

폴리머콘크리트의 결합제로서 PET재활용 폴리머와 나노 MMT 복합체의 특성

Characterization of Polymer and Nano-MMT-composite as Binder of Recycled-Pet Polymer Concrete

조 병 완 * 박 승 국 * *
Jo, Byung Wan Park, Seung Kook

ABSTRACT

Recently, polymer-clay hybrid materials have received considerable attention from both a fundamental research and application point of view. This organ-inorganic hybrid, which contains a nanoscale dispersion of the layered silicates, is a material with greatly improved thermal and mechanical characteristics. Two classes of nanocomposites were synthesized using an unsaturated polyester resin as the matrix and sodium montmorillonite as well as an organically modified montmorillonite as the reinforcing agents. X-ray diffraction pattern of the composites showed that the interlayer spacing of the modified montmorillonite were exfoliated in polymer matrix. The mechanical properties also supported these findings, since in general, tensile strength, modulus with modified montmorillonite were higher than the corresponding properties of the composites with unmodified montmorillonite. Adding organically modified clay improved the tensile strength of unsaturated polyester by 22% and the tensile modulus of unsaturated polyester was also improved by 34%.

1. 서 론

폴리머 복합체는 우수한 강도와 내구성으로 건설현장에서 프리캐스트 부재 및 보수, 보강재로서 널리 쓰이고 있다. 불포화 폴리에스테르 수지는 FRP와 폴리머 콘크리트등의 폴리머 복합체에 널리 쓰이는 결합제로서 불포화 폴리에스테르 수지의 성능과 경제성을 높이고자 생산 단가를 낮추기 위한 PET 재생 불포화 폴리에스테르가 생산되고 있다. 또한 나노 소재를 이용한 수지의 성능을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다. MMT는 점토 광물의 일종으로서 플라스틱의 기계적, 열적특성을 향상시키기 위해 사용되고 있다. 특히 나노 MMT는 나노미터 두께의 극미립 판상입자들로서, 여러 가지 화학물을 써서 화학적으로 개량하면 모노머(monomer) 또는 폴리머(polymer)와 친화도가 높은 점토복합체를 제조할 수 있다. 지금까지는 천연산 스멕타이트, 특히 몬모릴로나이트가 대규모 광상에 비교적 다량으로 분포하고, 쉽게 채굴할 수 있으며, 가격이 저렴하기 때문에 다양한 용도로 응용되고 있다.

1993년, 일본 연구진들은 아미노라우릴산이 삽입된 스멕타이트계 점토인 몬모릴로나이트를 아미드중합 중에 분산시킨 결과, 몬모릴로나이트의 층간에 폴리아미드가 도입되어 실리케이트 층간거리가 100Å 이상이나 되고 실리케이트층이 한층 한층 균일하게 고분자 매트릭스에 분산되는 현상을 발견하였다.¹⁻⁴ 또 이렇게 합성된 고분자 복합체는 종횡비(aspect ratio)가 매우 큰 실리케이트층이 고분자 매트릭스에 한층 한층 균일하게 분산되어 있기 때문에, 고분자 복합체의 기계적 강도나 고온 특성이 현저히 향상된다는 점도 함께 보고하였다. 이 후, 이런 류의 나노복합재료에 대한 많은 연구가 현재 진행중이다.

* 정희원, 한양대학교 토목공학과 교수

* * 정희원, 한양대학교 대학원

고분자/Clay 복합체는 제조에 사용된 층상실리케이트와 유기화제의 종류 및 유기화제가 치환되어 있는 양, 고분자의 구조 그리고 제조방법 등에 의해 크게 3종류의 복합체 구조가 얻어지게 된다.(그림 1)

고분자와 층상 실리케이트 간에 친화력이 없어서 고분자 사슬이 실리케이트 interlayer로의 intercalation이 되지 않아 고분자 사슬이 실리케이트 화합물을 감싸고 있는 형태는 기존의 마이크로 복합체와 같은 구조를 갖게 되며 고분자 사슬이 실리케이트 층 간격이 더 벌어지며 고분자 사슬과 실리케이트 층이 번갈아 가며 존재하는 구조를 intercalation 되었다고 하며, 실리케이트의 각 층들이 고분자 매트릭스에 박리된 형태로 분산되어 있는 복합체를 exfoliation 되었다고 한다. 이러한 경우 실리케이트 층이 가지고 있던 규칙적인 배열이 깨지게 되며 나노크기로 분산이 이루어 진다.

나노복합체의 제조방법은 크게 용융혼합법과 in situ 삽입중합법으로 크게 나뉘며 각 고분자 또는 단량체와 점토 간의 화학적 인력과 같은 상호관계를 미리 파악하여 적절한 방법을 사용하여야 한다. 이때 점토의 기질 고분자내에서의 분산형태에 따라 최종 나노복합체는 '삽입형'과 박리형으로 구분되며 특히 점토의 각층이 모두 단일층으로 박리되어 불규칙하게 기질 고분자에 분산되는 '박리형' 나노복합체가 아직 규칙적인 층상구조를 유지하고 있는 '삽입형' 나노복합체보다 뛰어난 특성을 나타내기 때문에 여러 종류의 고분자를 이용한 '박리형' 나노복합체를 제조하기 위한 노력이 이루어지고 있다.⁵⁻⁶

폴리머콘크리트에 사용되는 대표적인 열경화성 수지인 PET를 재활용한 불포화 폴리에스테르(UP)에 두종류의 몬로릴로나이트(MMT)를 분산상으로 UP에 첨가하여 나노복합체와 폴리머콘크리트를 제조하였으며 이때 MMT의 종류에 따른 MMT의 분산에 미치는 영향과 기계적, 열적 성질을 알아보았다.

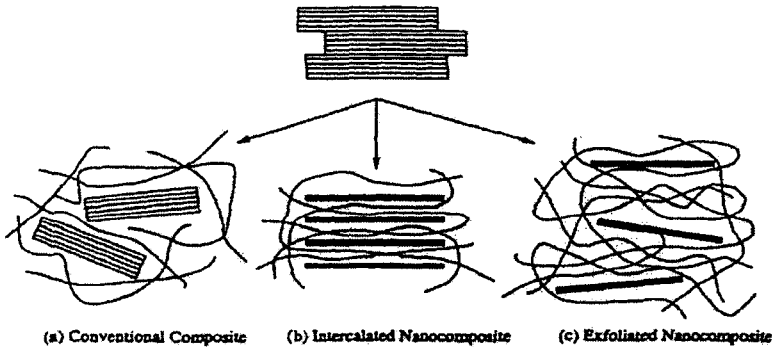


그림 1 고분자 나노복합체의 층간삽입(intercalation) 및 박리(exfoliation)

2. 실험

2.1 사용 재료

사용된 재료는 Cloisite® Na⁺, 30B를 사용하였고 30B의 경우 층간 유기개질제로 methyl tallow bis-2-hydroxyethyl(MT2EtOH)암모늄염이 사용되었다.

본 연구에서 사용된 수지는 PET를 재활용한 불포화 폴리에스테 수지로 코발트계 경화촉진제가 첨가되어 있는 C사의 제품으로서 성분은 표 1과 같다.

표 1 Cloisite® Na⁺와 Cloisite® 30B의 특성

Property	Cloisite® Na ⁺	Cloisite® 30B
Modifier	None	Methyl, tallow bis-2-hydroxyethyl
Modifier(wt%)	0	30
X-Ray resulted d ₀₀₁ (nm)	1.17	1.85

표 2 불포화폴리에스테르수지 특성

종류	Recycled PET	Propylene glycol Diethylene glycol Dipropylene glycol	Terephthalic acid, Maleic anhydride	Styrene Monomer (SM)	OcCo
중량비율(%)	28.1	17.5	13.9	40	0.5

2.2 MMT-불포화 폴리에스테르수지 복합체 제조

합성된 UP는 용융상태에서 기계식 교반기를 이용하여 약 300 rpm의 회전 속도로 각기 다른 종류의 5%MMT를 혼합시켜 MMT의 층간에 먼저 삽입시키기 위하여 60℃에서 180분동안 혼합하였다. 경화를 위한 반응 개시제로 MEKPO를 1%wt를 첨가하여 다시 약 300rpm으로 혼합후 hot press로 필름 형태로 만든후 80℃에서 3시간 경화시킨후 100℃에서 4시간동안 경화시켜 시편을 제작하였다.

2.3 실험방법 및 분석

나노복합체의 형태구조를 확인하기 위해서 Rigaku사의 X-RD(D/MAX RINT 2000) 을 이용하였다. XRD는 상온에서 2θ scan을 2~13°로 하였으며 35kV의 가속전압과 25mA의 전류조건하에서 X-ray source로 CuKα(λ=1.54Å)를 사용하였다. 시편은 분말상태는 시료창에 이를 고정시키고 유리판으로 압력을 가하여 표면을 수평으로 만들고 필름형태는 시료창에 고정시키어 관찰하였다. 이때 실리케이트 층 간 간격 d는 Bragg's law를 통해 직접계산하였다.

기계적 특성은 인장강도의 측정을 통해 확인하였다. 인장강도 역시 ASTM D 638 규격에 의해 Instron사의 만능시험기를 사용하여 측정하였으며 인장속도는 5mm/min로 하여 동일 조건하에서 5개의 시편을 인장하여 산술평균하였다.

나노복합체의 열적 특성을 알아보하고자 TA사 DSC 2010 사용하여 질소가스에서 10℃/min으로 승온속도로 상온에서 300℃까지 실험하였다.

3. 실험 결과 분석 및 고찰

3.1 MMT-UP 복합체의 분석

불포화폴리에스테르가 MMT가 나노크기로 분산될 수 있는 지를 확인하기위하여 MMT-UP 복합체를 XRD 분석을 하였다. 각각 5%의 MMT를 층간삽입시키기위하여 60℃에 혼합한 MMT종류에 따라 XRD분석결과를 그림2 에 나타내었다.

30B는 XRD Peak의 위치가 혼합 전 층간격이 2θ=4.77°(18.5Å)도에서 나타나고 UP/30B복합체에서는 낮은 각도에서 피크점이 나타나지 않는 것으로 보아 층간격이 증가하여 박리되었음을 알 수 있다.

한편 UP-Na⁺ 복합체에서는 혼합전 피크가 2θ=7.54°(11.7Å)에서 나타났으나 혼합후 측정된 피크에서도 2θ=5.65°(15.6Å)에서 나타나므로 층간격이 증가하였음을 알 수 있다.

3.2 MMT-UP 복합체의 기계적 특성

그림3~4에서 보여주는 바와 같이 MMT에 따른 종류에 따라 인장강도와 탄성계수가 변화함을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 MMT의 경우 Methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, 암모니아 이온이 치환되어 있는 30B가 가장 높은 강도를 나타내었다. Na⁺-UP복합체에서는 인장강도와 탄성계수가 UP에 비하여 8, 17%증가하였고 30B-UP복합체에서는 17, 34% 증가하였다. 순수한 UP보다 복합체의 탄성계수가 증가한 것을 알 수 있었고 특히 박리가 된 30B-UP가 Na⁺-UP보다 강도와 탄성계수가 증가했음을 알 수 있었다.

폴리머 콘크리트에 MMT를 층간삽입하여 압축강도를 측정하였고 일반 폴리머 콘크리트와 비교하였다. 그 결과 Na⁺와 30B를 박리시킨것이 각각 5, 9% 증가하였다.

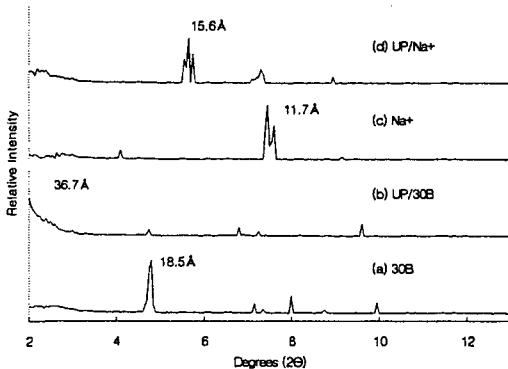


그림 2 MMT-UP 복합체의 XRD 패턴

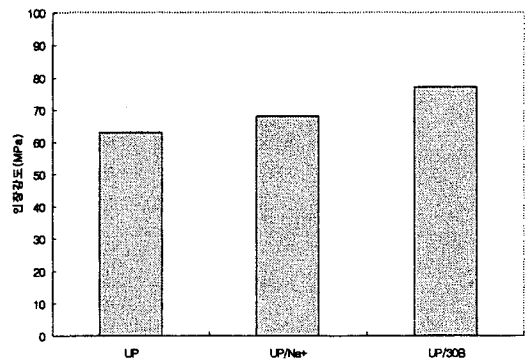


그림 3 MMT-UP 복합체의 인장강도

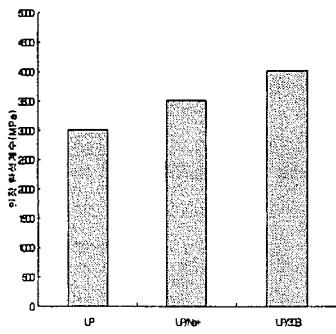


그림 4 MMT-UP 복합체의 인장탄성계수

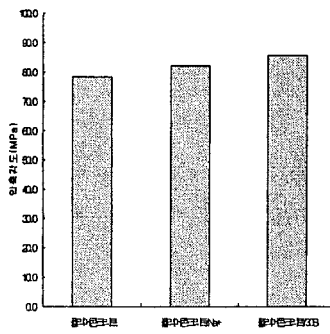


그림 5 MMT-폴리머콘크리트의 압축강도

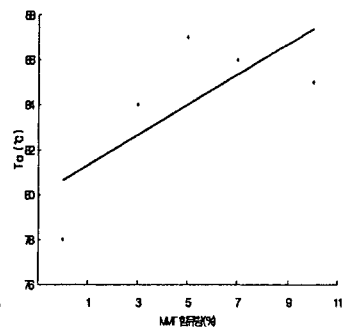


그림 6 30B-UP 복합체의 함유량에 따른 유리전이온도

3.3 MMT-UP 복합체의 열적특성

30B를 3, 5, 7, 10%을 함유량에 따라 유리전이온도(T_g)를 관찰하기 위하여 10°C/min의 승온속도로 DSC를 실험을 하였다. 5%까지는 유리전이온도가 증가하였으나 5%이상에서는 유리전이온도의 감소됨을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서 PET를 재활용한 수지에 유기화된 30B-MMT와 유기화되지 않은 Na^+ -MMT을 층간삽입하여 나노복합체와 폴리머 콘크리트를 제조하여 XRD를 통하여 박리됨을 확인하였고 그에 따른 기계적 특성과 열적 특성을 알아보았다.

1. XRD실험을 통하여 30B가 UP에 나노실리케이트속에 층간삽입이 되어 박리된 현상을 알 수 있었다. 그리고 Na^+ 는 삽입이 되었지만 층간격만 조금 넓어졌을 뿐 완전히 박리되지 않았다.
2. UP에 30B, Na^+ 를 박리한 것은 인장계수 뿐만 아니라 인장강도도 향상되었다. 특히 유기화시킨 30B가 유기화되지 않은 Na^+ 를 층간삽입한것이 더 향상되었음을 알 수 있었다. 그것은 나노실리케이트층속에 고분자 UP가 한층한층 균일하게 분산되어 완전히 박리 되었기 때문이라 사료된다. 그리고 폴리머콘크리트에 MMT가 박리시켰을 때도 압축강도가 향상되었다.
3. 30B를 박리삽입한것이 유리전이온도가 5%일때 약 10°C정도 향상되었다 이것으로 30B가 5%일때 열적특성이 우수한 것으로 사료된다. 그리고 30B함유량이 5%이상일때는 유리전이온도는 감소하는 현상이 일어났다.

참고문헌

1. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, Mater. Res. Soc. Symp. Prod., 171, 45(1990)
2. Y. Kojima, A. Usuki, A. Okada, M. Kawacumi, A. Odada, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, J. Polym. Sci, Part A., 31, 983(1993)
3. A. Usuki, Y. Kojima, A. Okada, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, J. Master. Res., 8, 1179(1993)
4. M. S. Wang and T. J. Pinnavaea, Chem. Mater., 6, 468(1994).
5. C. R. Lee, K. J. Ihn, and M. S. Gong, Polymer(Korea), 27, 392 (2003).
6. M. B. Ko, S. G. Lyu, H. K. Choi, and G. S. Sur, POlymer(Korea), 25, 414 (2001)