

폴리올레핀/점토 나노복합체의 유변학적 및 물리적 성질

정인재, 왕기현, 구종민
한국과학기술원 생명화학공학과

Rheological and Physical Properties of Polyolefin/Clay Nanocomposites

In Jae Chung, Ki Hyun Wang, Chong Min Koo
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST

서론

최근 나노기술에 대한 관심이 고조되고 있으며 정부의 지원도 크게 확대되고 있다. 나노복합체는 나노기술 중 소재개발에 속하고 있으며, 학문적으로나 상업적으로 주목을 끌고 있고 벌써 상업화 되어 제품이 생산되기도 한다. 층상 구조를 갖는 점토와 고분자 복합체는 적은 양의 점토를 첨가하여도 복합체의 기계적, 열적, 물질전달 차단 성질이 크게 향상된다. 폴리올레핀은 고분자 중에서 대량 생산되고 널리 사용되고 있으나, 점토를 첨가하여 물성을 크게 향상시키면 그 용도가 더욱 다양해질 것이다. 폴리올레핀/점토 나노복합체는 점토 분산에 따라 세 가지 상태로 분류된다: 점토 입자가 고분자와 단순히 혼합된 상태, 점토 층 사이에 고분자가 삽입된(intercalated) 상태, 점토 층들이 서로 떨어져 분산된(exfoliated) 상태. 나노 복합체는 상태에 따라 다른 유변학적 및 물리적 성질들을 보이고 있다. 이러한 현상들을 규명하고자 한다.

실험

점토 층 표면은 친수성(hydrophilic)을 띄고 고분자는 소수성(hydrophobic)을 나타내고 있어서 점토와 고분자를 혼합할 때 상용성이 없어 점토 층 속으로 고분자가 삽입되기 어렵다. 그래서 점토 층 사이에 저분자 유기물질을 삽입시켜 소수성을 띄게 하여 고분자와 혼합할 때 상용성을 높여 준다. 종횡비(aspect ratio)의 영향을 살펴보기 위하여 dimethyl dihydrogenated tallow ammonium의 유기저분자로 처리되고 종횡비가 100~200인 Montmorillonite 20A, 종횡비 20~30인 Laponite, 그리고 단순히 복합체에 사용되는 종횡비가 거의 1인 silicone oxide(SiO₂) 3가지 무기 충전재(filler)를 사용하였다. 고분자로는 Maleated Polyethylene을 사용하고, 충전재와 단순히 용융 혼합시켜 나노복합체를 제조하였다. 이 나노 복합체의 유변학적 및 물리적(주로 결정화) 성질들을 살펴 보았다.

Intercalated 상태와 exfoliated 상태의 나노복합체를 비교하기 위하여 고분자로는 분자량이 낮은 Maleated polypropylene과 분자량이 높은 Maleated polypropylene을 사용하였고 충전재로는 Octadecyl ammonium의 유기물로 처리된 montmorillonite(C18M)을 사용하였다. 나노복합체는 고분자와 충전재를 용융 혼합시켜 제조하였다.

결과 및 토론

종횡비의 영향을 살펴보기 위한 실험 결과에 대하여 먼저 논의한다. 그림 1의 X-ray 회절 곡선을 살펴보면 나노복합체의 회절 곡선에는 충전재(20A와 Laponite)가 보이는 peak가 없다. Peak는 점토 한 층의 상단에서 다음 층의 상단까지 거리를 나타내는데 Peak가 사라지고 없다는 것은 점토 층들이 서로 떨어져 나노복합체내에 분산되어 있는 exfoliated 상태를 보이고 있다.

그림 2에서는 충전재의 종횡비가 가장 큰 20A의 상대점도가 충전재 함량에 따라 가장 급격히 상승하였고, 그 다음으로 종횡비가 큰 Laponite가 낮은 상승률

을 보이고, 중형비가 가장 낮은 SiO_2 는 거의 상대점도 증가를 보이지 않고 있다. 이런 현상에 미치는 영향은 대체로 세 가지 요인이 있다고 본다. 고분자와 충전재 표면 사이의 상호 작용 즉 접착력, 충전재의 크기, 충전재의 중형비이다. 여기서는 중형비가 크게 영향을 미친 것으로 이해된다. 중형비가 큰 입자의 농도가 높아지게 되면 입자 회전은 가까운 입자 사이의 접촉 빈도가 높아지면서 상대점도를 높게 한다.

그림 3a, b에서 복합체의 항복응력과 modulus는 충전재 양이 증가하면 대체로 증가한다. 그러나 점도 20A의 경우 가장 많이 증가하고 Laponite복합체가 두 번째로 증가 폭이 크다. 충전재 함량이 증가하면 PEMA의 결정화도가 감소하는데 반하여 항복응력과 modulus는 증가하였다. 이는 항복응력과 modulus가 결정화도 보다 중형비에 더 크게 의존함을 보인다. 그림 3c에서 복합체의 파괴점의 신장은 Laponite복합체가 가장 크게 나탄내고, 다음이 20A복합체이다. 일반적인 복합체와 같이 고체 충전재의 함량이 증가하면 파괴점의 신장은 감소한다. 이는 고분자의 신장을 고체 충전재가 방해하기 때문이다. Laponite의 경우 층의 입자 크기가 가장 작아서 exfoliate 되면서 nano scale 입자가 고분자 matrix 속에 아주 균일하게 분산되어 충전재가 포함되지 않은 것과 같이 작용하기 때문일 것이다. SiO_2 복합체의 경우 고분자와 SiO_2 입자 사이의 결합력이 약한 곳이 있어 그 곳에서 신장할 때 파괴되기 때문이다. 이는 SEM 사진으로 확인될 수 있었다.

그림 4는 복합체의 인장 응력과 신장과의 관계를 보이고 있다. PEMA와 복합체는 모두 두 항복응력을 보이고 있다. 두 번째 항복점은 결정화도가 떨어지면 더 커졌다. PEMA/20A와 PEMA/ SiO_2 복합체의 결정화도는 순수한 PEMA보다 낮으며, 두 번째 항복점도 더 낮은 신장에서 생겼다. 이는 20A와 SiO_2 의 입자들이 PEMA의 인장 거동에 영향을 끼치는 것이 분명하다.

그림 5는 X-ray 회절 곡선이 신장에 따라 어떻게 변하는지를 보이고 있다. 세 복합체 모두 $2\theta=21.5^\circ$ 의 (110) peak 강도는 10mm 정도 신장에서 감소하기 시작하여 24mm까지 일정한 값에 도달한다. 여기 감소는 결정체의 martensitic transformation과 관련이 있다. 이 신장부터 다시 peak는 더 커지게 된다. 이는 amorphous상태의 고분자 분자 배향과 결정체의 배향과 관련이 있을지 모른다. 또한 peak 폭이 넓어지는데, 이는 결정체가 파괴되는 것을 가리킨다. Meridian의 X-ray 회절에서 monoclinic(001) reflection이 아주 낮은 신장에서 보이고 어느 정도의 신장까지 유지된다. 이것은 monoclinic reflection에서 뿐만 아니라 silicate 층의 (110)과 (020) 결정체 평면에서 생길 수 있다. PEMA와 PEMA/ SiO_2 복합체의 경우 $2\theta=20^\circ$ 가까운 peak 강도는 감소하고 24mm 신장에서 사라진다. 그러나 PEMA/20A 나노복합체는 이 peak가 32mm 신장까지 유지된다. 이는 silicate층의 배향과 관련이 있다고 해석된다.

그림 6에서는 X-ray 회절에서 계산된 고분자의 orientation order parameter와 신장과의 관계가 보인다. 신장 10mm 전에는 PEMA/20A가 다른 시료보다 더 높은 값을 보이는데, 이는 20A층의 배향이 일어나기 때문이다. 높은 신장에서 PEMA가 가장 높고, PEMA/20A, PEMA/ SiO_2 순서이다. PEMA/20A가 PEMA/ SiO_2 보다 더 높은 값을 가진다는 의미는 silicate 층이 SiO_2 입자보다 배향을 더 쉽게 하기 때문이다. PEMA가 15mm 신장(두 번째 항복점) 이상에서 가장 높은 분자 배향도를 보이는데, 이는 충전재가 분자 배향을 방해하는 듯하다.

그림 7는 점토 층 사이의 d-spacing과 충전재 함량과의 관계를 보인다. 20A의 21Vol% 이하에서는 복합체는 exfoliated 상태를 보이고 21~24Vol%의 점토 함량에서는 intercalated와 exfoliated 상태가 공존함을 보인다. 이 점토 함량 이상에서는 나노복합체는 intercalated structure를 갖는다.

분자량이 다른 Maleated PP(MAPP)선정하였다. 분자량이 낮은 MAPP는 exfoliated 되었고, 분자량이 높은 MAPP는 intercalated 되었다. 이들의 상대 점도를 측정된 결과 충전재 20A의 함량이 증가할수록 exfoliated 상태의 나노복합체가 더 급격한 상대점도 상승을 보였다. 이는 앞에서 살펴 본 PEMA와 종횡비가 다른 충전재의 복합체의 상대 점도 상승과 관련이 있다. Exfoliated 된 silicate 층의 종횡비가 크기 때문에 상대점도가 급격히 상승하게 된다.

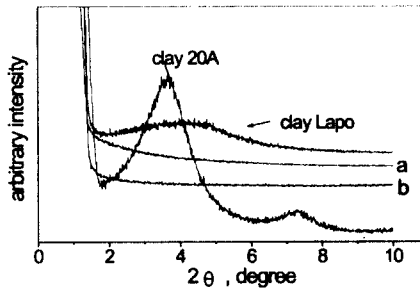


그림 1. PEMA/clay(3 vol%) 나노복합체의 X-ray회절 곡선.
a: PEMA/20A, b:PEMA/Lapo. 20A와 Lapo는 기준 물질로 제시되었음.

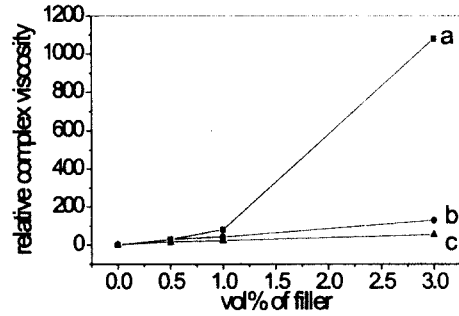


그림 2. 나노복합체의 복수 상대 점도 (frequency: 0.01s-1).
a: PEMA/20A, b:PEMA/Lapo, c: PEMA/SiO₂

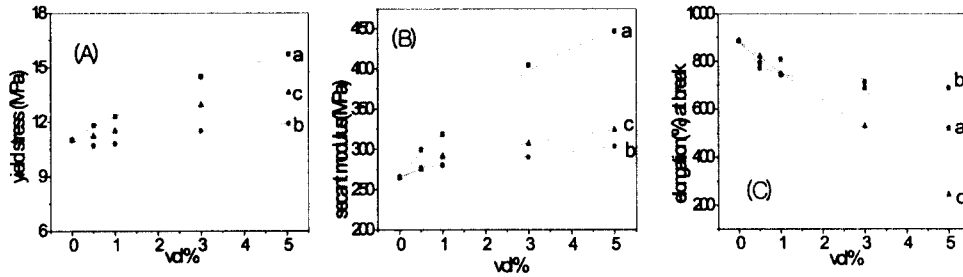


그림3. 일정신장속도(50mm/분)에서 나노복합체의 인장시험결과. (A) 복합체의 항복응력 (B) 1% secant modulus (C) 파괴점의 신장율

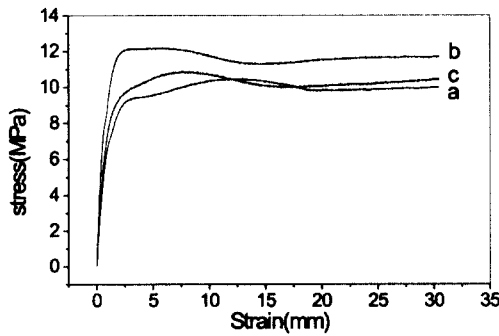


그림 4. 일정 신장 속도(2mm/분)에서 나노복합체의 응력-변형곡선.
a:PEMA, b:PEMA/20A, c: PEMA/SiO₂.

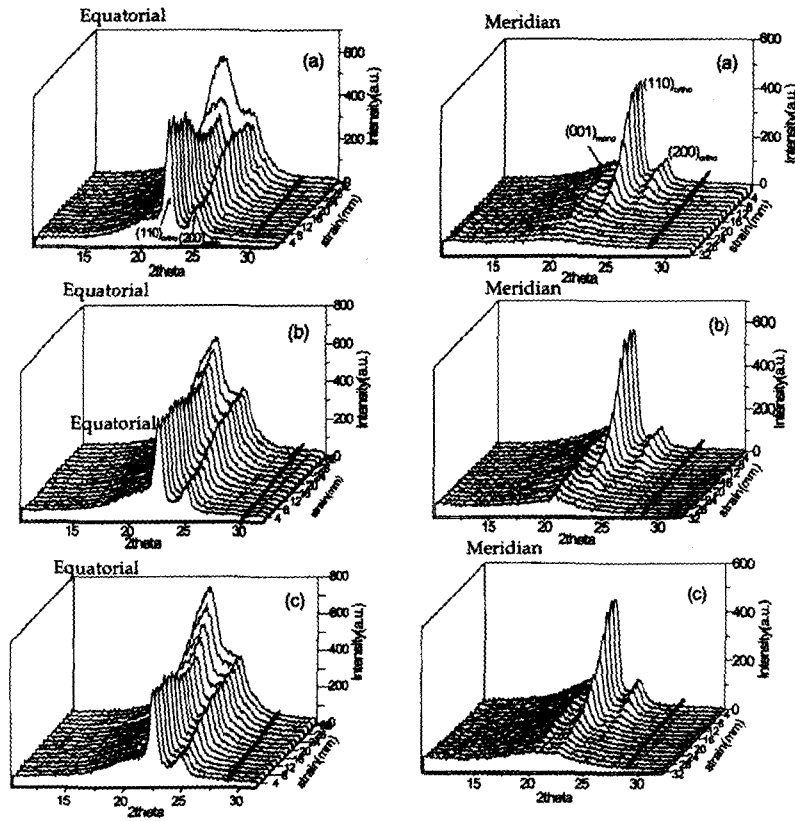


그림 5. 변형에 대한 X-ray상의 결정변형. a:PEMA, b:PEMA/20A, c: PEMA/SiO₂.

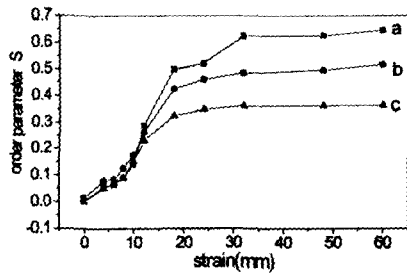


그림 6. 변형에 대한 배향 규칙성 인자(orientation order parameter:S) 곡선.
a:PEMA, b:PEMA/20A, c: PEMA/SiO₂

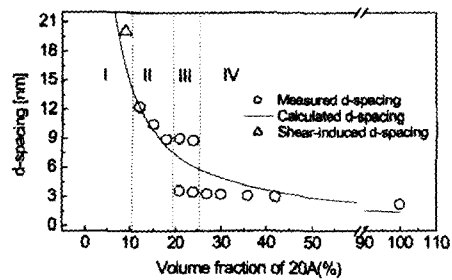


그림 7. Clay 함량에 따른 나노복합체의 층간 간격 측정(d-spacing) 및 계산 결과. ○,△는 SAXS data를 이용해 얻은 복합체 내의 실리케이트의 층간 간격을 나타내고 곡선은 Vincent와 공동연구자에 의해 계산된 층간 간격임.