

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0058055 (43) 공개일자 2011년06월01일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>C09C 3/12</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0114711 (22) 출원일자 2009년11월25일 심사청구일자 2009년11월25일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 박수진 대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-403 김병주 대전광역시 중구 사정동 우남스타원 아파트 103동 1002호 (74) 대리인 유완식, 이은철	

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 실란-몬로틸로나이트 강화 고강도 나노복합재의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 내부 이온을 제거한 몬로틸로나이트(MMT)의 표면특성을 고분자 수지와 최적합하게 유도하기 위해 실란계 화합물로 표면처리한 후 강화제로 사용한 실란-몬로틸로나이트 강화 고강도 나노복합재의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 제조된 나노복합재는 범용 복합재에 비해 낮은 강화제 함량에도 불구하고 높은 기계적 물성을 나타내기 때문에 각종 엔지니어링 플라스틱 분야에 유용하게 이용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 몬모릴로나이트(MMT)의 내부 Na^+ 이온을 이온교환반응을 통해 제거하고;
- (2) 상기 내부 이온이 제거된 몬모릴로나이트(MMT)를 실란계 화합물로 표면처리하고; 및
- (3) 상기 표면처리된 몬모릴로나이트(MMT)를 강화제로 사용하여 고분자 나노복합재를 제조하는; 단계를 포함하는 실란-MMT 강화 고강도 나노복합재의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 실란계 화합물은 γ -아미노프로필트리에톡시실란(γ -amino propyl triethoxy silane, APS), γ -글리시독시프로필메톡시실란(γ -glycidoxy propyl methoxy silane, GPS), 및 γ -메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란(γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane, MPS) 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 실란-MMT 강화 고강도 나노복합재의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 실란계 화합물은 물, 메탄올, 에탄올, 부탄올 등과 같은 C1 내지 C4의 저급 알코올의 극성용매 또는 이들의 1 : 0.1 내지 1 : 10의 혼합비를 갖는 혼합용매에 0.01 내지 10중량%의 농도로 용해하여 사용하는 것을 특징으로 하는 실란-MMT 강화 고강도 나노복합재의 제조방법.

청구항 4

제 4항에 있어서,

상기 실란 화합물의 용액의 산도는 pH 1.0 내지 6.5인 것을 특징으로 하는 실란-MMT 강화 고강도 나노복합재의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 몬모릴로나이트(MMT)는 최종적으로 제조되는 고분자 나노복합재 내에 0.1 내지 30중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 실란-MMT 강화 고강도 나노복합재의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 실란-몬모릴로나이트 강화 고강도 나노복합재의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 내부 이온을 제거한 몬모릴로나이트(MMT)의 표면특성을 고분자 수지와 최적합하게 유도하기 위해 실란계 화합물로 표면처리한 후 강화제로 사용한 나노복합재료 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 몬모릴로나이트(Monmorillonite, MMT), 헥토라이트(hectorite) 및 스파나이트(spanite)와 같은 마이카 형태(mica type)의 실리케이트는 적당한 삽입/박리 특성을 가지고 있고, 이러한 클레이(clay)는 작은 입자크기의 층상광물이기 때문에 고분자 강화 재료로서 나노 스케일의 복합재료 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다.
- [0003] 나노복합재료의 경우, 층상광물은 유기 고분자에 정전기적 인력을 작용하여 분산 및 접착 등이 용이하지 않으므로 고분자의 첨가제로 사용하기 위해서는 친수성을 지니는 클레이 표면 개질이 필수적이다. 따라서, 층상광물을 이용한 나노복합재료의 물성을 향상시키기 위해 양이온 교환으로 표면을 개질하는 연구가 많이 보고되었다.
- [0004] 한편, 일반적으로 고분자 기지로 사용되는 에폭시 수지(EP)는 반응성이 있는 에폭사이드기의 영향으로 단량체로부터 중합체를 형성하는데 많은 반응 메카니즘이 알려져 있으며, 높은 인장강도와 탄성률, 우수한 내열성 및 내약품성, 전기적 특성, 그리고 치수 안정성 등의 물성을 갖고 있어서 코팅 컴파운드, 구조용 접착제, 절연재료, 전자부품, 강화 플라스틱, 고기능성 복합재료의 매트릭스 수지 등이 사용되고 있다.
- [0005] 고분자 나노복합재료는 하나 또는 그 이상의 나노 충전재(또는 강화제)와 고분자 매트릭스로 구성되어 다양한 재료 설계가 가능하다는 장점이 있으며, 기존 일반 복합재료에서 기대하지 못하는 높은 기계적, 열적, 전기적 특성이 발현되기도 한다.
- [0006] 또한, 기계적 강도에 있어서는 기본적으로 나노 충전재와 고분자 수지의 특성에 영향을 받으나 응력전달은 강화제와 고분자 매트릭스의 계면을 통해 일어나게 되므로 나노복합재료의 기계적, 기능적 물성은 나노 충전재의 양, 입자크기, 표면성질, 제조공정의 조업 변수 등에 영향을 받으며, 특히 충전재/고분자 매트릭스 사이의 계면 접착력 또는 경계층의 성질에 큰 영향을 받는다.
- [0007] 물리화학적으로 고체상 표면 또는 계면 특성은 두 가지 서로 다른 조성 사이에서 일어나는 분자간의 인력성(molecular interaction properties)과 동일시 할 수 있으며, 이를 표면 자유에너지(Gibbs surface free energy) 또는 과잉 자유에너지(excess free energy)라 일컫는다. 이러한 계면에서의 결합은 분자간력(intermolecular force)과 표면 자유에너지의 관점에서 기술될 수 있고, 고체의 표면 자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 중 접촉각 측정방법은 여러 공정 과정에서 일어나는 고체의 흡착(adsorption), 젖음(wetting), 및 접착(adhesion) 현상 등을 예측가능하게 한다.
- [0008] 접촉각은 주로 젖음성(wettability)을 측정하는데 이용되며, 이러한 젖음성 등을 이용하여 고체 물질의 친수성(hydrophilicity)과 소수성(hydrophobicity) 등의 물성을 측정할 수 있다.
- [0009] 실리카, 운모, 카본블랙, 탈크, 금속분말이나 금속박판과 같은 판상이나 입사의 충전재들은 고분자 기재에 충전시킬 경우, 충전재/고분자 기재간의 계면 균열(crack) 발생이나 분산성의 저하 등에 의해 인장강도, 충격강도, 또는 굴곡강도 등과 같은 복합재료의 고유물성을 저하시킨다.
- [0010] 복합재료의 기계적, 기능적 물성 향상을 위해 열표면처리, 표면코팅(무기질 또는 유기질 코팅) 및 커플링제 처리(실란 또는 티탄산염(titanate)) 등과 같은 충전제 또는 고분자 표면처리를 사용하였다.
- [0011] MMT와 같은 층상형 충전제(filler)를 이용한 복합재료는 MMT 내부의 나트륨(Na^+) 이온을 제거하고 이를 다시 산 또는 염기성으로 처리하여 고분자와 복합재료를 만드는 방법들이 개발되었다. 그러나, 이러한 방법은 MMT와 고분자와의 물리적 영킴에 의한 복합화는 이루어질 수 있으나 MMT와 고분자 계면의 낮은 결합력으로 인해 약간의 충격에도 그 계면에서 결합이 쉽게 발생한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0012] 결국 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하고자 안출된 것으로, 본 발명의 주된 목적은 내부 이온을 제거한 몬모릴로나이트(MMT)의 표면특성을 고분자 수지와 최적합하게 유도하기 위해 실란계 화합물로 표면처리한 후 강화제로 사용한 나노복합재료 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 내부 이온을 제거한 몬모릴로나이트(MMT)를 실란계 화합물로 표면처리

한 후 강화제로 사용하여 제조된 실란-MMT 강화 고강도 나노복합재를 제공한다.

- [0014] 또한, 본 발명은 (1) 몬모릴로나이트(MMT)의 내부 Na^+ 이온을 이온교환반응을 통해 제거하고; (2) 상기 내부 이온이 제거된 몬모릴로나이트(MMT)를 실란계 화합물로 표면처리하고; 및 (3) 상기 표면처리된 몬모릴로나이트(MMT)를 강화제로 사용하여 고분자 나노복합재를 제조하는; 단계를 포함하는 실란-MMT 강화 고강도 나노복합재의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0016] 본 발명의 실란 화합물로 표면처리된 몬모릴로나이트(MMT)를 제조하기 위하여, 먼저 몬모릴로나이트(MMT)는 내부의 Na^+ 이온을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0017] 이때, 내부 이온의 제거는 양이온 교환반응으로 제거할 수 있는데, 구체적으로는 도데실아민(dodecylamine)을 물에 녹인 다음 여기에 진한 염산을 첨가하여 합성한 도데실암모늄클로라이드(dodecylammonium chloride)와 물에 미처리 MMT를 분산시켜 제조한 현탁액을 혼합하여 교반 후 원심분리기를 이용하여 여과시키고, 여과된 MMT를 뜨거운 물에 넣고 교반하여 다시 원심분리기로 여과하는 과정을 통해 가능하며, 도데실암모늄 이온이 치환된 MMT(DA-MMT)를 얻을 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 과정을 수회 반복하여 남아있는 아민과 염소 이온을 완전히 제거하고, 열풍식 건조오븐에서 충분히 건조시킨 다음 저온 분쇄기(freezer mill)로 분쇄하여 다음 과정에 이용하는 것이 좋다.
- [0019] 상기와 같이 제조된 DA-MMT는 비닐(vinyl), 에폭시(epoxy), 스티릴(styryl), 메타아크릴옥시(methacryloxy), 아크릴옥시(acryloxy), 아미노(amino), 클로로프로필(chloropropyl), 설퍼도(sulfido), 이소시아네이트(isocyanato) 등을 주요 관능기로 가지는 실란(silane) 화합물, 바람직하게는 γ -아미노프로필트리에톡시실란(γ -amino propyl triethoxy silane, APS), γ -글리시독시프로필메톡시실란(γ -glycidoxy propyl methoxy silane, GPS), 및 γ -메타아크릴옥시 프로필 트리메톡시실란(γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane, MPS) 중에서 선택되는 실란계 화합물을 사용하여 표면처리 한다.
- [0020] 표면처리를 위해 실란 화합물은 물, 메탄올, 에탄올, 부탄올 등과 같은 C1 내지 C4의 저급 알코올의 극성용매 또는 이들의 약 1 : 0.1 내지 1 : 10의 혼합비를 갖는 혼합용매에 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.0중량%의 농도로 용해하여 사용하는 것이 좋다.
- [0021] 너무 낮은 농도의 실란 화합물 용액은 전체적인 처리시간을 증가시켜 비효율적이며, 너무 높은 처리 농도는 잔여 실란 화합물을 MMT 표면에 잔류시켜 추후 복합재를 제작할 때 결합의 요인으로 작용될 수 있다.
- [0022] 상기 농도로 제어된 실란 화합물은 아세트산을 이용하여 pH를 1.0 내지 6.5, 바람직하게는 pH 3.0 내지 pH 5.0으로 적정한 후 사용하는 것이 좋다. 너무 낮은 pH는 MMT 표면에 균열을 발생시켜 결합의 요인으로 작용될 수 있고, 너무 높은 pH는 산도가 너무 낮아 처리 효율의 감소를 가져오기 때문이다.
- [0023] 이렇게 실란 화합물로 표면처리 된 몬모릴로나이트(MMT)는 고분자 기지로 에폭시와 같이 소수성을 가지는 고분자 수지를 사용하여, 바람직하게는 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지 등의 열경화성 수지를 선택하여 초음파 장치를 이용해 배합하는 것이 좋다. 표면처리 시 MMT 층간 사이에 다량의 공기가 함유될 수 있는데, 상기 공기층이 제거되지 않은 채 복합재료를 제조하면 결합의 원인이 될 수 있기 때문에 초음파 장치로 공기를 제거하는 것이 바람직하다.
- [0024] 이후, 교반을 계속하면서 승온 속도를 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 하여 고분자 나노복합재를 제조한다. 나노복합재 제조시 MMT의 함량은 0.1 내지 30중량%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1 내지 10중량%가 좋다.
- [0025] MMT의 함량이 너무 낮은 경우에는 기계적 강도의 증가에 큰 영향을 미치지 않으며, 반대로 과량 함유된 경우에는 고분자 수지간의 결합력을 떨어뜨리게 된다.
- [0026] 본 발명은 또한 본 발명의 고분자 나노복합재가 목적하는 특성에 손상을 주지 않는 범위로 통상적으로 나노복합재 제작시 사용되는 분산제, 경화제 및/또는 내후성제 등을 추가로 포함할 수 있다.

효과

- [0027] 본 발명은 실란 화합물로 표면처리된 몬모릴로나이트(MMT)를 사용하여 제조된 실란-MMT 강화 고강도 나노복합재

및 그 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

[0028] 본 발명에 따라 제조된 실란-MMT 강화 고분자 나노복합체는 범용 복합체에 비해 낮은 강화제 함량에도 불구하고 높은 기계적 물성을 나타내기 때문에 각종 엔지니어링 플라스틱 분야에 유용하게 이용될 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명에 따른 방법은 충전제로서 MMT와 같이 층상형 광물이나 기타 친수성 표면을 가지는 소재를 사용하여 고강도 나노복합체를 제조하는 것이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0031] 측정예 1. 표면자유에너지 측정

[0032] 본 발명에서는 실란 화합물로 표면처리된 몬모릴로나이트(MMT)의 표면자유에너지를 접촉각 측정법으로, 젖음액(wetting liquids)을 떨어뜨린 후 형성된 각은 5초 이내에 측정하였다.

[0033] 이때, 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 증류수와 디요오도메탄(diiodomethane)이며, 각 시편에 대해 10번 이상 접촉각을 측정한 후 그 평균값을 취하였다.

[0034] 측정예 2. 기계적 강도 측정

[0035] 임계 응력 세기 인자(critical stress intensity factor, K_{IC})는 MMT의 무게 함량비에 따라서 각각 10개의 SENB(Single Edge Notched Bending) 시편을 준비한 후 Instron Flexural test(Instron Model 1125, LLOYD Instruments, USA)를 사용하여 ASTM D 5045-91a에 준해 측정하였으며 $50 \times 10 \times 5$ mm의 크기로 절단하였다.

[0036] 또한, 지지대간 거리와 시편 두께와의 비(span-to-depth ratio)는 4 : 1로 고정하고, cross-head speed는 1 mm/분으로 유지하였다.

[0037] 준비예 1. DA-MMT 제조

[0038] 도데실아민(dodecylamine) 10 g을 1 ℓ의 물에 녹인 다음 여기에 진한 염산(35%)을 10 ml 첨가하여 합성한 도데실암모늄클로라이드(dodecylammonium chloride, DA)에 1 ℓ의 물에 미처리 몬모릴로나이트(MMT) 10 g을 분산시켜 제조한 현탁액을 혼합하여 24 시간 동안 교반 후 원심분리기를 이용하여 여과시키고, 여과된 MMT를 뜨거운 물에 넣고 1 시간 교반하여 다시 원심분리기로 여과하는 과정을 통해 가능하며, 도데실암모늄 이온이 치환된 MMT(DA-MMT)를 제조하였다.

[0039] 상기 과정을 수회 반복하여 남아있는 아민과 염소 이온을 완전히 제거한 다음 열풍식 건조오븐에서 24 시간 건조시키고, 저온 분쇄기(freezer mill)로 분쇄하여 다음 실험에 이용하였다.

[0040] 실시예 1.

[0041] 상기에서 제조한 DA-MMT 10 g을 500 ml γ -아미노프로필트리에톡시실란(γ -amino propyl triethoxy silane, APS) 용액(pH 3, 0.1중량%)에서 1시간 동안 처리하여 APS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0042] 에폭시 수지에 상기의 APS-MMT를 1.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류 오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 APS-MMT/에폭시 복합체를 제조하였다.

[0043] 이렇게 제조된 APS-MMT의 표면 자유에너지 및 APS-MMT/에폭시 복합체의 기계적 강도(K_{IC})를 측정한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0044] 실시예 2.

[0045] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -아미노프로필트리에톡시실란(APS) 용액(pH 4, 0.5중량%)에서 1시간 동안 처리하여 APS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0046] 에폭시 수지에 상기의 APS-MMT를 2.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류 오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 APS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0047] 실시예 3.

[0048] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -아미노프로필트리에톡시실란(APS) 용액(pH 5, 1.0중량%)에서 1시간 동안 처리하여 APS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0049] 에폭시 수지에 상기의 APS-MMT를 5.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류 오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 APS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0050] 실시예 4.

[0051] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -아미노프로필트리에톡시실란(APS) 용액(pH 5, 1.0중량%)에서 1시간 동안 처리하여 APS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0052] 에폭시 수지에 상기의 APS-MMT를 10.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류 오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 APS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0053] 실시예 5.

[0054] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -메타아크릴옥시 프로필 트리메톡시실란(γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane, MPS) 용액(pH 3, 0.1중량%)에서 1시간 동안 처리하여 MPS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0055] 에폭시 수지에 상기의 MPS-MMT를 1.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류 오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 MPS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0056] 실시예 6.

[0057] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -메타아크릴옥시 프로필 트리메톡시실란(MPS) 용액(pH 4, 0.5중량%)에서 1시간 동안 처리하여 MPS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0058] 에폭시 수지에 상기의 MPS-MMT를 2.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류 오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 MPS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0059] 실시예 7.

[0060] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -메타아크릴옥시 프로필 트리메톡시실란(MPS) 용액(pH 5, 1.0중량%)에서 1시간 동안 처리하여 MPS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0061] 에폭시 수지에 상기의 MPS-MMT를 5.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류 오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 MPS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0062] 실시예 8.

[0063] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -메타아크릴옥시 프로필 트리메톡시실란(MPS) 용액(pH 5, 1.0중량%)에서 1시간 동안 처

리하여 MPS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0064] 에폭시 수지에 상기의 MPS-MMT를 10.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 MPS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0065] **실시예 9.**

[0066] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -글리시독시프로필메톡시실란(γ -glycidoxy propyl methoxy silane, GPS) 용액(pH 3, 0.1중량%)에서 1시간 동안 처리하여 GPS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0067] 에폭시 수지에 상기의 GPS-MMT를 1.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 GPS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0068] **실시예 10.**

[0069] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -글리시독시프로필메톡시실란(GPS) 용액(pH 4, 0.5중량%)에서 1시간 동안 처리하여 GPS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0070] 에폭시 수지에 상기의 GPS-MMT를 2.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 GPS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0071] **실시예 11.**

[0072] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -글리시독시프로필메톡시실란(GPS) 용액(pH 5, 1.0중량%)에서 1시간 동안 처리하여 GPS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0073] 에폭시 수지에 상기의 GPS-MMT를 5.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 GPS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0074] **실시예 12.**

[0075] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -글리시독시프로필메톡시실란(GPS) 용액(pH 5, 1.0중량%)에서 1시간 동안 처리하여 GPS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0076] 에폭시 수지에 상기의 GPS-MMT를 10.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 GPS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0077] **비교예 1.**

[0078] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -아미노프로필트리에톡시실란(APS) 용액(pH 2, 0.01중량%)에서 1시간 동안 처리하여 APS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0079] 에폭시 수지에 상기의 APS-MMT를 0.1중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 APS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

[0080] **비교예 2.**

[0081] DA-MMT 10 g을 500 ml γ -글리시독시프로필메톡시실란(GPS) 용액(pH 6, 2.0중량%)에서 1시간 동안 처리하여 GPS-MMT를 제조한 후, 120℃에서 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

[0082] 에폭시 수지에 상기의 GPS-MMT를 15.0중량%를 첨가한 후 경화제를 서서히 첨가하면서 완전히 용해시킨 다음 대류오븐에서 승온속도 5℃/분으로 하고 200℃에서 경화하여 GPS-MMT/에폭시 복합재를 제조하였다.

표 1

[0083] 본 발명에 따른 실란-MMT의 표면자유에너지 및 실란-MMT/에폭시 복합재의 기계적 강도

구분	표면자유에너지(mN/m)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
미 처리	40.5	2.5
실시예 1	47.6	3.2
실시예 2	53.1	3.6
실시예 3	58.2	4.4
실시예 4	55.4	4.0
실시예 5	45.2	3.1
실시예 6	51.0	3.5
실시예 7	55.5	4.1
실시예 8	52.0	3.4
실시예 9	43.2	2.9
실시예 10	48.3	3.3
실시예 11	51.0	3.8
실시예 12	49.2	3.3
비교예 1	40.8	2.6
비교예 2	42.5	2.1

[0084] 단, 상기의 결과는 10회 이상 측정된 결과를 평균하여 얻은 값이다.

[0085] 상기 표 1은 본 발명에 따라 제조된 실란-MMT의 표면에너지와 실란-MMT/에폭시 복합재의 기계적 강도(K_{IC}) 값을 나타낸 것으로, 표면자유에너지의 증감에 따라 기계적 물성인 K_{IC}의 증감도 이루어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 실란계 화합물로 표면처리된 MMT와 고분자 기지 간의 계면결합력이 실란계 화합물로 표면처리된 MMT의 표면자유에너지에 준하여 증감한다는 것을 의미한다.

[0086] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.