



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년08월21일
(11) 등록번호 10-0853441
(24) 등록일자 2008년08월14일

(51) Int. Cl.

C08K 9/06 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0059882

(22) 출원일자 2007년06월19일

심사청구일자 2007년06월19일

(56) 선행기술조사문헌

US20060199889 A1*

US4874728 A1

KR1020070034853 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

윤진산

인천 남구 용현동 253번지 고분자공학과

심재훈

인천 남구 용현동 253번지 고분자공학과

주정혁

인천 남구 용현동 253번지 고분자공학과

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

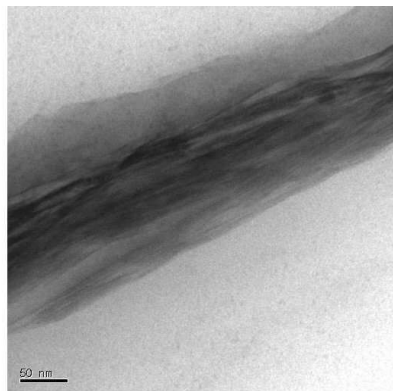
심사관 : 김계숙

(54) 실란화합물로 개질된 점토화합물, 이를 함유하는고분자/점토 나노복합체 및 이의 제조방법

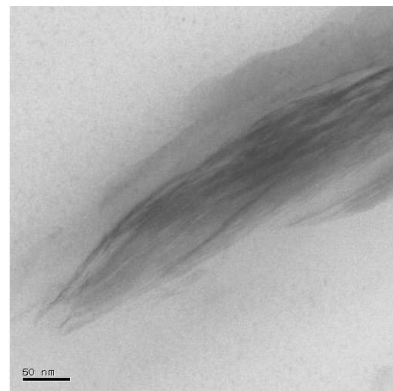
(57) 요약

본 발명은 실란화합물로 개질된 점토화합물, 이를 함유하는 고분자/점토 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 1 내지 3개의 메톡시기와 C₁ ~ C₂₀ 알킬기로 치환된 실란화합물로 개질된 고분자/점토 복합체는 투명성을 유지하면서도 적은 양의 점토를 이용하여 인장 탄성율, 인장 신율, 항복 강도 등의 기계적 물성이 뛰어나므로 자동차용, 전자정보용, 건축토목용 및 의료용등 기계의 진동 및 충격 흡수용 탄성체와 같이 탄성체의 물성 및 투명성이 완제품의 내구성이나 품질에 지대한 영향을 미치는 부품 등에 있어서 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도5



(a)



(b)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

수용성 용매에 실란화합물을 첨가하고, 산을 첨가하여 가수시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 가수된 실란화합물 용액에 점토를 첨가하여 교반한 후, 건조시키는 단계(단계 2)를 포함하여 이루어지는 실란화합물로 개질된 점토화합물의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단계 1의 수용성 용매는 에탄올/증류수의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 실란화합물로 개질된 점토화합물의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 에탄올/증류수의 혼합비는 85 ~ 95 중량%: 5 ~ 15 중량%인 것을 특징으로 하는 실란화합물로 개질된 점토화합물의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 단계 1의 산은 인산, 아세트산 및 포름산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 실란화합물로 개질된 점토화합물의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 단계 1의 실란화합물 용액의 pH는 3 ~ 5로 조절되는 것을 특징으로 하는 실란화합물로 개질된 점토화합물의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 점토는 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 카올린나이트, 마이카, 헥토라이트, 불화헥토라이트, 사포나이트, 베이델라이트, 논트로나이트, 스티븐사이트, 버미큘라이트, 할로사이트, 불콘스코이트, 석코나이트, 마가다이트, 케냐라이트 및 파이로필라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 천연 또는 합성의 층상구조점토, 또는 이들의 유기화된 점토 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 실란화합물로 개질된 점토화합물의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 점토는 몬트모릴로나이트 또는 이의 유기화된 점토인 것을 특징으로 하는 실란화합물로 개질된 점토화합물의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 실란화합물로 개질된 점토화합물, 이를 함유하는 고분자/점토 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- <8> 복합재료(composite materials)는 두 종류 이상의 소재를 복합화한 후에 물리적, 화학적으로 각각의 소재가 구분이 가능하도록 원래의 상을 유지하면서 모재(matrix)의 소재보다 우수한 성능을 갖도록 하는 재료를 의미하고, 구성성분은 강화제(reinforced material) 혹은 충전제(filler) 및 모재로 구성되어있다. 복합재료는 유리섬유와 페놀수지를 복합화한 불포화 폴리에스테르가 발명되어 전투기의 가솔린 탱크로 사용되면서 알려졌고, 강화섬유 및 기능성 고분자가 개발되었다. 1970년대 석유파동 이후, 에너지 절약이 산업계에 큰 화두로 등장하면서 경량화되면서도 뛰어난 비강도 및 비탄성율을 지니고 있는 복합재료에 대한 연구가 활발하게 진행되었다. 최근 나노 크기의 충전제를 고분자 모재에 박리, 분산시킴으로써 내충격성, 인장 및 투명성의 손상 없이 강도와 강성도, 기체나 액체에 대한 차단성, 내마모성, 내열성이 대폭 향상된 나노 복합체가 주목받게 되었다. 특히 나노 복합체는 기존의 충전제보다 적은 양으로 월등한 물성 향상을 기대할 수 있기 때문에 복합체의 비중을 현저히 감소시킬 수 있으며, 기존 설비의 보완을 통해 제조할 수 있는 장점이 있어 경제적인 뿐만 아니라 산업적으로도 활용가능성이 뛰어난 장점을 지니고 있다.
- <9> 한편, 모재로 사용되는 고분자 중 폴리올레핀계 고분자는 작은 비중, 우수한 화학적 안정성과 성형가공성, 경제적인 측면에서 매우 중요한 고분자로 이용되고 있다. 그러나 충전되지 않은 상태에서 상기 고분자는 기계적인

물성이 약하기 때문에 강도를 향상시키기 위해 보강성 충전제를 필요로 하며, 나아가 폴리에틸렌계 고분자는 비극성 소수성을 띠고 있기 때문에, 상용성이 높고 분산성이 좋은 충전제가 요구된다.

- <10> 일반적으로 폴리에틸렌계 고분자의 충전제로서는 탄산칼슘(CaCO_3), 활석(talc), 운모(mica), 유리섬유 등이 있다[W. Qui, K. Mai and H. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, 1537]. 그러나 이러한 충전제를 사용하는 경우, 고분자/충전제 배합시 점도가 상승하여 혼합과정에서 에너지가 많이 소요되고, 많은 열이 발생하여 고분자의 열화를 일으키기도 하며, 입자의 크기가 마이크로 단위이기 때문에 물성향상에 한계가 있다.
- <11> 이러한 단점을 극복하기 위한 재료 중, 점토는 여러 규산염층이 적층된 구조로 되어 있으며, 규산염층의 종횡비(aspect ratio: 규산염층 판의 길이 혹은 폭을 두께로 나눈 값)는 1000 ~ 2000으로 매우 크기 때문에 넓은 비표면적을 가지며, 판상과 안정된 네트워크를 갖는다. 특히 몬트모릴로나이트는 그 규산염층들이 물속에서 쉽게 팽윤되어 층간이 벌어지므로 고분자 나노 입자 충전제로 매우 좋은 물질이다[Pinnavaia, T. J. *Science* 1983, 220, 365]. 또한 실리카 또는 유리 섬유에 비해 점토는 낮은 함량으로도 엔지니어링 플라스틱 수준의 보강 효과를 나타내며, 복합체의 재활용성을 높이고 내연소성을 향상시키고, 기체 투과도를 낮추며 빛의 파장보다 작은 크기로 분산되기 때문에 고분자에 첨가되더라도 투명도를 저하시키지 않는 장점을 지니고 있다.
- <12> 점토에 의한 고분자의 보강 효과를 높이기 위해서는 점토의 규산염층을 완전히 분산 시키거나, 고분자를 삽입하고 규산염층의 적층 구조와 고분자가 서로 잘 혼합되어 상이 분리되지 않는 상용성을 향상시키는 것이 필요하다. 상기 상용성 정도에 따라 점토와 고분자 간의 층간 간격이 넓어지는 층간 삽입이 일어나거나 혹은 점토의 적층 구조가 완전히 와해되어 규산염층이 박리되는 현상이 일어난다.
- <13> 이를 위해, 점토의 소수성을 증대시켜 점토와 고분자 사이의 상용성을 향상시키는 상용화제를 첨가하는 연구가 진행되어 왔다[M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki and A. Okada, *Macromolecules*, 1997, 30, 6333]. 일반적인 상용화제로는 말레익-안하이드라이드(maleic-anhydride)가 혼성중합되어있는 올리고머(oligomer)가 주로 사용되고 있다. 그러나 상기 종류의 상용화제는 복합체의 기계적 물성을 저하시키고, 고가이기 때문에 나노 복합소재의 산업화를 어렵게 한다.
- <14> 고분자/나노복합체 제조기술은 층상구조를 가지는 유기 점토화합물을 나노 크기의 층으로 박리시켜 종횡비가 100 이상인 판상의 유기 점토화합물을 고분자 내에 균일하게 분산시킴으로써 고분자의 물성을 향상시킬 수 있는 기술이다.
- <15> 일반적으로 고분자/나노 복합체는 용액법, 중합법, 용융혼합법으로 제조된다. 용액법은 유기 점토화합물을 고분자용액에 침지시켜, 고분자를 점토에 삽입시킨 후, 건조중 고분자에 점토가 분산되도록 하는 방법이다. 중합법은 점토에 고분자의 단량체를 삽입시킨 후 층간에서 고분자를 중합시켜 점토를 분산시키는 방법이다. 용융혼합법(melting compounding)은 용융 상태의 고분자 사슬을 점토층 사이에 직접삽입시키고 이를 기계적으로 혼합하여 점토를 분산시키는 방법이다. 이 방법은 용액법이나 중합법에서 사용하는 계면활성제등이 복합체의 물성을 저하시키는 문제를 보완한 방법으로 1990년대부터 이를 이용해 제조된 나노 복합체가 많이 알려지게 되었다.
- <16>
- <17> 이에 본 발명자들은 점토와 고분자의 상용성을 증가시켜 점토에 의한 고분자의 보강 효과를 높이기 위한 연구를 수행하던 중, 실란화합물을 사용하여 소수성을 증가시킨 점토화합물과 소수성을 지니고 있는 폴리에틸렌계 고분자를 용융혼합하여 고분자/점토 나노복합체를 제조함으로써, 적은 양의 점토를 사용하면서 고분자와 점토의 상용성 및 분산성을 증가시켜 복합체의 기계적인 물성이 현저히 향상됨을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- <18>

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

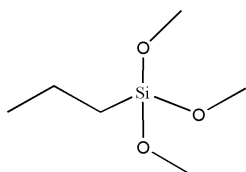
- <19> 본 발명의 목적은 1 내지 3개의 메톡시기와 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 알킬기로 치환된 실란화합물로 개질된 점토화합물을 제공하는 데 있다.
- <20> 본 발명의 다른 목적은 실란화합물로 개질된 점토화합물의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- <21> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 실란화합물로 개질된 점토화합물을 함유하는 고분자/점토 나노복합체를 제공하는 데 있다.
- <22> 본 발명의 다른 목적은 상기 실란화합물로 개질된 점토화합물을 함유하는 고분자/점토 나노복합체의 제조방법을

제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

- <23> 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 1 내지 3개의 메톡시기와 $C_1 \sim C_{20}$ 알킬기로 치환된 실란화합물로 개질된 점토화합물을 제공한다.
- <24> 또한, 본 발명은 실란화합물로 개질된 점토화합물의 제조방법을 제공한다.
- <25> 나아가, 본 발명은 상기 실란화합물로 개질된 점토화합물을 함유하는 고분자/점토 나노복합체를 제공한다.
- <26> 또한, 본 발명은 상기 실란화합물로 개질된 점토화합물을 함유하는 고분자/점토 나노복합체를 제공한다.
- <27> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <28> 본 발명은 1 내지 3개의 메톡시기와 $C_1 \sim C_{20}$ 알킬기로 치환된 실란화합물로 개질된 점토화합물을 제공한다.
- <29> 본 발명에 따른 점토화합물에 있어서, 상기 사용가능한 점토의 종류에는 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 카올린나이트, 마이카, 헥토라이트, 불화헥토라이트, 사포나이트, 베이델라이트, 논트로나이트, 스티븐사이트, 버미큘라이트, 할로사이트, 불콘스코이트, 석코나이트, 마가다이트, 케냐라이트, 파이로필라이트 등의 천연 또는 합성의 층상구조점토, 또는 알킬 암모늄 등의 유기화제로 이들을 유기화시킨 점토, 예를 들면 몬트모릴로나이트를 사용할 수 있다.
- <30> 또한 본 발명에 따른 상기 실란화합물은 실란기 및 알킬기로 이루어져 있으며, 상기 점토를 개질하는데 사용한다. 상기 실란화합물의 알킬기는 바람직하게는 $C_1 \sim C_{20}$ 알킬로 이루어져있고, 실란기는 1개 내지 3개의 메톡시기로 치환되어 있는 것을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 하기 화학식 1의 프로필트리메톡시 실란(III)(propyltrimethoxy silane(III)), 화학식 2의 옥틸트리메톡시 실란(VIII)(octyltrimethoxy silane(VIII)), 화학식 3의 옥타데실트리메톡시 실란(octadecyltrimethoxy silane(XVIII)) 등을 사용할 수 있다. 상기 실란화합물들은 점토의 표면에 잔존하는 실란올(Si-OH)과 반응하여 점토에 알킬사슬을 제공한다. 상기 알킬사슬은 고분자와의 상용성(compatibility)을 높여, 개질된 점토의 고분자내 분산 및 상호작용을 강화시킴으로써 이하에서 설명되는 고분자/점토 나노복합체의 물성을 강화시키는 역할을 한다.

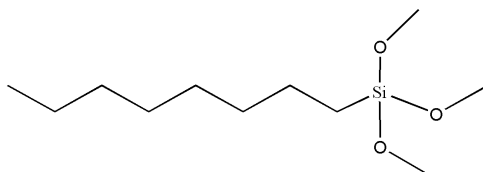
화학식 1



<31>

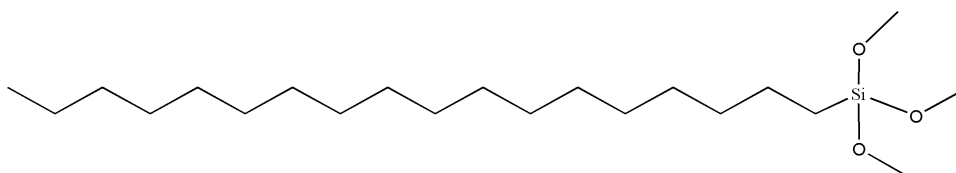
<32>

화학식 2



<33>

화학식 3



<34>

- <35> 또한, 본 발명은 수용성 용매에 실란화합물을 첨가하고 적당한 산으로 가수 시키는 단계(단계1); 및
- <36> 상기 단계 1에서 가수된 실란화합물 용액에 점토를 첨가하고 교반하는 단계(단계2)를 포함하여 이루어지는 실란화합물을 도입한 점토화합물의 제조방법을 제공한다.
- <37> 본 발명에 따른 상기 단계 1은 수용성 용매에 실란화합물을 첨가하고 산으로 가수시키는 단계이다.
- <38> 상기 실란화합물은 알킬기를 제공할 수 있는 모든 실란화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 $C_1 \sim C_{20}$ 알킬기를 갖는 실란화합물을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 화학식 1 내지 3의 프로필메톡시실란(III)(propyltrimethoxy silane(III)), 옥틸트리메톡시 실란(VIII)(octyltrimethoxy silane(VIII)), 옥타데실트리메톡시 실란(octadecyltrimethoxy silane(XVIII))등을 사용할 수 있다. 상기 실란화합물은 합성하여 사용하거나, 상업적으로 시판되는 것을 사용할 수 있다. 이때 상기 실란화합물의 첨가량은 점토에 대하여 10 ~ 20 중량%인 것이 바람직하다. 상기 실란화합물의 첨가량은 점토에 대하여 20 중량%를 초과하게 되면 미반응 실란화합물로 인하여 복합재료의 물성이 저하되며 변형된 점토의 원가가 상승하고, 10 중량% 미만이면 실리케이트 표면의 친유성을 저하시켜 복합재료와의 접합성이 저하되는 문제가 있다.
- <39> 본 발명에 따른 단계 1의 수용성 용매로는 상기 실란화합물을 가수시킬 수 있는 수용성 용매가 가능하며, 바람직하게는 에탄올/증류수의 혼합용매를 사용할 수 있다. 이때 상기 에탄올/증류수의 혼합비율은 85 ~ 95 중량% : 5 ~ 15 중량%가 바람직하다. 또한, 상기 산으로는 염산, 황산, 질산, 인산, 아세트산, 개미산 등을 사용할 수 있으며, 이들을 적절히 첨가하여 상기 수용성 용매의 pH를 3 ~ 5로 조절하는 것이 바람직하다. 이때 상기 수용성 용매의 pH가 5를 초과하면 실란화합물은 점토와의 친화성이 저하되는 문제가 있고, 3 미만이면 실란화합물이 점토 표면 보다 실란화합물간의 반응이 발생하는 문제가 있다. 또한, 상기 수용성 용매에 상기 실란화합물을 첨가한 수용액은 1 ~ 3 시간 교반하여 가수시킬 수 있다. 상기 교반시간이 3 시간을 초과하면 수용성 용매가 다량 증발하는 문제가 있고, 하는 문제가 있고, 1 시간 미만이면 용액내 미반응 실란화합물이 잔존하는 문제가 있다.
- <40> 다음으로 단계 2는 상기 단계 1에서 가수된 실란화합물 용액에 점토를 첨가하고 건조하는 단계이다.
- <41> 본 발명에 따른 상기 점토의 종류에는 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 카올린나이트, 마이카, 핵토티라이트, 불화핵토티라이트, 사포나이트, 베이델라이트, 논트로나이트, 스티븐사이트, 버미큘라이트, 할로사이트, 볼콘스코이트, 석코나이트, 마가다이트, 케나라이트, 파이로필라이트 등의 천연 또는 합성의 층상구조점토를 사용하며, 바람직하게는 몬트모릴로나이트 사용할 수 있다. 이때 상기 점토의 첨가량은 0.5 중량% ~ 10 중량%가 바람직하다. 상기 점토의 첨가량이 10 중량%를 초과하면, 점토가 고분자 기지내에서 뭉쳐 물성을 저하시키는 문제가 있고, 0.5 중량% 미만이면, 보강효과가 잘 나타나지 않는 문제가 있다.
- <42> 상기 교반은 환류하에 60 ~ 80 °C에서 20 ~ 30 시간동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 교반 온도가 80 °C를 초과하면 수용성 용매가 다량증가하는 문제가 있고, 60 °C 미만이면 실란화합물의 반응성이 떨어져 점토개질 효과가 저하되는 문제가 있다.
- <43> 반응 후, 반응물을 여과하고 세척한 다음 건조하는 단계를 거쳐 실란화합물로 개질된 점토를 얻을 수 있다. 이때, 아스피레이터(aspirator)를 이용할 수 있고, 세척 용액으로는 바람직하게는 에탄올을 사용할 수 있으며, 건조 온도는 50 ~ 70 °C가 바람직하다. 또한 상기 건조는 진공 하에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- <44> 또한, 본 발명은 상기 실란화합물로 개질된 점토화합물을 함유하는 고분자/점토 나노복합체를 제공한다.
- <45> 본 발명에 따른 고분자/점토 나노복합체에 있어서, 상기 고분자는 비극성이며 소수성을 갖는 모든 종류의 고분자가 가능하며, 바람직하게는 폴리에틸렌(polyethylene(PE)), 폴리스타이렌(polystyrene(PS)), 폴리프로필렌(polypropylene(PP)), 폴리부타디엔(polybutadiene) 등과 같은 고분자를 사용할 수 있으며, 더 바람직하게는 폴리프로필렌을 사용할 수 있다. 상기 고분자는 당업계에서 널리 사용되는 방법으로 합성하여 사용하거나 상업적으로 시판되는 것을 사용할 수 있다.
- <46> 본 발명에 따른 고분자/점토 나노복합체에 있어서, 상기 나노 복합체의 점토화합물의 함량은 1 중량% ~ 4 중량% 일 수 있다. 이때, 점토화합물의 함량이 4 중량%를 초과하면 상기 점토화합물이 고분자 기지내에서 응집하는 문제가 있고, 1 중량% 미만이면 나노 복합체의 기계적 물성이 향상되지 않는 문제가 있다.
- <47> 또한 본 발명은 실란화합물로 개질된 점토화합물과 고분자를 혼합하는 단계(단계 A); 및
- <48> 상기 단계 A)의 생산물을 일정 온도로 가열하여 건조시키는 단계(단계 B)를 포함하는 고분자/점토 나노복합체의

제조방법을 제공한다.

- <49> 본 발명에 따른 상기 단계 A)는 실란화합물로 개질된 점토화합물을 적절한 고분자를 선택하여 혼합하는 단계이다.
- <50> 상기 실란화합물로 개질된 점토화합물은 2축 압출기(twin screw extruder)를 이용한 용융혼합법에 의해 고분자와 혼합된다. 상기 실란화합물로 개질된 점토화합물은 상기 단계 1 및 2에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다.
- <51> 상기 점토화합물과 고분자는 180 ~ 220 °C 온도범위에서 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 혼합온도가 220 °C를 초과하면 고분자의 흐름성이 너무 높아져서 점토화합물의 적층면을 파괴하는 전단력이 줄어드는 문제가 있고, 180 °C 미만이면 복합재료의 흐름성이 낮아져서 점토화합물의 분산성이 떨어지는 문제가 있다.
- <52> 상기 고분자는 비극성이며 소수성을 갖는 모든 종류의 고분자를 사용할 수 있다. 바람직하게는 폴리에틸렌, 폴리스타이렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔 등과 같은 고분자를 사용할 수 있으며, 더 바람직하게는 폴리프로필렌을 사용할 수 있다. 상기 고분자는 당 업계에서 널리 사용되는 방법으로 합성하여 사용하거나 상업적으로 시판되는 것을 사용할 수 있다.
- <53> 다음으로 단계 B)는 상기 단계 A)의 결과물을 일정 온도로 가열하여 건조시켜 고분자/점토 나노복합체를 제조하는 단계이다.
- <54> 이때, 상기 건조는 진공하에서 10 ~ 50 시간으로 수행되는 것이 바람직하며, 건조온도는 50 ~ 70 °C인 것이 바람직하다. 상기 건조시간이 50 시간을 초과하면 복합체가 열변형되어 인장강도가 떨어지는 문제가 있고, 10 시간 미만이면 복합체 내에 수분이 잔존하는 문제가 있다. 또한, 상기 건조온도가 70 °C를 초과하면 복합체의 열화 현상이 발생하고, 50 °C 미만이면 수분 제거 효율이 낮은 문제가 있다.
- <55> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 자세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <56> <실시예 1> 프로필트리메톡시실란(III)으로 개질된 점토화합물의 제조
- <57> 아세트산으로 pH를 4.0으로 맞춘 에탄올(90 중량%)/증류수(10 중량%)인 혼합용매 400 g에 상업적으로 시판되는 프로필트리메톡시실란(III) 2 g을 첨가하고, 2시간 동안 교반 후, 상기 혼합물에 몬트릴로나이트(Cloisite[®] 20A, Southern Clay Co.USA)을 20 g을 첨가하여 70 °C에서 24 시간 동안 환류 상태에서 교반하였다. 반응 후, 아스피레이터를 이용하여, 알콜로 수 회 세척하였다. 세척된 생성물을 60 °C에서 48시간 동안 진공 건조하여 프로필트리메톡시실란(III)으로 개질된 점토화합물을 제조하였다.
- <58> <실시예 2> 옥틸트리메톡시실란(VIII)으로 개질된 점토화합물의 제조
- <59> 상기 프로필트리메톡시실란(III)대신 옥틸트리메톡시실란(VIII)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 수행하여 옥틸트리메톡시실란(VIII)으로 개질된 점토화합물을 제조하였다.
- <60> <실시예 3> 옥타데실트리메톡시실란(XVIII)으로 개질된 점토화합물의 제조
- <61> 상기 프로필트리메톡시실란(III)대신 옥타데실트리메톡시실란(XVIII)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 수행하여 옥타데실트리메톡시실란(XVIII)으로 개질된 점토화합물을 제조하였다.
- <62> <비교예 1>
- <63> 상업적으로 구매가능한 몬트릴로나이트(Cloisite[®] 20A, Southern Clay Co.USA)를 사용하였다.
- <64> 분석
- <65> (1) 수분흡수율 분석
- <66> 상기 실시예 1내지 3의 실란화합물로 개질된 점토화합물을 80 °C에서 12시간 진공 건조시킨 후 측정된 무게와 진공오븐(VO-10X, Lab Camp)에 30 °C, 200 mbar로 포화수증기계를 형성하여 24 시간 동안 방치시킨 후 무게를 열중량분석기(TGA, Q50, TA)로 측정하여 계산하고, 이를 통해 수분흡수율을 분석하여 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- <67> (2) X-선 회절 분석(WAXD)

<68> 나노복합체가 함유한 점토의 층간 거리를 Rigaku사의 DMAX 2500인 wide angle X-ray scattering(WAXD)으로 측정하였다. CuK α 의 파장은 40 kV와 40 mA를 적용하여 회절각 2 θ 를 1°/분의 속도로 2° ~ 10° 범위에서 스캐닝 하여 그 결과를 도 3에 나타내었고, 점토의 층간 거리는 하기의 Bragg's equation을 이용하여 계산하여 표 1에 나타내었다.

<69>
$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta$$

<70> (n : 정수, λ : X선 파장, d_{001} : 층간 거리, θ : 회절각)

표 1

시편	2 θ (°)	d_{001} (nm)
실시예1	3.7	2.4
실시예 2	3.6	2.5
실시예 3	3.3	2.7
비교예 1	3.7	2.4

<72> 도 1은 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 TGA 분석그래프이다. 도 2는 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 수분 흡수율의 상관관계를 분석한 그래프이다. 도 1에서 나타낸 바와 같이 실시예 2(2 중량%) 및 실시예 3(2 중량%)의 경우 비교예 1(2 중량%)의 질량감소보다 작은 것으로 나타났다.

<73> 도 2에서 나타낸 바와 같이 수분 흡수율이 비교예 1(0.9 중량%)> 실시예 1(0.79 중량%)> 실시예 2(0.55 중량%)의 순으로 현저히 감소하였으며 실시예 3(0.52 중량%)의 수분 흡수율은 실시예 2(0.55 중량%)보다 약간 적었다.

<74> 실란화합물의 탄소수가 증가함에 따라 실란화합물로 개질된 점토화합물의 수분흡수량이 개질 전의 점토보다 감소한 것으로 보아 소수성이 증가하였음을 알 수 있다.

<75> 도 3은 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 WAXD 패턴을 나타낸 그래프이다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 2 θ 는 3.7°, 실시예 1의 2 θ 는 3.7°, 실시예 2의 2 θ 는 3.6°, 실시예 3의 2 θ 는 3.3°으로 개질 전과 유사하다는 것을 알 수 있다.

<76> 또한 표 1은 비교예 1, 실시예 1 내지 3의 층간거리를 나타내고 있다. 비교예 1은 2.4 nm, 실시예 1은 2.4 nm, 실시예 2는 2.5 nm, 실시예 3은 2.7 nm로 실란화합물의 알킬사슬길이가 증가할수록 층간거리가 다소 증가하는 것을 알 수 있다. 다만, 그 증가 정도가 미세한 것은 개질반응이 점토의 가장자리에서 주로 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

<77> <실시예 4> 폴리프로필렌/프로필트리메톡시실란(Ⅲ)으로 개질된 점토화합물의 나노복합체의 제조

<78> 폴리프로필렌으로는 약 250,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 homo-polypropylene(YUHW POLYPRO® 4017)을 사용하였다.

<79> 상기 폴리프로필렌 294 g을 상기 실시예 1 점토화합물 6 g과 물리적으로 1차 혼합후 2축 압출기(L/D=40) 200 ℃로 가열하여 용융혼합시켰다. 이 생성물을 60 ℃에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켜 프로필트리메톡시실란(Ⅲ)으로 개질된 점토화합물을 함유하는 고분자/점토 나노복합체를 제조하였다.

<80> <실시예 5> 폴리프로필렌/옥틸트리메톡시실란(Ⅷ)으로 개질된 점토화합물의 나노복합체의 제조

<81> 실시예 1 대신 실시예 2를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 옥틸트리메톡시실란(Ⅷ)으로 개질된 점토화합물을 함유하는 고분자/점토 나노복합체를 제조하였다.

<82> <실시예 6> 폴리프로필렌/옥타데실트리메톡시실란(XⅧ)으로 개질된 점토화합물의 나노 복합체의 제조

<83> 실시예 2 대신 실시예 3을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 옥타데실트리메톡시실란(XⅧ)으로 개질된 점토화합물을 함유하는 고분자/점토 나노복합체를 제조하였다.

<84> <비교예 2> 폴리프로필렌/점토 복합체의 제조

<85> 개질된 점토화합물 대신 개질되지 않은 몬트모릴로나이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4의 방법과 동일한

방법으로 수행하여 개질되지 않은 점토를 함유하는 고분자/점토 나노복합체를 제조하였다.

<86> <비교예 3> 폴리프로필렌 고분자의 제조

<87> 폴리프로필렌을 2축 압출기내에서 200 ℃로 가열하여 용융시켜 제조하였다.

<88>

<89> 분석

<90> 상기 방법에 의해 생성된 폴리프로필렌/점토 나노복합체들을 WAXD으로 측정하여 그래프를 도 4에 나타내었고, 점토간 층간거리를 상기 Bragg's equation로 계산하여 표 2에 나타내었다.

표 2

<91>

시편	$2\theta(^{\circ})$	층간거리(nm)
실시예 4	2.9	3.0
실시예 5	2.9	3.0
실시예 6	2.9	3.0
비교예 2	2.7	3.3

<92> 또한, 울트라마이크로토머(Ultramicrotormer, RMC/MTX)로 다이아몬드 날을 사용하여 두께 90 nm로 잘라 준비된 상기 복합체의 모폴로지(Morphology)를 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, 이하 TEM)(philips CM200)을 사용하여 120 kV로 조사하고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

<93> 한편 액체질소하에서 비교예 2, 실시예 4 내지 6의 복합체를 파단시킨 후, 이의 파단면과 개질된 점토화합물의 분산성을 주사전자현미경/에너지분산분석기(SEM/EDS, Hitach, S-4200)로 조사하여 그 결과를 도 6a 내지 6d 에 나타내었다.

<94> 도 4는 비교예 2, 실시예 4, 실시예 5 및 실시예 6의 WAXD의 패턴을 비교한 그래프이다. 이를 바탕으로 각 나노복합체의 점토의 층간거리를 계산하여 표 2에 나타내었다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 비교예 2는 3.3 nm, 실시예 4는 3.0 nm, 실시예 5는 3.0 nm, 실시예 6은 3.0 nm이다. 폴리프로필렌과 혼합시킨 후, 순수한 점토를 함유하는 나노복합체의 층간거리에 비해 개질된 점토를 함유하는 나노복합체의 층간 거리가 다소 감소하는 것으로 나타났다. 이는 각 개질된 폴리프로필렌/점토 복합체종류와는 관계없이 층간 거리는 일정하다고 해석될 수 있으나, 고분자를 혼합시키지 않은 개질된 점토화합물 자체와 비교하는 경우 층간거리 증가한 것을 알 수 있다.

<95> 도 5는 TEM을 통해 비교예 1 및 실시예 6의 모폴로지를 나타낸 것이다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 비교예 1 및 실시예 6의 층간거리는 거의 같게 보인다. 이는 도 4 및 표 2의 결과와 유사한 경향성으로 점토의 층이 폴리프로필렌 모재내에 질서있게 적층된 구조를 가진다는 것을 보여주고 있다.

<96> 도 6a 내지 도 6d는 비교예 2, 실시예 4, 실시예 5 및 실시예 6의 파단면에 대한 SEM의 사진(좌측)과 EDS를 통한 Si 분포 맵핑(mapping)사진(우측)을 나타낸 것이다. 각각의 EDS Si 분포 맵핑사진에서, 밝은 점들은 Si 원자의 위치를 나타낸다. 도 6a 내지 도 6d에서 나타낸 바와 같이, 비교예 2, 실시예 4, 실시예 5, 실시예 6의 순서로 점개수가 줄어드는 것을 알 수 있으며, 특히 실시예 6의 맵핑사진에서는 밝은 점들은 거의 찾아볼 수 없다. 이는 복합체가 파단될 때 점토에서 밝은 점이 많이 발생할수록 파단면에 Si 원자가 더 많이 위치하는것을 나타낸다. 개질된 점토화합물의 알킬사슬 길이에 따라 점토의 응집도가 줄어드는 것을 알 수 있으며, 실시예 6의 점토는 응집이 거의 없이 잘 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 그러므로 알킬사슬의 길이가 긴 실란화합물로 점토를 개질할 경우, 점토와 폴리프로필렌 사이의 상용성을 증가시키는 것을 알 수 있다.

표 3

<97>

시편	점의 개수(개/cm ²)
실시예 4	1.7×10^5
실시예 5	8.0×10^4

실시예 6	1.5×10^4
비교예 2	5.7×10^5

<실험예 1> 기계적 물성 측정

본 발명에 따른 고분자/실란화합물로 개질된 점토 나노복합체의 기계적 물성의 향상 정도를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

(1) 인장 성질 측정

상기 나노 복합체의 인장 성질은 Univesal Testing Machine(UTM, LLOYD Instruments, Model No. LR10K)을 이용하여 하였다. 실시예 4 내지 6에서 제조된 폴리프로필렌/실란화합물로 개질된 점토 나노복합체, 비교예 2에서 제조된 폴리프로필렌/순수점토 나노복합체 및 비교예 3에서 제조된 폴리프로필렌 시편을 아령형 3호(KSM 6518) 형태로 제작하여 ASTM D-638에 의해 5mm/분의 테스트 속도로 측정하였고, Load cell은 500N을 사용하였다. 그리고 각각의 측정값은 최소한 5번 이상 측정하여 평균값을 얻었다.

시편에 따른 인장 성질의 측정 결과를 표 3에 나타내었다.

표 4

시편	인장 탄성율(MPa)	인장 신율(%)	항복 응력(MPa)
실시예 4	1830	10	36
실시예 5	2010	10	37
실시예 6	2340	85	36
비교예 2	1610	10	35
비교예 3	1480	148	36

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 항복 응력은 35 ~ 37 MPa로 모두 유사하지만, 순수한 폴리프로필렌인 비교예 3(인장 탄성율: 1480 MPa)에 비해 비교예 2(인장 탄성율: 1610 MPa), 실시예 4(인장 탄성율: 1830 MPa), 실시예 5(인장 탄성율: 2010 MPa), 실시예 6(인장 탄성율: 2340 MPa)의 인장 탄성율이 향상되는 것을 알 수 있었고, 특히 실시예 6의 인장 탄성율은 비교예 3에 비해 60 %가 증가되는 것을 알 수 있었다. 한편, 비교예 3의 인장 신율은 148 %, 비교예 2, 실시예 4 내지 5의 복합체의 인장 신율은 10%로 감소하였으나, 실시예 6의 인장 신율은 85 %인 것으로 비교적 높게 나타나는 것을 확인하였다. 그러므로 모든 점토가 보강제(reinforcing filler)로 작용하여 정도의 차이는 있으나, 점토의 종류와에 상관없이 모두 인장 탄성율이 향상되었음을 알 수 있으며, 특히 실시예 6은 다른 예들보다 인장 탄성율을 현저히 향상시키고, 인장 신율의 감소를 방지함을 알 수 있다. 이로부터 C₁₈ 알킬사슬이 있는 실란화합물로 개질된 점토화합물과 폴리프로필렌의 계면간 상호작용(interfacial interaction)이 향상되었음을 알 수 있다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 것과 같이, 본 발명에 따른 고분자/점토 나노복합체는 투명성을 유지하면서도 인장 탄성율, 인장 신율 등의 기계적 물성이 뛰어나므로 이러한 특성이 요구되는 자동차용, 전자정보용, 건축토목용 및 의료용 등 기계의 진동 및 충격 흡수용 탄성체와 같이 탄성체의 물성 및 투명성이 완제품의 내구성이나 품질에 지대한 영향을 미치는 부품 등에 있어서 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 일실시예에 따른 순수한 점토들과 실란화합물로 개질된 점토들의 TGA 분석 그래프이고, (a): 비교예 1, (b): 실시예 1, (c): 실시예 2, (d): 실시예 3)

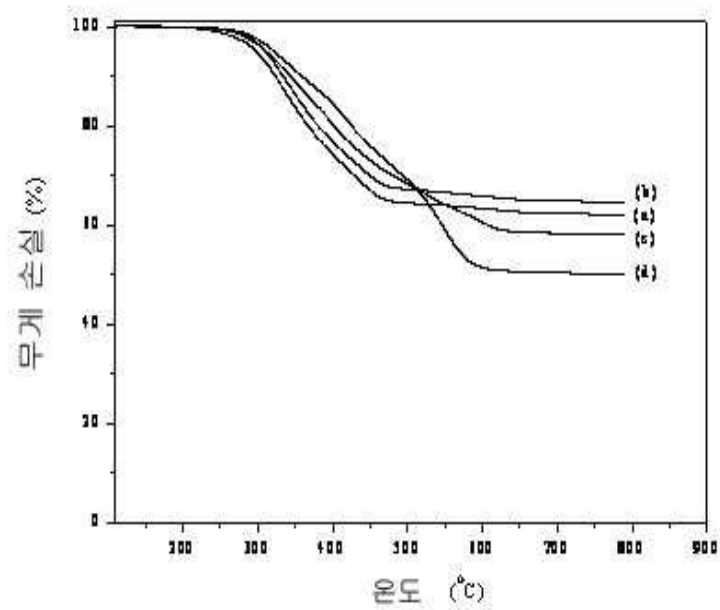
도 2는 본 발명에 의한 일실시예에 따른 순수한 점토들과 실란화합물로 개질된 점토들의 소수성 분석 그래프이고, (a): 비교예 1, (b): 실시예 1, (c): 실시예 2, (d): 실시예 3)

도 3은 본 발명에 의한 일실시예에 따른 순수한 점토들과 실란화합물로 개질된 점토들의 XRD 패턴 분석 그래프이고, (a): 비교예 1, (b): 실시예 1, (c): 실시예 2, (d): 실시예 3)

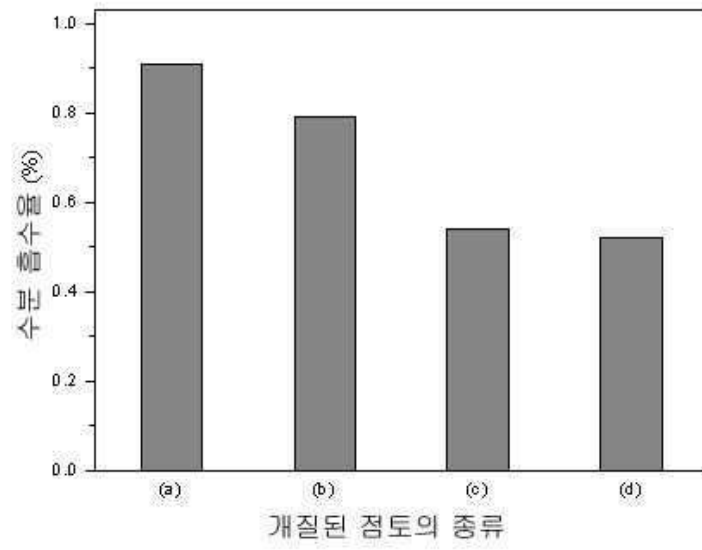
- <4> 도 4는 본 발명에 의한 일실시예에 따른 폴리프로필렌/점토 나노복합체의 XRD 패턴 분석 그래프이고, ((a): 비교예 2, (b): 실시예 4, (c): 실시예 5, (d): 실시예 6)
- <5> 도 5는 본 발명에 의한 일실시예에 따른 폴리프로필렌/점토 나노복합체의 TEM 이미지 사진이고, ((a): 비교예 2, (b): 실시예 6)
- <6> 도 6a 내지 6d는 본 발명에 의한 일실시예에 따른 폴리프로필렌/점토 나노복합체의 SEM 이미지 및 EDS mapping 사진이다.

도면

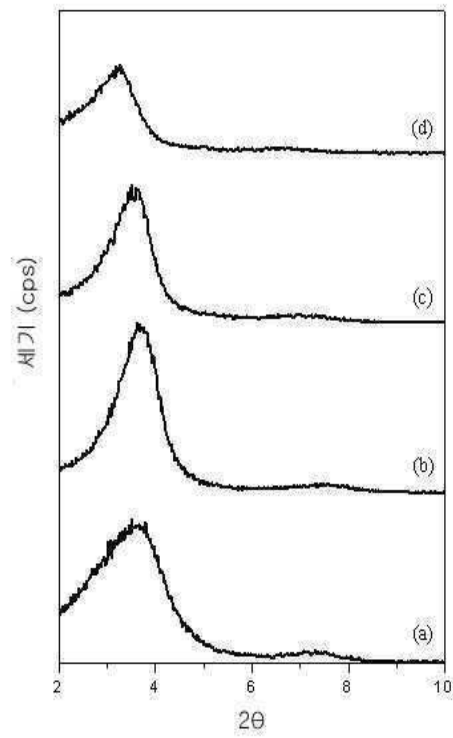
도면1



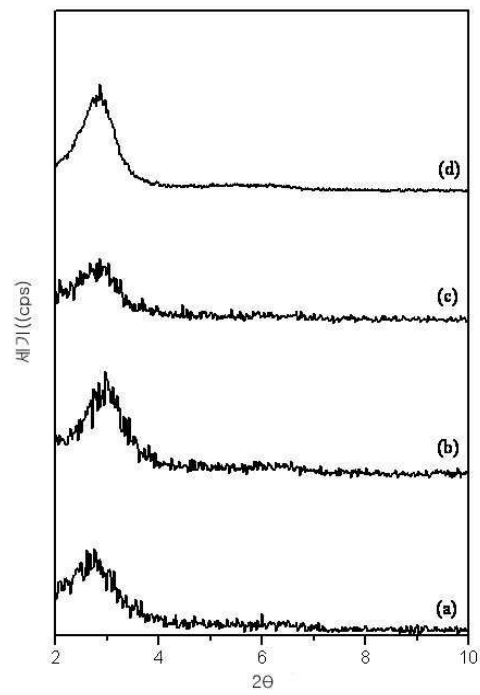
도면2



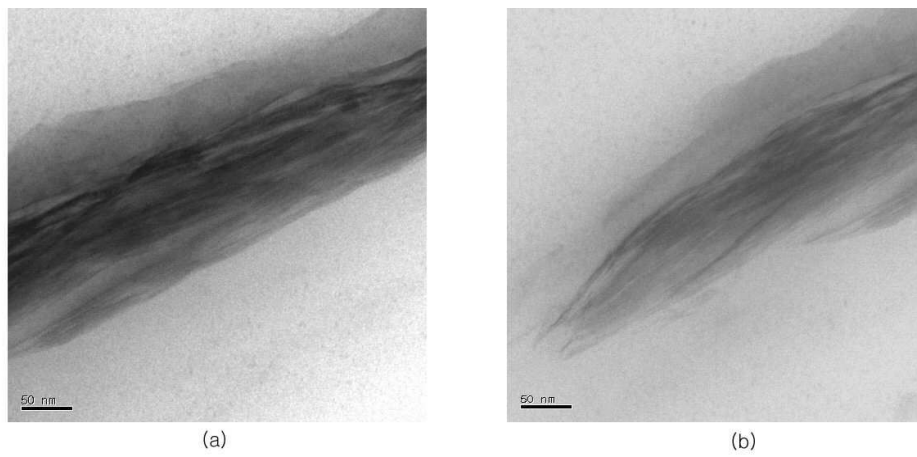
도면3



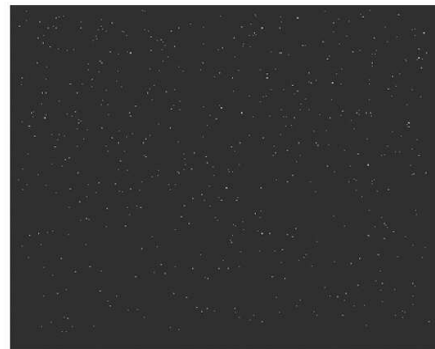
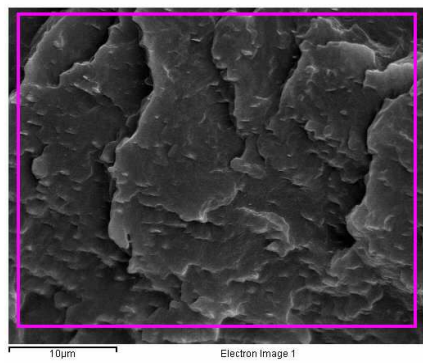
도면4



도면5

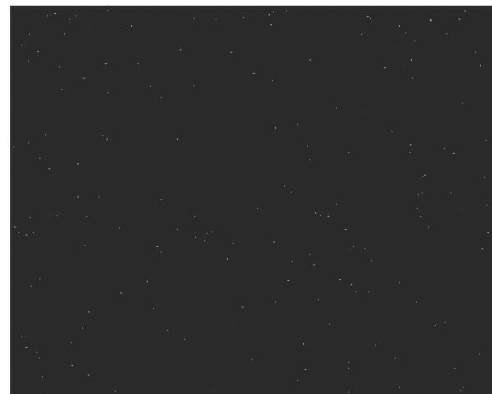
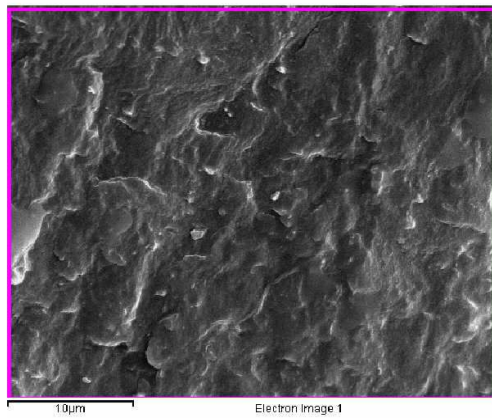


도면6a



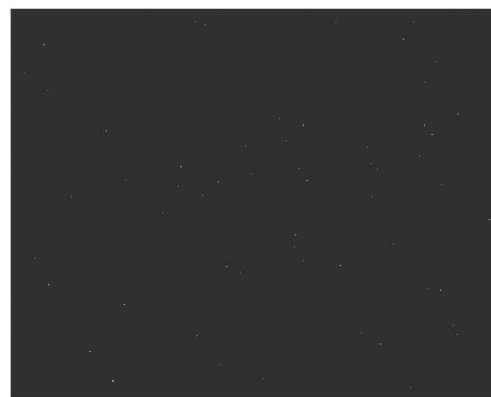
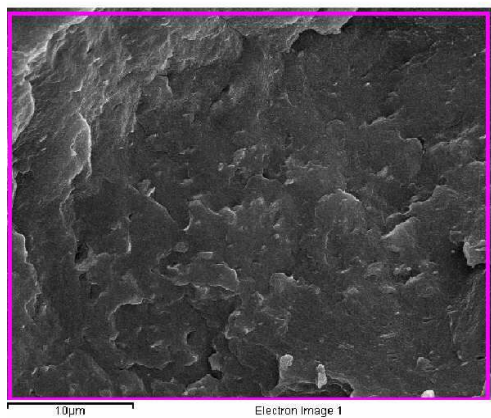
Si Ka1

도면6b



Si Ka1

도면6c



Si Ka1

도면6d

