

고분자/클레이 나노복합재료

· 서길수 ■ 영남대학교 응용화학공학부, 교수
e-mail : gssur@yu.ac.kr

이 글에서는 다양한 클레이/고분자 나노복합재료 중 현재 상업적으로 출시되고 있는 제품인 나일론/클레이 나노복합재료, 폴리올레핀/클레이 나노복합재료, 그리고 불포화 폴리에스테르/클레이 나노복합재료를 중심으로 간단하게 소개하고자 한다.

고분자 나노복합재료는 약 20년 전 내열성이 우수하며, 금속보다는 가벼운 자동차 부품을 만들려는 토요타 중앙연구소의 연구원들에 의해 개념이 확립되었으며, '90년대에 들어와 수많은 연구가 진척되어 그 중 몇몇 제품은 상용화가 이루어진 새로운 재료이다. 나노복합재료란 고분자와 나노크기의 입자를 거의 분자 레벨로 혼합한 재료를 의미한다. 분자 크기로 혼합되면 강도와 기체의 barrier 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 일반적으로 가로, 세로, 높이로 입자의 크기를 나타내는데 그 중 한 가지 이상이 나노미터의 범위에 드는 것을 나노입자라하기 때문에, 통상적인 플라스틱 복합재료인 경우 충전제의 크기는 약 0.5마이크론 정도이므로 나노 입자는 이것에 비하면 최소한 50,000배 정도 작은 크기이다.

이러한 나노복합재료를 다룬 우수한 논문(10-17)과 총설(1-9)이 국내·외에 많이 발표되어 있

기 때문에 이 글에서는 다양한 클레이/고분자 나노복합재료 중 현재 상업적으로 출시되고 있는 제품인 나일론/클레이 나노복합재료, 폴리올레핀/클레이 나노복합재료, 그리고 불포화 폴리에스테르/클레이 나노복합재료를 중심으로 간단하게 설명하고자 한다.

몬모릴로나이트

플라스틱에 응용이 가능한 클레이는 기본적으로 고분자 매트릭스에 쉽게 분산이 가능한 판상 구조를 지니는 물질로서 주어진 고분자와 상용성이 있어야 한다. 지난 10년간 많은 연구 끝에 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 옥타실리케이트(octasilicate), 마이카 플로라이드(mica floride), 그리고 몬모릴로나이트(montmorillonite) 등 네 가지 클레이가 고분자 나노복합재료를 만들 수 있는 가망성이 높은 광물로 지목되고 있으며, 그 중 하이드로탈

사이트와 옥타실리케이트는 물성과 가격면에 있어서 사용이 제한적이고, 나머지 두 가지 광물인 마이카 플로라이드와 몬모릴로나이트가 상업적 나노복합재료에 사용될 수 있는 광물로 알려져 있다. 마이카 플로라이드는 합성 실리케이트이며, 몬모릴로나이트는 자연에 존재하는 광물이기 때문에 상업적으로는 주로 몬모릴로나이트를 가장 많이 사용하고 있다. 몬모릴로나이트를 나노복합재료의 원료로 사용하는 이유는 첨가량이 적고, 투명하며, 탄력성이 좋으며, 다른 첨가제와 상승효과가 있으며, 그리고 가격이 저렴하기 때문이다.

나노복합재료를 제조할 때에는 나노입자를 2~10wt% 정도 첨가하면, 기존의 광물이나 유리를 20~35wt% 정도 가한 경우와 비슷한 물성을 보이는 경우가 많다. 또 가공 기계의 마모도 줄어들기 때문에 가공성도 더욱 향상된다. 한편, 광물이나 유리 충전제는 밀

도가 범용성 고분자보다 두 배 이상 높기 때문에 자동차 부품처럼 무게에 민감한 응용분야에서는 사용이 적합치 않다.

몬모릴로나이트는 여러가지 장점을 지니고 있다. 먼저 크기는 가시광선의 파장보다 작기 때문에 적절히 배열만 되면 입자가 투명하여 barrier 포장의 요구조건에 적합하다. 그 외 매우 강인하며, 내용매성, 열적 안정성, 컴파운딩 shear에도 잘 견디는 특성을 지니고 있다. 그리고 분해에 대해 고민할 필요가 없으며, 또 리사이클이 가능하며, 더욱이 무해한 물질로 수백년 동안 일반 소비재로 안전하게 사용된 물질이라는 것이 큰 장점이다.

몬모릴로나이트는 입자의 크기가 매우 작아 수소결합과 같은 입자 표면 사이의 상호작용이 매우 크기 때문에 입자가 서로 뭉치며, 고분자 매트릭스에서 분산이 매우 어려운 점이 있으나, 이 문제는 몬모릴로나이트 표면에 유기화제를 결합시키는 방법을 이용하여 해결하고 있다. 이렇게 표면 처리한 몬모릴로나이트는 고분자 매트릭스와 쉽게 혼합이 된다. 이에 따라, 각각의 수지에 적합한 유기화제를 처리한 다양한 몬모릴로나이트 제품이 Nanocor나 Southern Clay 사 등에서 이미 시판되고 있다.

한편, 몬모릴로나이트를 고분자 매트릭스에 박리시키는 방법 중 가장 보편적인 방법은 중합법과 용융 컴파운딩법이다. 중합법은 클레이를 고분자의 단량체나 올리고머에 분산시킨 후 중합하

여 나노복합재료를 얻는 방법이며, 용융 컴파운딩법은 twin screw 사출기를 이용하여 용융된 고분자 매트릭스 중에서 몬모리로나이트를 박리시켜 나노복합 재료를 얻는 방법이다(1~8).

중합된 몇 가지 고분자 나노복합재료

나일론/클레이 나노복합재료

그림 1은 나일론/클레이의 나노복합재료를 만드는 방법 중 하나인 중합법을 도시한 것이다. 먼저 유기화된 클레이의 규산염 층간에 단량체인 카프로락탐을 삽입시키고, 층간 중합을 거쳐 실리케이트층을 나일론 수지내에 분산시키는 과정을 단순하게 나타낸 것이다.

이는 1987년 일본 토요타 중앙연구소의 연구진들에 의해 나일론 단량체인 카프로락탐을 실리케이트층상 사이에 삽입시키고 이를 층간 중합시켜 실리케이트 층간 거리가 100Å 이상 박리시켜 나일론/클레이 나노복합재료를 제조할때 사용한 방법이다. 12-아미노데칸산(12-aminodecanoic acid)으로 처리한 몬모릴로나이트는 나일론 단량체인 카프로락탐에 쉽게 분산되기 때문에, 약 90°C에서 2~4시간 동안 상기 몬모릴로나이트와 카프로락탐을 혼합하고, 촉매, 개시제를 가하여 260°C에서 약 10시간 반응시켜 나일론/클레이 나노복합

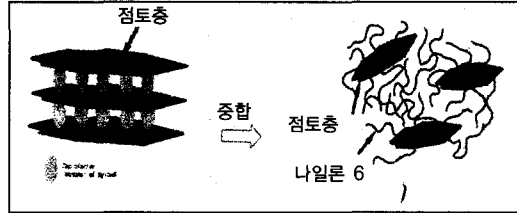


그림 1 중합법의 예



그림 2 나노복합재료의 TEM 사진

재료를 얻었다.

얻어진 나노복합재료는 일반적으로 XRD와 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 고분자 매트릭스 내에 클레이의 분산상태를 분석하는데, 나노복합재료 내에 클레이가 서로 박리되어 실리케이트 층간 거리가 100Å 이상 되면 XRD상으로 아무런 피크가 나타나지 않는데, 이런 경우를 박리(exfoliation)되었다고 한다. 그림 2는 클레이가 고분자 매트릭스에 박리되어 있는 모습을 관찰한 TEM 사진이다.

나노효과는 기계적 물성과 barrier 성질에서 두드러지게 나타난다. 즉 기계적 물성과 barrier 물성이 나노복합재료에서는 크게

표 1 나일론 6 나노복합재료의 기계적 물성

클레이 양(wt. %)	굽곡강도 (MPa)	인장강도 (MPa)	열변형온도 (°C)
0%	3404	3117	56
2%	4374 (+35%)	4220 (+28%)	125 (+123%)
4%	4578 (+61%)	4897 (+65%)	131 (+134%)
6%	5388 (+90%)	5875 (+98%)	136 (+143%)
8%	6127 (116%)	6370 (115%)	154 (175%)

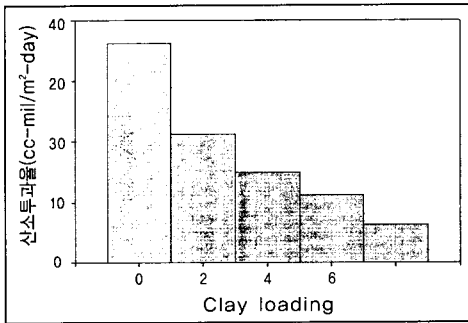


그림 3 나일론 6 나노복합재료의 산소 투과 속도

향상된다. 나일론 나노복합재료의 경우 4.2wt% 클레이의 첨가에 의해서 충격강도의 저하 없이 flexural 및 tensile modulus가 110% 향상되었으며, 열변형온도 (heat distortion temperature under load)가 175% 향상되었다. 더욱 자세한 데이터는 표 1과 그림 3에 각각 나타내었다. 그러나 izod 충격강도에는 아무런 감소 효과가 관찰되지 않았는데, 일반적인 무기물 충전제에 의해서는 인장강도와 탄성계수가 거의 변화가 없거나 다소 감소하는 경향을 보이는 것과는 완전히 다른 결과이다.

나노복합재료는 고분자자체보다 기체투과도가 일반적으로 매우 낮다. 나일론 복합재료인 경

우, 8wt%의 클레이를 가하면 약 80%의 기체 투과도가 저하되는 등 barrier특성이 최소 약 50% 이상 향상되고, 클레이의 양을 증가시키에 따라 3배 이상의 산소 barrier특성을 향상시킬 수 있다는 보고가 있다.

그림 3은 산소 투과 속도 (oxygen transmission rate)를 나타낸 것이다. 클레이를 4 wt % 함유한 나일론 나노복합재료는 hexamethylene diamine, isophthalic acid, terephthalic acid 로 만든 나일론보다 기체에 대한 barrier특성이 더욱 좋다는 보고가 있다. 또 클레이가 나일론 고분자에 분산됨에 따라 투명성이 향상 되기 때문에 나일론6 나노복합재료는 식품 포장에서부터 플라스틱 하우징에 이르는 다양한 용도로 사용이 가능하다. 그 외, 나일론 나노복합재료의 흡수도가 순수 나일론보다 매우 낮다. 예로 4wt%의 클레이를 함유한 나일론 나노복합재료인 경우 클레이가 없는 순수 나일론보다 흡수도가 약 40%나 낮아지기 때문

에 이러한 낮은 흡수도를 활용하여 물속에 노출되는 제품에 활용이 가능하다.

이전의 유리나 알루미늄을 이용한 포장분야에 플라스틱의 사용이 증가함에 따라, 폴리에스테르(Polyester)와 같은 범용 고분자와 함께 가공이 가능한 가스 barrier특성이 우수한 나일론이 요구되고 있으며, 이 요구에 부응하는 나일론 중의 하나가 nylon MXD6(Mitsubishi Gas Chemical 사의 제품명)이다. 이 수지는 반결정성 수지로 우수한 기체 barrier특성을 지니고 있으며, 높은 습도에서도 barrier특성은 크게 변하지 않는 특징이 있다. MXD6을 나노복합재료로 대체하면 현재 barrier고분자로 가장 많이 쓰이는 EVOH보다 우수한 barrier특성을 나타낼 수 있다. 이에 따라 최근 Eastman Chemical 사는 MXD6 나노복합재료를 개발하여 Imperm이라는 상품명으로 출시하였다. Imperm은 음료 포장뿐만 아니라 식품을 담는 통으로도 사용이 적합하다. 순수한 MXD6보다 MXD6 나노복합재료는 산소의 barrier특성이 80%나 향상되었으며, PET 병 표면에 코팅한 경우에는 산소 barrier특성은 70% 향상되며 탄산가스에 관한 barrier특성은 약 60% 향상을 보였다. 그리고 병의 불투명도 (Bottle haze)는 약 5% 정도에 지나지 않았기 때문에, 갈색 PET병에 나일론 나노복합재료를 사용하는 데는 아무런 문제가 없으며, 나일론 MXD6나노복합재료로 코팅한 PET병과 단층으로된 PET병

을 비교하면 산소 투과성이 100배가 낮았다. 한편 90%의 CO₂가 유지되는 것을 기준으로 한 경우 나일론 MXD6나노복합재료로 코팅한 PET병의 shelf life는 약 28.5주나 되었다. 그림 4는 상대습도의 변화에 따른 순수 EVOH와 나일론 나노복합재료의 투과도를 비교한 것으로, 나일론 나노복합재료인 경우 기체의 투과도가 낮음을 볼 수 있다.

폴리올레핀 나노복합재료

폴리올레핀은 물리적 및 화학적 성질이 우수하며, 저가, 경량, 가공하기 쉬우며, 리사이클 특성 때문에 가장 널리 사용되는 열가소성수지이다. 이 중 폴리프로필렌은 식품 포장분야뿐만 아니라 자동차와 같은 엔지니어링 분야로도 응용범위를 넓히고 있다. 그런데 대부분의 플라스틱이 그러하듯이, 폴리올레핀도 가스 barrier특성이 좋지 않으며, 또한 자동차 분야에 활용하기 위해서는 치수안정성과 열안정성을 향상시켜야 한다.

폴리올레핀의 가스 barrier특성을 향상시키기 위한 기존의 방법은 barrier 고분자를 이용하여 다중층 구조의 필름을 제조하거나 표면 코팅을 하는 방법이 사용되고 있으며, 이러한 것은 가스 barrier 특성은 향상되지만 재료의 원가 상승이라는 문제점을 지니고 있다. 폴리올레핀 나노복합재료는 폴

리올레핀의 이러한 단점을 극복하여 폴리올레핀이 포장분야에서부터 엔지니어링 분야에 이르기까지 다양한 활용을 가능하게 해준다. 이는 종횡비가 300이 넘는 몬모릴로나이트를 폴리올레핀에 가함으로써 barrier특성과 기계적 특성이 향상되기 때문이다. 또 클레이는 폴리올레핀과 상호작용을 통하여 폴리올레핀의 모폴로지와 결정성을 바꾸어주어, 기체의 barrier특성과 기계적 강도를 향상시킬 뿐만 아니라 가공성을 향상시켜 주는 잇점도 있다. 표 2는 사출성형용 폴리프로필렌 단독중합체의 기계적 성질을 나타낸 것이다. 이 표에서 알 수 있듯이, 폴리올레핀 나노복합재료는 폴리올레핀과 비교하여 기계적 강도 등이 상당히 향상되었음을 알 수 있다.

폴리올레핀에는 폴리올레핀 단일중합체 및 공중합체인 TPO 및 TPE 등이 있다. 나일론 나노복합재료와는 달리 폴리올레핀

수지 제조업체는 아직 폴리올레핀 나노복합재료의 상업적 제품을 출시하지 않으며, 다만 Clariant Corporation이나 RTP사와 같은 전문 컷퍼운딩 제조업체들이 폴리올레핀 나노복합재료를 공급하고 있다. 마스터배치(master-batch)는 주로 클레이가 40~50wt% 정도 들어 있도록 제조하며, 이것을 8:1의 비율로 순수 레진과 마스터배치를 섞어 전체적으로 고분자 매트릭스에 약 6wt% 정도 클레이를 함유하여 사용한다. 폴리올레핀의 종류가 많기 때문에 각 레진등급(grade)에 따른 적합한 클레이가 필요하며, 현재 각각의 레진등급에 맞는

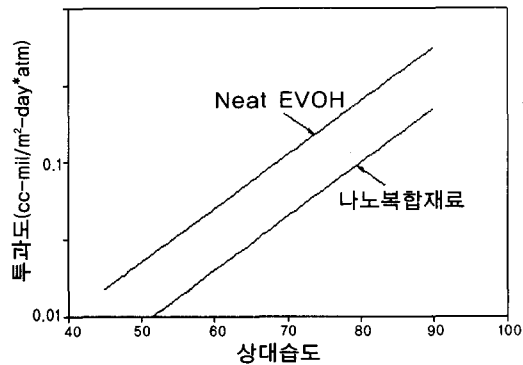


그림 4 상대습도의 변화에 따른 EVOH와 나일론 나노복합재료의 투과도

표 2 사출성형용 폴리프로필렌 단독 중합체와 나노복합재료의 기계적 성질 비교

가공	PP의 형태	클레이 양 (wt%)	인장강도 (Mpa)	굴곡강도 (Mpa)	열변형 온도(°C)
사출	단독 중합체 (low melt flow)	-	1412	1148	87
몰딩	단독 중합체 (low melt flow)	6%	2804 (+98%)	2043 (+78%)	116 (+33%)
사출	단독 중합체 (medium melt flow)	-	1327	1196	86
몰딩	단독 중합체 (medium melt flow)	6%	2180 (+64%)	1777 (+49%)	109 (+26%)

다양한 클레이가 시
판되고 있다.

폴리올레핀 나노
복합재료는 용융점
도가 낮은 폴리프로
필렌 단독중합체의
경우 순수 폴리올레
핀에 비해 75~95%
의 기계적 물성이 향
상되며, 열 변형 온
도인 HDT 역시
30% 정도 향상되지
만, 밀도는 0.90에서

0.93으로 순수 레진에 비해 약간
증가된다. 한편, 공중합체인
TPO 및 TPE인 경우에는 40 ~
65% 정도의 기계적 강도가 향상
되며, HDT는 단독중합체보다 약
간 낮아진다고 보고되고 있다. 폴
리올레핀의 종류에 따라 다르지
만 기체 투과도는 25~50% 감소
되고, 폴리올레핀은 원래 수증기
를 잘 투과시키지 않지만 폴리올
레핀 나노복합재료는 이보다
10~15% 정도 특성이 향상된다
고 보고되고 있다. 표 3은 폴리올
레핀 나노복합재료의 barrier특
성을 나타낸 것이다.

현재 난연 폴리올레핀 나노복
합재료가 활발하게 응용분야를
넓혀가고 있다. 이 물질은 쉽게
Char층을 형성시켜 고분자 매트
릭스로부터 휘발되는 고분자를
억제시켜 난연성을 부여한다. 약
5wt%의 클레이가 함유된 폴리올
레핀 나노복합재료의 경우는 열
방출속도(heat release rate)가
70% 감소되었다. 그리고 기존의
난연제와 함께 이용하면 난연의
상승효과를 보이며, 이에 따라 기

표 3 폴리올레핀 나노복합재료의 barrier특성

필름 가공	PP형태	클레이양(wt. %)	산소투과율 (cc mil/m ² day)	CO ₂ (cc mil/m ² day)	H ₂ O 투과율 (g mil/m ² day)
캐스팅법	Random Copolymer	-	3.35 E+03	1.38 E+04	0.22
	Random Copolymer	6%	2.54 E+03 (+24%)	0.72 E+03 (+47%)	0.19 (+14%)
캐스팅법	TPE	-	1.82 E+03		
	TPE	6%	1.27 E+03 (+30%)		
Blown	TPE	-	2.27 E+03		
	TPE	6%	1.01E+03 (+55%)		

존의 난연제 양을 줄일 수 있는
잇점이 있어 훨씬 경제적이다. 현
재 난연 폴리올레핀 나노복합재
료는 Gitto사에서 상용화하고 있
다. 난연성을 필요로 하는 예로는
무거운 전기 하우징 분야가 있다.
약 1m³의 크기인 하우징을 폴리
프로필렌으로 제조하는 경우, 이
것의 내부에는 전기부품이 들어
있기 때문에 난연성이 요구되며,
또 제품을 쉽게 이동하기 위해서
는 제품의 무게와 강도가 중요하
다. 이에 따라 폴리올레핀 대신
폴리올레핀 나노복합재료로 교체
함으로써 난연제의 양을 현저히
줄일 수 있었고, 하우징의 비중을
1.35에서 1.16으로 줄였으며, 또
한 자체 무게를 약 18wt% 정도
감소시켰다. 그리고 Flexural 및
tensile modulus가 약 25% 향상
되었고 Izod 충격은 아무 변화가
없었다. 그리고 이 제품은 UL
V-0를 만족시키는 난연성을
보였으며, 더욱 강하고 더욱
가벼워졌다.

불포화 폴리에스테르(UPE) 나노
복합재료

UPE 나노복합재료는 해상 구
조물, 수송분야, 건축분야에 쓰이
는 섬유강화 제품에 응용분야를
찾고 있다. UPE 나노복합재료는
현재 Polymeric Supply사에서
공급되고 있다. 이 제품은 내화학
성, 특히 부식성 화학약품과 바닷
물에 대해 저항성이 우수하여,
ASTM D 543로 조사한 결과 부
식성이 70%가 향상되었다. UPE
나노복합재료 역시 치수안정성이
우수하고 난연성이 우수하였다.

UPE/유리섬유 나노복합재료
는 현재 보트 부품에 사용되고 있
는데, 앞서 언급한 잇점외에도 부
품의 색깔의 변색을 지연시켜주
는 효과가 있으며, 에폭시처럼
sag 조절의 큰 잇점이 있다. Sag
조절이라는 것은 경화전에 액상
수지를 유리섬유에 잘 접착시킬
수 있도록 점도를 조절하는 능력
을 의미하는데, 전통적으로
fumed silica를 sag 조절용으로
사용하여 왔다. 클레이는 fumed
silica와 마찬가지로 레올로지 조
절용으로 사용이 가능하며, 경화
후의 물성도 향상되었다.

향후 전망

산학의 연계, 즉 대학과 연구소 그리고 레진 업체와 컴파운딩 업체의 많은 노력으로 지난 2년 동안 범용 플라스틱용 나노복합재료로 몇 가지 상업적인 제품이 출시되고 있다. 응용분야는 매우 다양하겠지만, 현재까지는 주로 기계 barrier분야, 기계적 강도의 강화 분야 및 난연성 분야에 나노복합재료가 적용되고 있다. 10년 전만 해도 고분자 나노복합재료 기술은 잠재성을 지닌 개념적이었다면, 지금은 몇 가지 상업적 제품이 출시되고 있다. 앞으로 10년 후에는 수 많은 분야에서 고분자 나노복합재료가 응용될 것으로 기대된다.

[참고문헌]

[1] 1998, 고분자와 나노구조재료 특집, 고분자 과학과 기술, 10, p. 450.
 [2] T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, 2000, Polymer-clay nanocomposites, Chichester, England; New York: Wiley..

[3] Sridhar Komarneni, 2002, Nanophase and nanocomposite materials IV, Warrendale, Pennsylvania: Materials Research Society.
 [4] Richard A. Vaia, 2002, Polymer nanocomposites: synthesis, characterization, and modeling, Washington, DC, American Chemical Society.
 [5] Richard Laine, 2001, Organic/inorganic hybrid materials IV, Warrendale, Pa., Materials Research Society.
 [6] Alan I. Nakatani, 2001, Filled and nanocomposite polymer materials, Warrendale, Pa.: Materials Research Society.
 [7] Lisa C. Klein, 1999, Organic/inorganic hybrid materials II, Warrendale, Penn.: Materials Research Society.
 [8] J.E. Mark, C.Y-C Lee, P.A., 1995, Bianconi, Hybrid organic-inorganic composites, Washington, D.C.: American Chemical Society.
 [9] D.W Schafer and J.E.

Mark JE, 1990, Polymer-based molecular composites, Pittsburgh: Materials Research Society.
 [10] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, 1993, J Polym Sci, Polym Chem Ed;31, 983.
 [11] J.J. Tunney and C. Detellier, 1996, Chem Mater, 8, 927.
 [12] L.J.Mathias, R.D. Davis and W.L. Janett, 1999, Macromolecules,32, 7958.
 [13] G. S. Sur, H. L. Sun, S. G. Lyu and J. E. Mark, 2001, Polymer, 42, 9783.
 [14] F. Dabrowski, S. Bourbigot, R. Deleobel and M.L. Bras, 2000, Eur Polym J. 36, 273.
 [15] J. W. Cho and D.R. Paul, 2001, Polymer; 42,1083.
 [16] D.M. Lincoln, R.A. Vaia, Z.G. Wang and B.S. Hsiao, 2001, Polymer; 42, 1621.
 [17] R. A. Vaia and E. P. Giannelis EP, 2001, MRS Bull, 26(5), 394.

□ 화학기상성장법(CVD)의 응용 분야 (application)

화학기상성장법(CVD)는 활성화에너지를 이용하여 가스를 분해함으로써 고체상태의 안정된 박막을 기판 위에 형성하는 것을 말한다. CVD를 이용한 박막성장의 장점은 균일하고 재현성이 좋으며, 비교적 불순물과 결함농도가 낮은 박막을 성장할 수 있다는 것이다. 그러나 비교적 고온에서 박막의

성장이 이루어지며, 부식성, 가연성, 유독성 가스를 이용함에 따른 여러가지의 위험성을 내포한다는 단점이 있다. 이 단결정 구조의 박막은 압력 0.1-1.0 기압, 온도 1,000K 내외의 작업 조건에서 생성되며, 반응기의 형상, 가스의 유량 및 속도분포, 열적 경계조건, 반응가스의 성분 등의 매개변수들은 부착되는 막의 균일성과 성장률에 큰 영향을 미친다.