

## 고밀도 폴리에틸렌/층상구조점토 나노복합체 제조시 가공조건의 영향

곽민한, 이민희, 이봉근  
LG 화학 기술연구원 신소재연구소

### Effects of Processing Parameters on High Density Polyethylene/Layered Silicate Nanocomposites

Minhan Kwak, Minhee Lee, Bong-Kewn Lee  
Advanced Materials Research Institute, LG Chemical Research Park

#### 서론

고분자/층상구조점토 나노복합체는 나노 크기의 박리된 점토층으로 인해 기존의 고분자 수지나 복합재료에 비해 뛰어난 물성을 보인다고 알려져 있다[1-3]. 용융삽입법에 의한 나노복합체 제조 가능성이 Giannelis 등[4]에 의해 처음 보고된 이후, 용융 컴파운딩법이 경제성 및 가공 용이성으로 인해 많은 조명을 받고 있다[5-6]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고, 용융 컴파운딩의 가공인자에 따른 나노복합체의 분산 특성 및 메커니즘에 대한 보고는 거의 없는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 용융 컴파운딩시 혼합온도, 혼합시간, 스크류 속도 및 매트릭스 분자량 등의 가공인자에 따른 고분자/층상구조점토 나노복합체의 분산 특성을 규명하고자 한다. 이를 위해 고분자 수지는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 선택하였으며, 점토와의 상용성을 주기 위해 maleic anhydride 가 그래프팅된 폴리에틸렌(PE-MAH)을 도입하였다. 본 연구에서 관찰된 점토 분산특성을 바탕으로 고분자 수지와 점토 간의 상호작용 정도에 따른 고분자 수지의 점토층간으로의 확산이동 현상에 대해 논의하도록 한다.

#### 실험

본 실험에 사용된 HDPE 는 분자량이 서로 다른 Lutene-H ME5000(MI=5g/min at 190 °C, LG 화학)과 ME9180(MI=18g/min at 190 °C, LG 화학), 층상구조점토는 유기화 처리된 Cloisite 6A(90meq/100g, Southern Clay Products), PE-MAH 는 Polybond 3009(1.2wt% MAH, Crompton Corporation)을 사용하였다. 폴리에틸렌/점토 나노복합체는 동적 혼합이 가능한 Haake internal mixer (Rheocord 9000)를 이용하여 제조하였다. 제조된 나노복합체의 자세한 블렌딩 조성 및 가공조건은 표 1 에 나타난 바와 같다. 이때 100rpm 의 스크류 속도, 200 °C 의 혼합온도 및 10 분의 시간을 표준 가공 조건으로 설정하였으며, 모든 나노복합체의 점토 함량은 5wt%로 고정하였다. 고분자 사슬의 점토 층간으로의 삽입 정도 및 박리여부는 광각 X-선 회절장치(XRD, Rigaku GEIGERFLEX D/MAX-IIIC)를, 점토층 분산상태는 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM-100CX)을 이용하여 확인하였다.

#### 결과 및 토론

표 1 의 실험 1~9 를 통하여, PE-MAH 함량에 따른 폴리에틸렌/점토 나노복합체의 박리 정도를 살펴보았다. PE-MAH 함량이 증가함에 따라 점토층 특성피크가 감소하고, 특히 35wt%에서는 완전히 사라짐을 그림 1 의 XRD 형태에서 알 수 있다. 이때 점토층 특성피크가 사라지는 것은 점토층의 균일한 정렬상태가 없음을 나타내며, 따라서 완전히 박리된 형태의 나노복합체가 제조되었음을 알 수 있다. 위와 같은 XRD 특성피크의 존재 유무(PE-MAH 0wt%과 PE-MAH 35wt%)에 따른 점토

층 분산상태를 그림 2 에 나타내었다. 그림 2 에서 알 수 있듯이 특성피크가 발견되는 것은 점토층이 응집된 구조를 보인 반면, 사라지는 것은 1nm 의 점토 박리체들이 고분자 수지에 균일하게 분산되어 있다.

PE-MAH 함량에 따른 점토층의 층간거리( $d$ -spacing) 변화를 Bragg 식에 따라 계산하여 그림 3 에 나타내었다. PE-MAH 함량이 25wt%까지 증가함에 따라 층간거리는 2.8nm 에서 3.8nm 로 늘어나며, 그 이상에서는 특성피크의 폭이 넓어져 정확한 값을 결정할 수 없게 된다. 이러한 경향을 논하기에 앞서, PE-MAH 에 존재하는 MAH 함량이 1.2wt%로 매우 낮기 때문에 PE 와 PE-MAH 간의 상용성은 문제가 되지 않는다. 따라서 PE/PE-MAH 블렌드는 단일상을 형성하며, PE/PE-MAH 의 극성 정도는 PE-MAH 함량에 비례하여 증가한다. 또한 고분자 수지의 극성 증가는 점토와의 상용성을 증가시켜 더 많은 고분자 수지가 점토 층간으로 삽입되고, 결국에는 점토층이 한 장 한 장 박리되게 된다. 한편 PE-MAH 를 사용하지 않고 제조된 나노복합체의 층간거리는 점토의 순수 층간거리(3.3nm)에 비해 0.5nm 감소되는데, 이는 층간에 치환된 유기화제 중에 암모늄염(salt)이 점토 층 외부로 이동했기 때문이다.

용융 컴파운드링시 혼합 온도, 시간, 스크류 속도 및 수지 점도 등의 가공인자에 따른 점토층 박리효과를 살펴보았으며, 자세한 블렌딩 조건은 표 1 의 실험 10~17 에 나타난 바와 같다. 이에 따라 제조된 나노복합체의 XRD 결과는 그림 4~7 에 각각 나타내었으며, 요약하면 높은 가공온도와 긴 혼합시간, 빠른 스크류 속도, 저분자량 수지의 사용이 높은 박리정도를 가져온다. 따라서 저분자량 수지를 높은 온도에서 intensive/extensive 혼합하여 위의 효과를 극대화하면, 효과적인 박리형 폴리에틸렌/점토 나노복합체가 제조될 수 있다.

위의 같은 분산특징은 점토층의 삽입/박리 현상을 촉진시키기 위한 가공조건을 결정하는 중요한 단서를 제공한다. 일반적으로 점토층 분산은 두 가지 주요 메커니즘에 따라 이해된다. 첫째는 큰 덩어리 형태의 점토 응집체들이 마이크로 단위의 일차입자로 쪼개지는 단계이다. 이때 일차입자는 점토가 극성 고분자와의 상호작용 정도에 관계없이 전단응력에 의해서 깨질 수 있는 1~10 $\mu$ m 크기의 점토 입자를 의미한다. 둘째는 고분자 수지의 점토 층간삽입을 통한 박리 단계이다. 이 과정에서 PE 또는 PE-MAH 의 일부가 점토 층간으로 이동하며, 그 결과 층간거리가 증가하고 점토층들의 응집력이 약화된다. 첫째 단계는 고분자 수지를 통해 점토입자에 가해지는 전단응력에 의해 크게 좌우된다. 한편 전단응력은 고분자 수지의 점도 이외에 점토층 표면으로의 wetting 정도에도 의존한다. 둘째 단계에서는 고분자 수지(PE/PE-MAH 블렌드)의 확산이동이 중요하며, 이러한 확산현상은 고분자 수지와 점토간의 상호작용 및 확산시간에 의해 좌우된다. 용융 컴파운드링시 위의 두 가지 메커니즘은 동시에 일어난다.

가공온도에 따른 나노복합체의 분산상태는 그림 4 에 나타난 바와 같이, 온도가 높을수록 박리정도가 증가한다. 비록 높은 가공온도가 점토에 전달되는 전단응력을 감소시켜 분산 효과를 떨어뜨리지만, 확산이동 속도 및 wetting 의 증가가 이러한 역효과를 극복하여 오히려 박리정도를 높이는 것이다. 위의 전단응력을 고정하기 위해 분자량이 서로 다른 고분자 수지에 대해 동일한 점도를 갖는 온도에서 실험을 수행하였다. 동일한 전단응력 하에서, 저분자량 PE 로 제조된 나노복합체가 고분자량 PE 에 비해 더 향상된 박리특성을 보인다(그림 5). 이는 전단응력 외에 다른 가공인자가 박리특성에 영향을 준 것으로 이해된다. 위의 나노복합체들을 제조시 나타날 수 있는 다른 가공인자로는 분자량 차이에 따

른 확산이동 차이를 들 수 있다. 저분자량의 PE 는 고분자량 PE 에 비해 사슬 얽힘의 정도가 낮아 확산이동이 용이할 뿐 아니라 확산시간이 단축되는 효과를 가져온다. 따라서 저분자량 PE 가 고분자량 PE 에 비해 주어진 혼합시간 내에서 점토층간으로의 삽입이 빨리 일어나 더 나은 박리특성을 보이는 것이다. 이와 같은 확산이동 시간에 따른 박리정도의 차이를 알아보기 위해 혼합시간을 조절하였고, 그에 따른 분산정도를 그림 6 에 나타내었다. 혼합시간이 증가할수록 박리정도가 증가함을 그림 6 에서 알 수 있으며, 따라서 고분자 수지의 확산이동 특성이 박리·분산정도에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다. 마지막으로 전단응력에 따른 점토층 분산효과를 그림 7 에 나타내었다. 높은 전단응력을 유도하는 고속 혼합은 저속 혼합에 비해 더 나은 분산상태를 보여, 전단응력 또한 확산이동과 더불어 박리특성에 중요한 인자로 작용한다. 위의 결과들을 바탕으로 표 2 에 가공인자에 따른 분산특성을 비교하였다. 그러나 위의 결과만으로는 어떤 인자가 박리특성에 더 중요한 역할을 하는지 결론지을 수는 없다. 단지 가공온도 증가에 따라 전단응력이 감소함에도 불구하고 전체적인 박리정도가 증가하는 것으로 보아, 수지의 확산이동 특성이 전단응력에 비해 나노복합체 제조에 더 중요한 인자이라 생각된다.

**참고문헌**

1. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukuyama, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185-1189 (1993)
2. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1259-1264 (1993)
3. Y. Kojima, K. Fukumori, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, *J. Mat. Sci. Lett.*, **12**, 889-890 (1993)
4. M. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis, *Chem Mater.*, **5**, 1694 (1993)
5. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, *J. Apply. Polym. Sci.*, **78**, 1981 (2000)
6. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Tsukigase, A. Usuki, *Macromol Mater Engng.*, **280/281**, 76 (2000)

표 1. 폴리에틸렌/점토 나노복합체의 블렌딩 조성 및 가공조건

No	HDPE *	조성 (PE/PE-MAH/점토)	스크류 속도 (rpm)	온도 (°C)	시간 (min)		HDPE	조성	스크류 속도 (rpm)	온도 (°C)	시간 (min)
1	ME5000	95/0/5	100	200	10	10	ME5000	70/25/5	100	170	10
2	ME5000	90/5/5	100	200	10	11	ME5000	70/25/5	100	230	10
3	ME5000	85/10/5	100	200	10	12	ME9180	70/25/5	100	140	10
4	ME5000	75/20/5	100	200	10	13	ME5000	70/25/5	100	200	5
5	ME5000	70/25/5	100	200	10	14	ME5000	70/25/5	100	200	20
6	ME5000	65/30/5	100	200	10	15	ME5000	70/25/5	100	200	30
7	ME5000	60/35/5	100	200	10	16	ME5000	70/25/5	50	200	10
8	ME5000	55/40/5	100	200	10	17	ME5000	70/25/5	200	200	10
9	ME5000	0/95/5	100	200	10						

표 2. 가공인자에 따른 점토층 분산상태의 정성적 분석

가공인자	전단응력	고분자의 확산이동	XRD 분산상태
온도 ↑	↓	↑	증가
PE 분자량 (동일정도) ↓	↔	↑	증가
혼합시간 ↑	↔	↑	증가
혼합속도 ↑	↑	↔	증가

\* ↑, ↓, ↔ 표시는 각각 증가, 감소, 변화 없음을 의미한다.

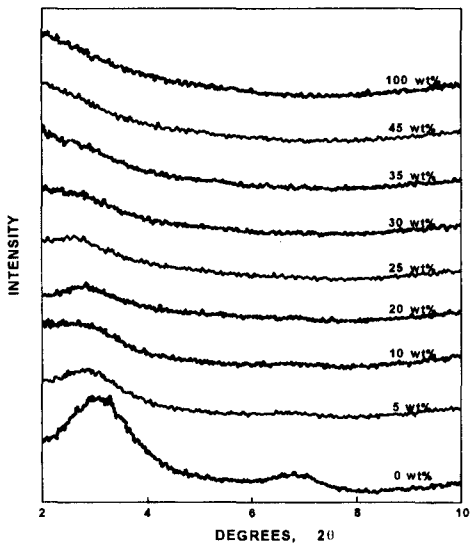


그림 1. PE-MAH 함량에 따른 폴리에틸렌/점토 나노복합체의 XRD 형태

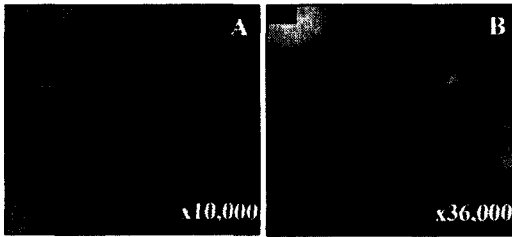


그림 2. 비박리형(A)과 박리형(B) 나노복합체의 TEM 사진

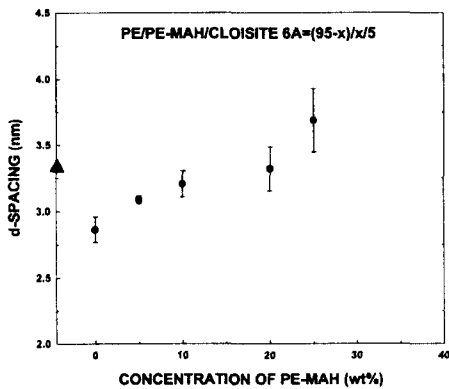


그림 3. PE-MAH 함량에 따른 점토 층간 거리(d-spacing)의 변화

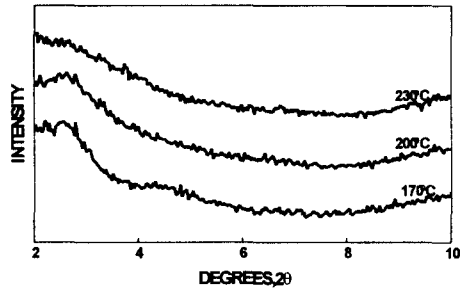


그림 4. 폴리에틸렌/점토 나노복합체의 혼합 온도에 따른 XRD 형태

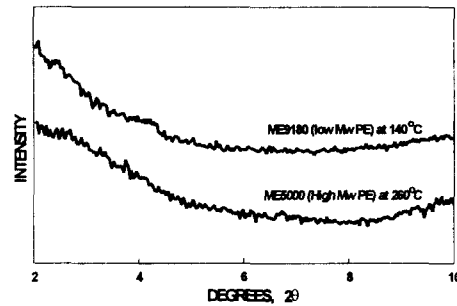


그림 5. 폴리에틸렌의 분자량에 따른 폴리에틸렌/점토 나노복합체의 XRD 형태 (용융점도 동일)

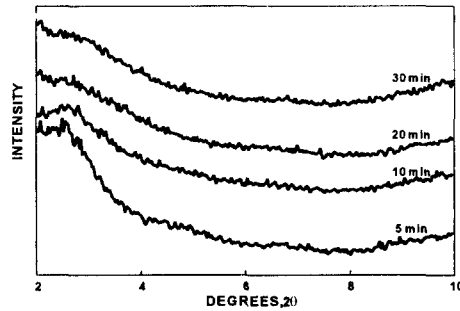


그림 6. 혼합시간에 따른 폴리에틸렌/점토 나노복합체의 XRD 형태

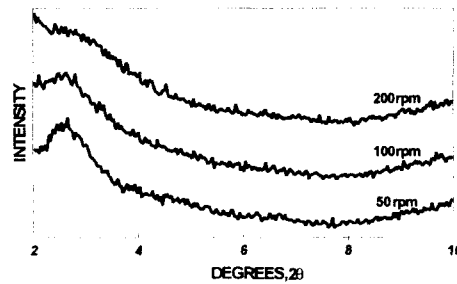


그림 7. 혼합속도에 따른 폴리에틸렌/점토 나노복합체의 XRD 형태