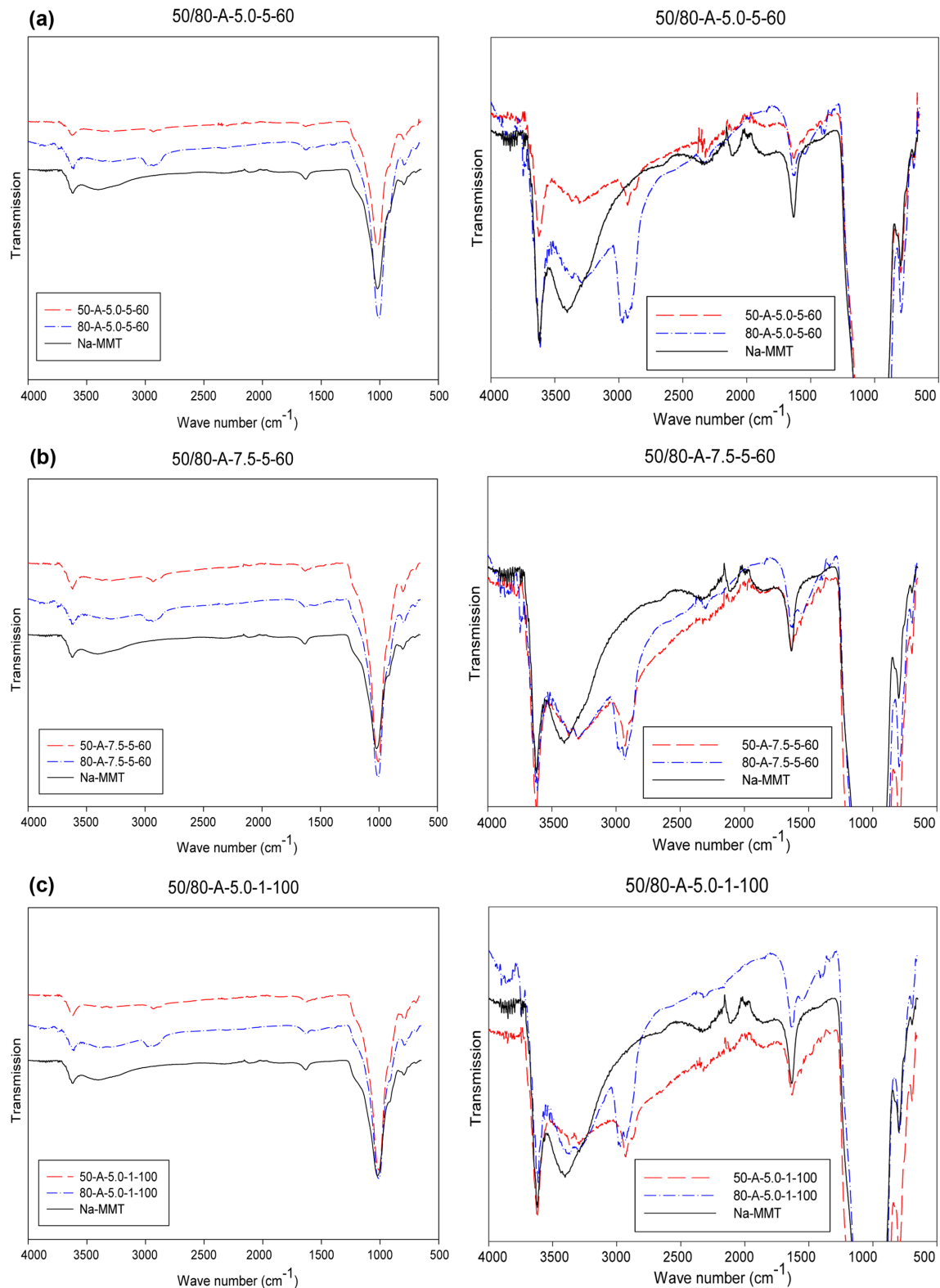


Fig. 2. FTIR spectra (a, b and c: left, full spectra; right, locally magnified spectra) of Na-MMT-K and S-Na-MMT-K of various experimental conditions at 50 and 80 °C from Tables 4: a. 50/80-A-5.0-5-60; b. 50/80-A-7.5-5-60; c. 50/80-A-5.0-1-100.

실록산 결합(Si-O), 아민기,  $-CH_2-$  및  $-OH$  기의 모든 피크의 세기는 커졌다. Fig. 2b는 APS를 7.5 w/v% 농도로 60 min 동안 교반 후에 50 또는 80 °C에서 각각 5 h 동안 실란화 반응시켜서 개질된 S-Na-MMT-K의 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다. 반응온도가 50 °C에서

80 °C로 증가하였을 때에 1000, 1550, 2900 및  $3630\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 실록산 결합(Si-O), 아민기,  $-CH_2-$  및  $-OH$  기의 모든 피크의 세기는 약간 증가하였으나 그 차이는 미미하였다. 따라서 APS 농도가 7.5 w/v%이고 반응시간이 5 h일 경우에 실란화 반응온도는 섭씨 50 °C

가 적합하나, 더 적은 APS 농도인 5.0 w/v% 경우에는 실란화적정 반응온도로써 더 높은 실란화 반응온도가 요구된다고 해석된다. 한편 Fig. 2c는 APS를 5.0 w/v% 농도로 100 min 동안 교반 후에 50 또는 80 °C에서 각각 1시간 동안 실란화 반응시켜서 개질된 S-Na-MMT-K의 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다. 반응온도가 50 °C에서 80 °C로 증가하였을 때에 1000, 1550, 2900 및 3630  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 실록산 결합(Si-O), 아민기,  $-\text{CH}_2-$  및  $-\text{OH}$  기의 피크 중에서 실록산 결합(Si-O) 및  $-\text{OH}$  기의 피크의 세기는 약간 증가하였으나 아민기와  $-\text{CH}_2-$  기의 피크의 세기는 크게 커졌다. 이것은 온도가 증가하여 APS 입자들의 확산이 커짐에 따라서 층간 삽입되는 APS 양이 증가하였으나, 반응시간이 1 h로서 비교적 짧아서 층간 삽입된 APS 중에서 가수분해 또는 응축된 APS 입자수가 작음에 기인한다고 해석된다. 따라서 종합적으로 적정 반응시간, 적정교반시간, 적정농도, 적정반응온도는 각각 2~3 h 정도, 20 min 및 7.5 w/v% 및 50 °C가 도출되었다. 이 도출된 적정개질조건들은 Lee 등[27]의 XRD 분석에서 제시된 기준(criterion)에 의해 도출된 적정반응시간, 적정교반시간, 적정 APS농도 및 적정반응온도와 거의 일치하였다.

### 3-2. $\text{Si}^{29}$ CP/MAS NMR(Nuclear-Magnetic-Resonance)분석

Na-MMT-K와 여러 가지 APS 농도에서 개질된 S-Na-MMT-K에 대한  $\text{Si}^{29}$  CP/MAS NMR 분석결과는 Fig. 3과 같다.  $\text{Si}^{29}$  CP/MAS NMR 스펙트럼은 점토표면의 실란에 의한 개질에 대한 입증자료를 제공한다[12]. Na-MMT-K의  $\text{Si}^{29}$  CP/MAS NMR 분석결과는 -94.6 및 -112.3 ppm에서 각각 시그널(signal)을 보여주는데, 전자는  $\text{Q}^3$  [ $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OM}$ ] (M은 Al, Mg 등을 나타냄)로서 MMT의 실리카 층에 있는 Si 원자특성을 보여주고 후자는  $\text{Q}^4$  [ $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ]로서 점토에 존재하는 불순물인 석영 내의 Si 원자를 나타낸다[31]. 그러나  $\text{Si}^{29}$  CP/MAS NMR 스펙트럼에서 실리카 시트(sheet) 가장자리(edge)에서 존재하는 고립된 실라놀기에 기인하는  $\text{Q}^2$  시그널은 관찰되지 않았다. 참고문헌[12,31]에서 보고된 MMT의 시그널과 유사하다. 그러나 래포나이트(laponite)의 경우는  $\text{Q}^2$  시그널이 관찰되었다[25]. S-Na-MMT-K에 대한  $\text{Si}^{29}$  CP/MAS NMR 분석결과에서는 Na-MMT-K에 나타난  $\text{Q}^3$  및  $\text{Q}^4$  외에 두 개의 추가적인 시그널이 -62.1 및 -69.5 ppm에서 더 나타났는데, 전자는  $\text{T}^2$  [ $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OR}')\text{R}$ ] (R은  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; R'는 H 또는  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )이고 후자는  $\text{T}^3$  [ $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{R}$ ]를 나

타낸다[25]. S-Na-MMT-K의 실험조건에서 APS 농도가 커질수록 Fig. 3에서  $\text{T}^2$  및  $\text{T}^3$ 의 시그널 주파수(Hz)는 다소 증가하는 것이 관찰되었다. 결론적으로 실리카 시트(sheet) 가장자리(edge)에서 존재하는 고립된 실라놀기가 관찰되지 않았으므로 Na-MMT-K의 S-Na-MMT-K로의 APS 개질에서 MMT의 외부표면부터 개질된 후에 APS의 MMT 층간삽입이 이루어지고 층간삽입된 APS가 가수분해 및 축합하여 APS끼리 또는 층간표면과 화학반응하고, APS 농도가 커질수록 층간 삽입하여 APS끼리 또는 층간표면과 화학반응하는 Si 원자 수가 커지는 것으로 해석되어진다.

### 3-3. TGA (Thermogravimetric analysis) 및 DTG (Derivative thermograms)

본 연구에서 Na-MMT-K 및 APS개질을 수행된 S-Na-MMT-K에 대한 TGA/DTA분석을 Fig. 4 및 5와 같이 수행하였다. TGA 분석에서 그래프트되거나 층간삽입(intercalation)된 APS 양은 Eq. (1)에서 구할 수 있다[25].

$$\text{Silane loaded amount} = \frac{w_{200-600}}{(100 - w_{200-600})} \times 100(\%) \quad (1)$$

where  $w_{200-600}$  corresponds to the mass loss between 200 and 600 °C.

그래프트되거나 층간삽입(intercalation)된 APS 양을 TGA 분석에서 Table 5와 같은 질량감소에 따른 실란화 반응함량으로서 Eq. (1)을 사용하여 Table 6과 같이 구하였고, 실란화 반응함량은 7.45~9.01%의 범위에 분포하였으며 분포의 최대값은 80 °C에서 MMT의 APS개질을 보고한 Piscitelli 등[16]의 TGA 분석결과인 9.6%와 비슷하였다. 한편 Fig. 4에서 각 실험조건의 실란화 반응함량을 200~300 °C(1단계), 300~450 °C(2단계) 및 450~600 °C(3단계)로 TGA 온도구간을 구분하여 각 온도구간에서 각각 MMT의 가장자리(edge)에 수소결합되거나 또는 깨진 가장자리(broken edge)에 공유결합되는 실란화 반응함량, MMT 층간에 삽입된(intercalation) 실란화 반응함량 및 MMT 층간 표면과 화학결합한 실란화 반응함량이라고 추론하였을 때에[17, 26], 각 온도구간에서 질량감소율의 총질량감소율에 대한 기여도 또는 총 실란화 반응함량에 대한 기여도 분포는 Table 5에서 각각 17.7~19.5%, 33.0~35.1% 및 45.8~49.1%로 분석된다. 따라서 본 연구의 APS개질에서 각 실험조건의 실란화 반응함량을

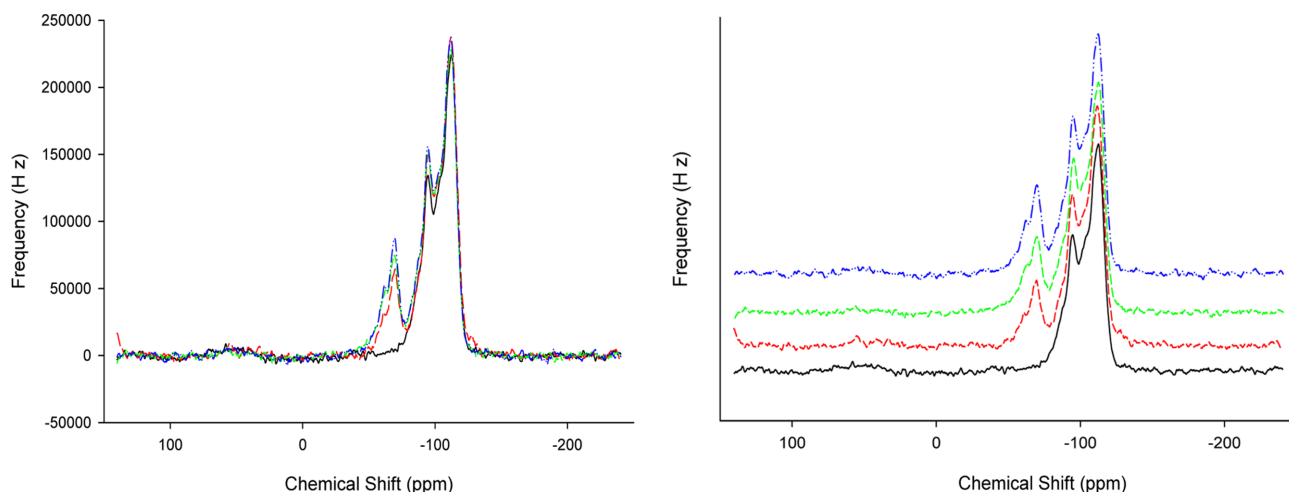


Fig. 3.  $\text{Si}^{29}$  CP/MAS NMR spectra of Na-MMT-K and S-Na-MMT-K silylated at various APS concentrations (Na-MMT, black solid line; 50-A-2.5-5-60, red dotted line; 50-A-5.0-5-60, green dotted line; 50-A-7.5-60, blue dotted line).

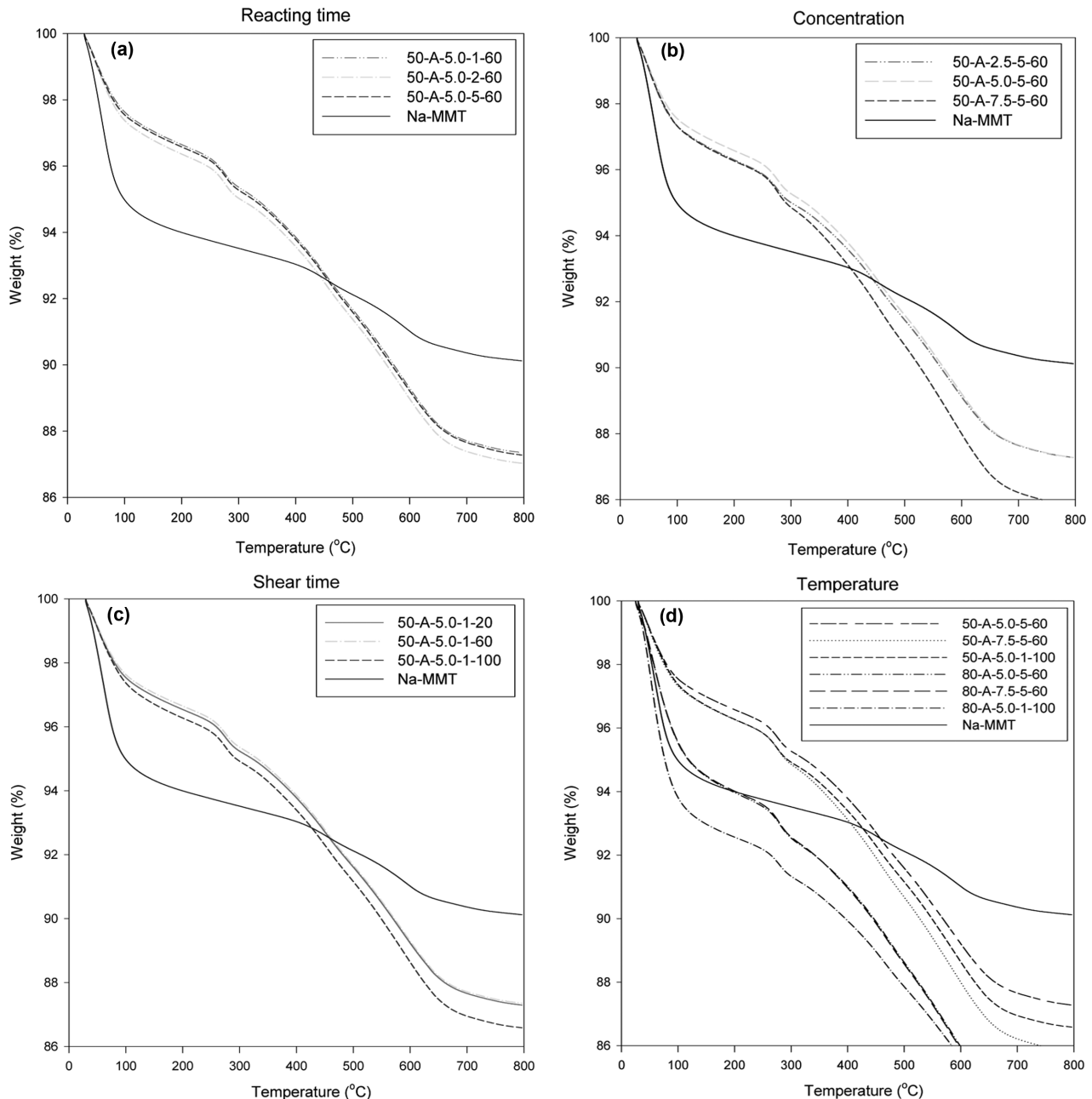


Fig. 4. TGA analysis of Na-MMT-K and S-Na-MMT-K of various experimental conditions from Tables 1(a), 2(b), 3(c) and 4(d).

100%라고 하였을 때에, Na-MMT-K의 가장자리(edge) 또는 broken edge에 결합되는 실란화 반응함량(17.7~19.5%), 층간삽입(intercalation)하고 축합반응한 실란화 반응함량(33.0~35.1%) 및 결정층간에서 공유결합한 실란화 반응함량(45.8~49.1%)의 구성비 분포가 산출된다. 또한 50 및 80 °C에서 Na-MMT-K의 APS개질은 1과 2단계 온도구간에서는 질량감소율이 차이가 거의 없었으나, 3단계 온도구간에서는 질량감소율이 80 °C가 50 °C 보다 약 6.5% 정도 증가하였다. 이것은 실란화 개질온도가 증가함에 따라서 MMT 층간 표면과 화학결합한 실란화 반응함량이 커짐에 기인한다.

또한 DTA 분석을 Fig. 5와 같이 수행하였는데, He 등[12]이 보고한 바와 유사하게 50, 275, 440 및 580 °C에서 피크가 발견되었다. 그 피크 중에서 50 °C에 있는 피크는 Na-MMT-K와 S-Na-MMT-K에서 동시에 나타났는데, Na-MMT-K의 가장자리(edge)를 포함한

표면 또는 교환성 양이온을 포함하는 층간에 물리적으로 흡착된 수분 손실이고 275 °C의 피크는 물리적으로 흡착된 APS에 기인하고, 440 °C의 피크는 층간삽입(intercalation)된 APS 손실을 나타내었다. 또한 580 °C의 피크는 층간삽입하여 화학결합한 APS 분해와 점토의 디하이드록실화(dehydroxylation)를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 APS개질을 수행된 S-Na-MMT-K의 TGA/DTA 분석결과는 APS개질된 MMT의 전형적인 TGA/DTA 분석결과와 추세가 일치하였다. 이러한 TGA 분석에 의하여 각 실험조건에 따른 실란화 반응함량을 구한 Table 6에서 Na-MMT-K의 APS개질에 대한 적정조건을 구하였을 때에, 1)반응시간은 1, 2, 5 h에서 도입된 APS의 양은 변화가 적었으나, 2 h에서 도입된 APS 양이 가장 컸고; 2)APS 농도가 2.5, 5.0, 7.5 w/v%의 경우에 5.0 w/v%에서 변화가 거의 없다가 7.5 w/v%의 조건에서는 5.0 w/v%보다 도입된 APS 양이 약 12%나 증가하

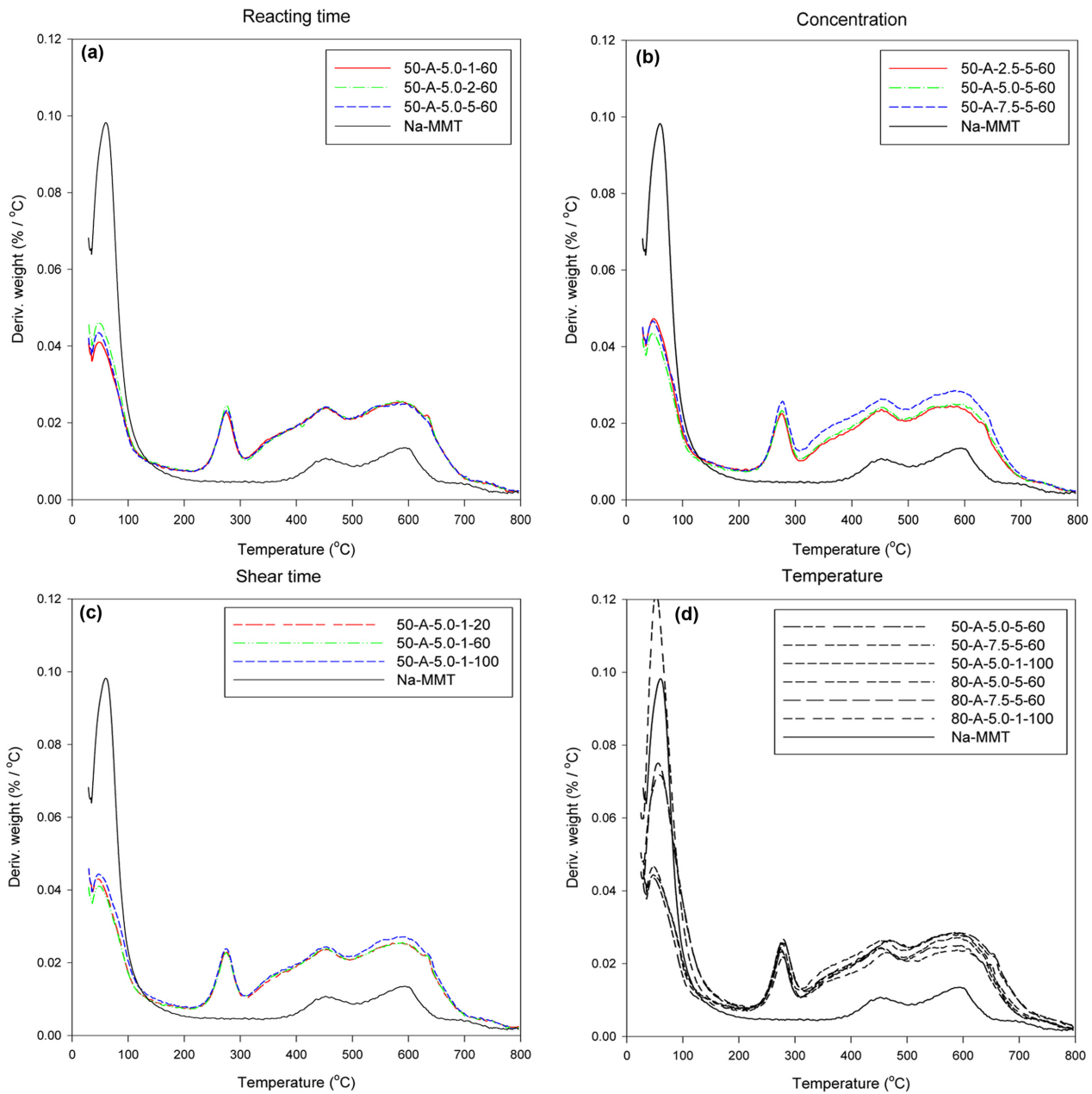


Fig. 5. DTA analysis of virgin Na-MMT-K(a) and S-Na-MMT-K of various experimental conditions from Tables 1(a), 2(b), 3(c) and 4(d).

Table 5. Wieght loss(%) by three steps of temperature ranges between 200~600 °C according to TGA of Na-MMT-K and S-Na-MMT-K of various experimental conditions from Tables 1(T1), 2(T2), 3(T3) and 4(T4)

| Experimental identification |                | Weight loss (%)                       |                                       |                                       | Weight loss (%) |
|-----------------------------|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
|                             |                | 1 <sup>st</sup> step (%) (200~300 °C) | 2 <sup>nd</sup> step (%) (300~450 °C) | 3 <sup>rd</sup> step (%) (450~600 °C) |                 |
| T1                          | 50-A-5.0-1-60  | 1.40(19.0)                            | 2.58(35.1)                            | 3.38(45.9)                            | 7.36            |
|                             | 50-A-5.0-2-60  | 1.44(19.5)                            | 2.55(34.5)                            | 3.40(46.0)                            | 7.39            |
|                             | 50-A-5.0-5-60  | 1.42(19.3)                            | 2.57(34.9)                            | 3.38(45.8)                            | 7.37            |
| T2                          | 50-A-2.5-5-60  | 1.39(19.4)                            | 2.46(34.3)                            | 3.33(46.3)                            | 7.18            |
|                             | 50-A-5.0-5-60  | 1.42(19.3)                            | 2.57(34.9)                            | 3.38(45.8)                            | 7.37            |
|                             | 50-A-7.5-5-60  | 1.54(18.6)                            | 2.80(33.9)                            | 3.93(47.5)                            | 8.27            |
| T3                          | 50-A-5.0-1-20  | 1.41(19.3)                            | 2.52(34.5)                            | 3.38(46.2)                            | 7.31            |
|                             | 50-A-5.0-1-60  | 1.40(19.0)                            | 2.58(35.1)                            | 3.38(45.9)                            | 7.36            |
|                             | 50-A-5.0-1-100 | 1.46(19.1)                            | 2.66(34.8)                            | 3.52(46.1)                            | 7.64            |
| T4                          | 80-A-5.0-5-60  | 1.43(17.9)                            | 2.64(33.0)                            | 3.94(49.1)                            | 8.01            |
|                             | 80-A-7.5-5-60  | 1.44(17.7)                            | 2.72(33.5)                            | 3.96(48.8)                            | 8.12            |
|                             | 80-A-5.0-1-100 | 1.23(17.7)                            | 2.37(34.2)                            | 3.33(48.1)                            | 6.93            |



**Table 6. Silylated content of Na-MMT-K and S-Na-MMT-K according to TGA/DTA**

| Condition                       | Experimental I. D. | Content of silylation (%) |
|---------------------------------|--------------------|---------------------------|
| Reaction period                 | 50-A-5.0-1-60      | 7.94                      |
|                                 | 50-A-5.0-2-60      | 7.98                      |
|                                 | 50-A-5.0-5-60      | 7.96                      |
| APS concentration               | 50-A-2.5-5-60      | 7.73                      |
|                                 | 50-A-5.0-5-60      | 7.96                      |
|                                 | 50-A-7.5-5-60      | 9.01                      |
| Stirring period before reaction | 50-A-5.0-1-20      | 7.89                      |
|                                 | 50-A-5.0-1-60      | 7.94                      |
|                                 | 50-A-5.0-1-100     | 8.27                      |
| Reaction temperature            | 80-A-5.0-5-60      | 8.71                      |
|                                 | 80-A-7.5-5-60      | 8.84                      |
|                                 | 80-A-5.0-1-100     | 7.45                      |

였으며; 3)용해시간이 20, 60, 100 min의 경우에는 60 min에서는 거의 변화가 없었고 100 min에서도 60 min보다 약 3% 정도의 미미한 증가추세를 보였으며; 4)반응온도를 50 °C에서 80 °C로 높였을 때에 80-A-7.5-5-60 및 80-A-5.0-1-100의 실란화 반응함량은 각각 8.84% 및 7.45%로서 50-A-7.5-5-60과 50-A-5.0-1-100의 9.01% 및 8.27%과 각각 비교하였을 때에 오히려 더 적었다. 따라서 APS 개질을 위한 적정반응시간, 적정 APS농도 및 적정반응온도는 각각 2시간, 7.5% 및 50 °C가 도출되었으며, FTIR 분석에서 도출한 적정 개질조건과 거의 일치하였다.

#### 4. 결 론

자가치유성을 갖는 고분자개질 방수아스팔트-몬모릴로나이트 composite 제조를 위한 Na-MMT-K에 대한 APS 개질의 적정개질 조건을 구축하고자 하였다. 여러 가지 개질조건에 따라서 APS 개질된 S-Na-MMT-K에 대한 FTIR 분석에서 실란화 반응과 관련된 실록산 결합(Si-O), 아민기, -CH<sub>2</sub>- 및 -OH 기의 피크의 세기를 비교하였다. 그 결과로서, Na-MMT-K에 대한 APS 개질의 경제성과 기능성을 고려한 적정 반응시간, 적정교반시간, 적정농도 및 적정 반응온도는 각각 2~3 h, 20 min, 7.5 w/v% 및 50 °C가 도출되었다. 또한 APS 개질된 S-Na-MMT-K에 대한 Si<sup>29</sup> CP/MAS NMR (Nuclear-Magnetic-Resonance) 분석에서 APS 농도가 커질수록 층간 삽입하여 APS끼리 또는 층간표면과 화학반응하는 Si 원자 수가 커지는 것을 확인하였다. 한편 TGA 결과로부터 산출한 실란화 반응함량을 비교하여서, APS개질을 위한 적정반응시간, 적정 APS농도 및 적정 반응온도는 각각 1~3시간, 7.5% 및 50 °C가 도출되었다. 이와 같이 도출된 적정개질조건은 FTIR 분석에서 도출한 적정개질조건과 거의 일치하였다. 또한 이 도출된 적정개질조건들은 Lee 등[27]의 XRD 분석에서 제시된 기준(criterion)에 의해 도출된 적정반응시간, 적정 교반시간, 적정 APS농도 및 적정반응온도와 거의 일치하였다. 따라서 XRD 분석에서 제시된 기준(criterion)이 검증되었다.

#### 감 사

이 논문은 2014년도 대구대학교 학술연구비지원(혹은 일부지원)에 의한 논문임.

#### References

1. Zulfiqar, S., Kausar, A., Rizwan, M. and Sarwar, M. I., "Probing the Role of Surface Treated Montmorillonite on the Properties of Semi-aromatic Polyamide/clay Nanocomposites," *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2080-2086(2008).
2. Pavlidou, S. and Papaspyrides, C. D., "A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites," *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198 (2008).
3. Bergaya, F. and Lagaly, G., "Surface Modification of Clay Minerals," *Appl. Clay Sci.*, **19**, 1-3(2001).
4. Paiva, L. B., Morales, A. R. and Díaz, F. R. V., "Organoclays: Properties, Preparation and Applications," *Appl. Clay Sci.*, **42**, 8-24 (2008).
5. Frost, R. L., He, H., Xi, Y., Klopogge, J. T., Zhou, Q., Martens, W. N. and Yuan, P., "Microstructure of HDTMA<sup>+</sup> Modified Montmorillonite and its Influence on Sorption Characteristics," *Clays and Clay Minerals*, **54**(6), 689-696(2006).
6. Bandpei, A. M., Mohseni, S. M., Sheikhmohammadi, A., Sardar, M., Sarkhosh, M., Almasian, M., Avazpour, M., Mosallanejad, Z., Atafar, Z., Nazari, S. and Rezaei, S., "Optimization of Arsenite Removal by Adsorption onto Organically Modified Montmorillonite Clay: Experimental & Theoretical Approaches," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(2), 376-383(2017).
7. Kim, S. W., "Preparation and Characteristics of Biodegradable Polyurethane/clay Nanocomposite Films," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 382-387(2013).
8. Ray, S. S. and Okamoto, M., "Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing," *Progress in Polymer Science*, **28**, 1539-1641(2003).
9. Bikiaris, D., "Can Nanoparticles Really Enhance Thermal Stability of Polymers? Part II: An Overview on Thermal Decomposition of Polycondensation Polymers," *Thermochim. Acta* **523**, 25-45(2011).
10. Wang, J., Zheng, X., Hao, W., Xu, N. and Pan, X., "Synthesis of Hyper-branched Quaternary Ammonium Salt and its Application Into Montmorillonite," *Powder Technol.*, **221**, 80-89(2012).
11. Xie, W., Xie, R., Pan, W. P., Hunter, D., Koene, B., Tan, L. S. and Vaia, R., "Thermal Stability of Quaternary Phosphonium Modified Montmorillonite," *Chem. Mater.*, **14**, 4837-4845(2002).
12. He, H., Duchet, J., Galy, J. and Gerard, J. F., "Grafting of Swelling Clay Materials with 3-aminopropyltriethoxysilane," *Journal of Colloid and Interface Science*, **288**, 171-176(2005).
13. Avila, L. R., de Faria, E. H., Ciuffi, K. J., Nassar, E. J., Calefi, P. S., Vicente, M. A. and Trujillano, R., "New Synthesis Strategies for Effective Functionalization of Kaolinite and Saponite with Silylating Agents," *Journal of Colloid and Interface Science* **341**, 186-193(2010).
14. Guimarães, A. M. F., Ciminelli, V. S. T. and Vasconcelos, W. L., "Smectite Organofunctionalized with Thiol Groups for Adsorption of Heavy Metal Ions," *Appl. Clay Sci.*, **42**, 410-414(2009).
15. Park, S., Kim, B. J., Seo, D., Rhee, K. Y. and Lyu, Y. Y., "Effects of a Silane Treatment on the Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite Epoxy Nanocomposites," *Mater. Sci. Eng., A* **526**, 74-78(2009).
16. Piscitelli, F., Posocco, P., Toth, R., Fermeglia, M., Pricl, 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).
17. Shanmugharaj, 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).
  18. 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).
  19. Shen, W., He, H., Zhu, J., Yuan, P., Ma, Y. H. and Liang, X. L., "Preparation and Characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane Grafted Montmorillonite and aCid-activated Montmorillonite," *Chinese Science Bulletin*, **54**, 265-271(2009).
  20. Wu, P., Dai, Y., Long, H., Zhu, N., Li, P., Wu, J. and Dang, Z., "Characterization of Organomontmorillonites and Comparison for Sr(II) Removal: Equilibrium and Kinetic Studies," *Chem. Eng. J.*, **191**, 288-296(2012).
  21. Wypych, F., "Chemical Modification of Clay Surfaces," In: Wypych, F., Satyanarayana, K. G. (Eds.), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-56 (2004).
  22. He, H., Tao, Q., Zhu, J., Yuan, P., Shen, W. and Yang, S., "Silylation of Clay Mineral Surfaces," *Applied Clay Science*, **71**, 15-20(2013).
  23. Park, M., "Modification of External Surface of Laponite by Silane Grafting," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 499-501(2004).
  24. Bergaya, F. and Lagaly, G., "Surface Modification of Clay Minerals," *Applied Clay Science*, **19**, 1-3(2001).
  25. Herrera, N. N., Letoffe, J. M., Putaux, J. L., David, L. and Bourgeat-Lami, E., "Aqueous Dispersions of Silane-functionalized Laponite Clay Platelets: A First Step Toward the Elaboration of Water-based Polymer/clay Nanocomposites," *Langmuir*, **20**, 1564-1571(2004).
  26. 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).
  27. Lee, E. J., Lee, J. H., Park, Y. J., Yoon, Y. K. and Lim, K.-H., "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," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(3), 401-408(2017).
  28. Gianni, A. D., Amerio, E., Monticelli, O. and Bongiovanni, R., "Preparation of Polymer/clay Mineral Nanocomposites via Dispersion of Silylated Montmorillonite in a UV Curable Epoxy Matrix," *Appl. Clay Sci.*, **42**, 116-124(2008).
  29. Guimarães, A. M. F., Ciminelli, V. S. T. and Vasconcelos, W. L., "Smectite Organofunctionalized with Thiol Groups for Adsorption of Heavy Metal Ions," *Appl. Clay Sci.*, **42**, 410-414(2009).
  30. Xie, Y., Hill, C. A. S., Xiao, Z., Militz, H. and Mai, C., "Silane Coupling Agents Used for Natural Fiber/polymer Composites: a Review," *Composites: Part A* **41**, 806-819(2010).
  31. He, H. P., Guo, J. G., Xie, X. D., Lin, H. F., Li, L. Y., "A Microstructural Study of Acidactivated Montmorillonite from Choushan, China," *Clay Minerals* **37**, 337-344(2002).