

# 고분자 나노 복합 소재 (Polymer Nano-composite)



이 미 혜

(한국화학연구원)

- '79 - '83 서울대학교 화학교육(학사)
- '83 - '85 한국과학기술원 고분자합성(석사)
- '88 - '91 한국과학기술원 고분자합성(박사)
- '85 - 현재 한국화학연구원 책임연구원
- '00 - 현재 한남대학교 객원교수

## 1. 서 론

나노복합재는 단일소재나 이종소재를 단순하게 조합한 재료가 갖는 물성의 한계를 극복하고 다기능, 고성능의 시너지 효과를 도출하기 위해서 서로 다른 소재를 물리적 또는 화학적인 방법으로 나노 수준에서 혼성화한 소재이다. 고분자 나노 복합재는 매트릭스가 고분자이고, 분산상이 나노 차원의 초미립자(1~100 nm)로 이루어진 초미립분산계를 의미한다. 고분자 복합계를 분산상의 크기와 성분에 따라 분류하면 표 1과 같은데, 분산상의 크기가 1~100nm 정도인 고분자 나노 복합재는 구성 성분이 고분자로 이루어진 molecular composite 및 고분자/초미립자 복합계로 구성된다. 표 2에는 대표적인 고분자 복합재를 성능별 및 기능별로 분류 정리하였다. 고성능 type은 비교적 광범위한 범위에 용도 전개가 가능하여 시장 잠재력이 큰 반면, 기능성 type은 시장은 제한되어 있으나, 사업 채산성이 높은 장점이 있다. 고분자 나노 복합재의 연구 개발 역사는 10여년 되었지만 최근 들어 활발히 연구가 추진되고 있다. 그 이유로서는 첫째 나노복합화에 의한 현격한 성능의 향상이 가능하며(표 3), 또한 나노복합화를 위해 신규 화학물질의 도입이 요구되지 않는다는 점 및 별도의 제조 설비가 도입되지 않는다는 장점 등이 있다.

### 1.1 고분자 나노 복합재의 개발 역사

고분자 나노 복합재와 관련된 최초의 연구 발표

표 1. 고분자 복합계의 분류

type	분산상의 크기(nm)				
	>1,000	100 ~ 1,000	1 ~ 100		0.5 ~ 10
고분자/저분자 화합물	-	-	-		외부 가소화 고분자
고분자/고분자	macro 상분리형 고분자 blend	micro 상분리형 고분자 alloy	molecular composite	상용성 polymer alloy	polymer nano composite
고분자/filler	고분자/첨가제 복합계	고분자/첨가제 복합계	고분자/초미립자 filler 복합계		

표 2. 고성능 type 과 기능성 type의 고분자 복합재료

type	고성능	기능성
Polymer-alloy	-ABS -변성 PPE -Polyolefin계 TPE	-영구제전성 FRP -PVC/MBS(투명내충격성) -ABS/PVC(내열성 ABS)
Polymer/filler composite	- GFRP - PP/Talc	-Plastic magnet -내열성 ABS -전자과 차폐용 ABS
Polymer nano-composite	-PA/MMT -TPO/smectite -TSOP	-UV 경화수지/초미립자 silica -Aramid/MMT -감촉 sensor용 nano-composite

표3. Polyamide 6 nano-composite의 성능

특성	Polyamide/clay(5wt%) composite	
	Nano-composite	Blend
비중	동등	동등
탄성율	2배 향상	동등
충격강도	동등	동등
열변형온도	90℃ 향상	20℃ 향상
광선투과율	40% (PA의 경우 10%)	불투명
기체투과율 (물, 수증기 등)	1/2 ~ 1/4 로 감소	동등

는 高柳(九州大學) 및 Helminiak(미국) 등이 독립적으로 발표한 aramid/PA6 계 molecular composite로서 LCP와 engineering plastic의 micro composite 라 할 수 있다. 1983년 일본의 Unitika(주)사에서는 PA/clay계 미세 복합재 관련 특허를 출원하였으며, 1987년 (주)풍전연구소에서는 완전 박리형 nanocomposite의 합성 및 물성을 해명하였으며, Ube Industries에 의해 공업화가 실현되었다. 현재까지 상품화된 고분자 나노 복합재는 플라

스틱 성형재료(PA6, PA66, TPO, TPO/PP, PP/H-SBR), 코팅재료(내마모, 고경도, Gas barrier 성 개선) 및 기능재료(이온교환수지막, 제전성, 감압센서, 고발색재료, 전자재료 등)로 분류되며, 표 4에 상품화 고분자 나노 복합재들을 정리하였다.

### 1.2 고분자 나노 복합재의 특성

나노 복합화에 따른 고분자 복합재의 물성 향상  
 機械와 材料 14권 2호 (2002. 夏)

표 4. 상품화 고분자 나노 복합재

회사	구조	제법	기업화연도	상품명	용도 등
이나바고무	Si rubber/ceramic	-	1999	-	감촉 sensor
일본 바인더	초미립자 귀금속 paste	직접분산법	2000	개발중	색재, 전자재료
황천화학공업	Epoxy, PU/silica	sol-gel 법	2000	conpocerane	접착재, 도료, 전자재료
Foster corp	PA계		2001		자동차 부품, 포장재
도큐야마	PVC/가교PS 이온교환수지	In-Situ	1964	Neosepta	이온교환막
-	PE/초미립자 CB	직접분산법	-	-	도전성
풍전중앙연/Ube Ind.	PA/MMT(5%)	층간삽입법	1990	BE nylon 1015C	자동차 포장재
도요다자동차/MGC	PPcopolymer/EPR/PE/talc		1991	TSOP	자동차 범퍼
JSR	Epoxy/가교 NBR	In-Situ	1991	MF611	접착제
일본 Jeon	수첨NBR/zinc acetate	In-situ	1991	Zeoport	
JSR	PP/수첨 SBR	MC 형성법	1992	Dynaron	내충격성, 투명
Ultra Tight Pigment	수지/초미립자안료	-	1993	-	고성능착색
JSR	UV경화수지/초미립자Silica	In-Situ	1995	테소라이트, KZZ	고성능 high coat
Unitika	PA/Org-MMT	층간삽입	1995	Nanocon	자동차 부품, 포장재
昭和電工	PA6, PA66/합성 mica	층간삽입	1996	시스템마	자동차 포장재
Superex Polymer	PET/LCP/compat.	MC 형성법	1995	-	개발중
DIC	PA66/vec.	계면축중합	1998		자동차
Montell-GM	TPO/smeclite	층간삽입법	1999		자동차부품
ICI, Du Pont	resin/Vermiculate	-	-	-	Gas barrier coat
RTP co	PA6/Clay	층간삽입법	1999	-	자동차 포장재
Eastman Chemical	PA6/Clay	층간삽입법	2000	Imperm	PET 다층 bottle

은 인장강도, 굴곡강도, 탄성율, 열변형 온도의 개선 효과가 크며, 인장 creep, 내마모성, 열팽창성 등에도 상당 효과를 나타낸다. 특히 수증기 및 gas 투과율이 1/2~1/10 정도로 감소하며, 이미 실용화된 것도 있다. 현재까지 개발된 고분자 나노복합재의 장단점은 표 5에 나타내었는데, 아래의 표에서 알 수 있는 바와 같이 나노복합재는 신율과 충격 강도를 제외한 모든 기계적 물성, 수증기 및 가스 차단성 및 난연성이 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 원하는 물성을 갖는 소재를 개발하기 위해 가장 효율적인 전략을 수립하는데 큰 도움을 받을 수 있다.

特 輯

### 1.3 고분자 나노 복합재의 제법

#### 1.3.1 고분자계 나노 복합재 제조

복합재료는 이종의 재료를 조합하여 제조되기 때문에 반드시 양자가 접촉하는 계면이 존재하게 된다. 그리하여 안정한 복합체를 형성하기 위해서는 두상의 친화력을 증가시켜 양상간의 계면장력을 극도로 낮추는 것이 매우 중요하다. 특히 nano-composite의 경우, 분산상이 나노차원의 초미립자이기 때문에 낮은 농도에서조차도 입자간 거리가 짧게 되고 표면적은 넓게 된다. 따라서,

표 5. 고분자 나노복합재의 장점과 단점

물 성	항 목	원래의 고분자와 비교한 향상 정도
기계적열적물성 - 인장 강도 - 파단 신율 - 굴곡 강도 - 탄성율(인장, 굴곡) - 충격 강도 - 인장 크립성 - 마찰 계수 - 마모성 - 열변형 온도 - 열팽창 계수	향상 현저히 감소 향상 향상 다소 감소 향상 감소 향상 상승 감소	약 20% 정도 상승 약 100%의 10% 이하로 감소 약 50% 정도 상승 20% 정도 감소하는 것이 많음 PA6는 상당하여 상승 PA66은 약 절반 정도 감소 PA66은 마모량이 절반 정도 감소 비정성 고분자는 10~20℃ 상승 결정성 고분자는 80~90℃ 상승 40% 정도 감소
기능적 성질 - 수증기 투과도 - 가스 투과도 - 연소성 - 내후성 - 생분해성	감소 감소 향상 불명 불명	1/2~1/5로 됨 1/2~1/5로 됨 열전달이 현저히 느려짐 향상과 감소의 양쪽 경향이 있음
성형성 - 용융시의 유동성 - 성형 수축율 - 웰드 강도	향상 불변 또는 감소 약간 저하	유동성 증가 같은 정도에서 20%까지 감소함
기타 - 비중 - 투명성 - 흡수성 - 치수 안정성	거의 불변 향상 향상 향상	거의 불변(1~2% 증가) PA6의 경우 투과율 4배 증가 흡수 속도가 감소(평형 흡수율은 동일함) 치수 변화율1/3~1/4로 향상됨

계를 안정화하고 응집 혹은 분리를 일으키지 않도록 하는 것이 나노 복합재 제조 기술의 요점이라 할 수 있다. 일반적으로 macro 상분리형 고분자 alloy의 경우에는 계면장력은 1 dyne/cm 이하, micro 고분자 filler 복합체의 경우에는 5 dyne/cm 이하가 아니면 양질의 복합물을 제조할 수 없으며, 이 성질은 nano-composite의 경우에도 반드시 고려되어야만 한다. 표 6에는 고분자 나노복합재의 제조법을 정리하였다. 이중, 층간삽입법은 고분자 나노복합재 제조의 주류를 이루는 방법으로서 무기충상물질에 단량체 혹은 고분자를 혼입시킨 다음 중합 혹은 용융혼련에 의해 1층씩 박리시켜 고분자 중에 분산시키는 방법이다. In-Situ법은 nano 입자와 nano-composite의 형성이 동시에 진행되는 방법

으로 sol-gel법이 대표적이다. Molecular composite 형성법은 주로 LCP를 소량함유하는 고분자 alloy이며, 용융혼련에 의해 나노차원의 alloy를 형성하는 것이 point이다. 초미립자 직접분산법은 초미립자를 표면처리하여 고분자와의 친화력을 증가시켜, 양자를 직접 용융혼련하는 방법을 의미한다. 이하 각 방법을 상세히 서술하기로 한다.

(a) 층간삽입법

이것은 무기충상물질의 층박리를 수행하여 한층씩 고분자 중에 안정 분산시키는 방법으로서 그림 1에 도시하였다. 이 방법은 기본적으로 층간삽입 공정(intercalation)과 층박리(exfoliation) 공정으로 분류한다. 층간삽입공정의 경우 무기충상소

재 층간을 유기친화제로 변성하여 단량체 혹은 고분자와의 친화력을 향상시키며, onium ion 층간변성법과 ion-dipole 층간변성법이 있다. 전자는 onium ion을 clay 층간의 Na ion과 이온교환하는 방법이며, 후자는 caly의 층간 ion과 극성이 강한 변성체의 쌍극자간에 이차결합을 형성하여 clay의 층간을 유기 변성하는 방법이다. 층간 박리 공정에는 중합법과 blend법이 있다. 중합법에는 단량체와 변성 clay를 혼합하여 중합하는 것에 의해 고분자의 생성과 caly의 층박리를 동시에 행한다. Blend 법은 고분자와 변성 clay를 blend 하면서 층박리를 행하는 방법으로서 이축압출기에 의한 용융혼련이 주로 이용된다. 일반적으로 중합법에 의한 복합체의 물성이 우수한데 이것은 용융혼련시 압출기 구조 및 혼련 조건이 clay의 층박리에 영향을 많이 미치고 완전한 층박리가 어렵기 때문인 것으로 사료된다.

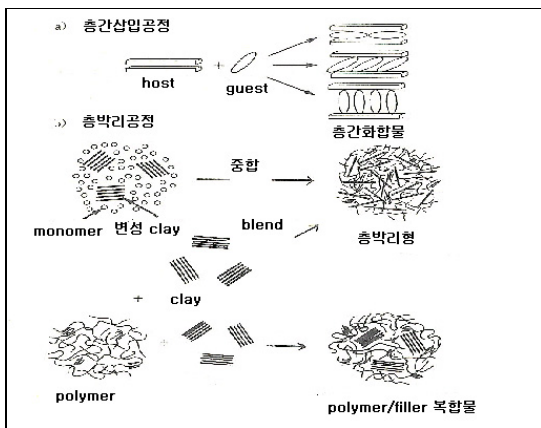


그림 1 . 층간 삽입법

(b) In situ법

In-situ법은 sol-gel법으로 대표되며, 사용되는 무기 알콕시 화합물은 alumina, titania, 지르코니아 및 TEOS(tetraethoxy silane) 등이 있다. Sol-gel 법은 일반적으로 물을 촉매로 하는 경우가 많기 때문에 대량 생산에는 불리하나, 현재 연속적 방법 등이 개발되고 있으며, 향후 유효한 nano-composite 제조법으로서 전망이 높다.

표 7. LCP를 소량 첨가한 molecular composite

고분자	LCP		제3성분	효과
	종류	첨가량		
PC	Wholly aromatic polyester	27	Half aromatic polyester	탄성율 3배 인장강도 2배
PPE	Wholly aromatic polyester	10~25	PS계	탄성율 2.2~2.7배
PET	Wholly aromatic polyester	10	Dual compatibilizer	탄성율 7.5배 인장강도 4.9 배 산소차단성 2.4배
PC	Wholly aromatic polyester	5~25	Dual compatibilizer	E 2~2.5 배

Sol-gel 법은 nano 입자의 형성과 중합이 동시에 일어나는 방법으로서 입자의 크기는 nano 입자의 종류에 따라 변화되지만 대개 1~10nm의 범위에 존재한다. 이때 소량 나노 입자의 존재는 탄성율과 내열온도를 크게 향상시킨다. 또 단량체와 고분자의 혼합용액 중에서 단량체를 중합시켜 이것을 나노입자로 분산시키는 경우도 있다. 예를 들면, SBS 등과 같은 elastomer의 유기용제 중에 p-hydroxy 안식향산 등을 10 mol % 정도 용해하여 중합을 시키면, 고분자가 elastomer 중에 나노 차원으로 안정하게 분산된 강직한 복합체가 제조되며, 특히 고온 특성이 우수하다.

(c) Molecular composite 형성법

Molecular composite는 PA, PET등과 같은 유연한 고분자 중에 LCP 등의 강직성 고분자가 분자차원 혹은 micro fibrile 차원으로 분산된 복합체이다. 1990년대, 소량성분의 LCP와 엔지니어링 플라스틱을 용융 혼련하여 성능이 크게 개선된 고분자 복합체를 제조하였으며, 지금까지 개발된 주요 molecular composite를 표 7에 정리하였다. 이 경우에는 복합체 물성의 개선을 위해서 LCP와 엔지니어링 플라스틱이외에 상용화제의 역할을 담당하고 있는 LCP/EP계 제3성분의 도입이 반드시 요구되는 단점이 있다. 현재 분산상인 micro fibrile의 크기는 0.1 μm 정도이기 때문에, 나노 수준까지 미세화하는 기술의 개발이 요구되고 있다.

(d) 초미립자 직접 분산법

이는 초미립자의 표면을 변성시켜 고분자에의 친화성을 증가시켜 응집이 없는 균일한 분산을 유도하는 방법으로서, 변성 colloidal silica를 함유한 광경화형 코팅제 혹은 블록공중합체로 보호된 금 혹은 은 미립자 등이 대표적인 예이다.

(e) 고분자 나노 복합재의 최신 기술 동향

최근 고분자 나노 복합재 제조법을 중심으로 관련 기술은 크게 진보하고 있으며, 이의 대표적인 제조 방법을 표 8에 정리하였다.

2. 나노 복합화에 의한 고기능화의 최신 기술

2.1 기능성 nano-composite

2.1.1 개요

표 9 에는 nano-composite 에 의한 고분자의 고기능화 현황을 정리하였다. 잘 알려진 바와 같이 gas barrier 특성에 있어서는 현재 상당한 연구 결과가 축적되어 있으며, 난연성의 경우 초보 단계이기는 하지만, 최근 난연제의 non-halogen화 요구가 증대됨에 따라 개발 요구가 매우 높다고

표 8. 고분자계 나노복합재의 관련기술의 발전

제조방법	범용고분자의 총박리 성공	Nano-composite에 의한 기능성 향상
-고분자의 극성별 최적 나노 clay의 선택법 -공중합체를 이용하는 방법 -특수 중합 촉매를 이용하는 방법 -상용화제(제 3성분)를 이용하는 방법 -Clay slurry 주입법 -특수 clay 이용법 -환상 올리고머를 이용하는 방법 -Sol gel 법	-PP -PS -PET -경질 에폭시 수지	-각종 기능성 composite -난연성 향상

표 9. Nano-composite 형성에 의해 향상되는 기능적 성질

기능의 종류	고분자 종류	분산상의 종류	비고
기체차단성	PA, aramid	MMT	Gas: H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
	Acryl resin	MMT	
	PI, PET	MMT, LCP	
난연성	PA6	MMT와 불소화 Veclite	HRR, 연소열, 발연성 측정
	MA grafted PP		
	PS		
내마모성, 내마찰성	PA66	MMT	내마찰계수 한계 PV치
	UV 경화 Acryl	silica	마모성, 표면경도
투명성	PA	MMT	-
	UV 경화 Acryl	silica	-
안료착색성	-	CB, TiO <sub>2</sub> , Au	-
생분해성	polycaprolactone	clay	-
이온교환막	PVC plastisol	PS 계	-
혼법안정화	PA6	MMT	-
도전성	PANI, PBZT	MoS <sub>2</sub> , NbSe <sub>2</sub>	-

할 수 있다. 내마모/내마찰성에 있어서는 성형재료 및 코팅제로서의 응용이 가능하며, 표 10에 현재까지 공업화된 기능성 고분자 나노 복합재의 종류와 용도를 정리하였다.

2.1.2 기체차단성

Clay 등의 무기층상물질을 한층씩 분산시킨 층박리형 나노 복합체는 기체차단성에 있어서 상당한 효과를 나타내고 있다. 수% 정도의 clay를 함유한 nano-composite는 기존 고분자에 비해 1/2~1/10 정도의 기체투과도의 감소 효과를 보인다. 그리하여, PA, PVC, PET 등 고분자 자체로도 상당한 수준의 기체 차단성을 갖는 고분자를 nano-composite한 소재는 고도의 기체 차단 특성을 보이게 되고, 실용상 큰 의미를 갖는다. 그러나, 기체차단성이 낮은 polyolefin 혹은 PS 등의 nano-composite에 의한 기체투과 특성 저하는 거의 불가능하나, 단 gasolin 혹은 유기용제투과 특성의 저하 효과는 실용화 가능성이 내다보인다. Clay의 단층을 함유한 nano-composite의 기체차단성 향상 mechanism은 그림 2로서 해석이 가능하다. Clay 1층이 film, sheet 등의 면에 평행으로 배열한 때, 기체가 투과하는 path는 clay의 길이

가 긴 만큼 길게 된다. 이 model 에 의한 투과도는 다음의 식으로 표현된다.

$$P_n = P_p \Phi_p / [1 + (L/2t)\Phi_c] \text{ -----식(1)}$$

$P_n$  : nano-composite의 투과도

$P_p$  : Polymer의 체적분율

$\Phi_p$  : clay의 체적분율

$L$  : clay단층의 평균길이

$t$  : clay단층의 평균두께

표 11에 현재까지 발표된 고분자 nanocomposite의 기체 차단 특성 개선 효과를 정리하였다. PA의 경우, 5%의 MMT 첨가에 의해 PA6 film의 산소투과도는 1/3~1/4로 개선되었으며, 뿐만아니라, 도입된 clay의 단층은 PA의 결정을 미세화하여 투명성을 향상시킨다. 따라서, 제조된 나노복합체는 PA보다 기체차단성, 고탄성율, 내열성이 요구되는 분야에 적용이 가능하다. 그림 3은 대표적인 기체차단성 수지인 MXD6의 상대습도 변화에 대한 기체투과율의 변화를 보여주고 있으며, 전영역에서 기존의 수지에 비해 낮은 투과율을 나타내고 있음을 알 수가 있다. 따라서, 고도의 기체차단성, 탄성율, 내열성을 구비한 고성능 재료로서 사용이 가

표 10. 공업화된 기능성 고분자 나노 복합재

회사	구조	기업화연도	상품명	용도
도꾸야마	PVC/가교PS계 이온교환수지	1964	Neosepta	이온교환막
각사	PE/미립자 CB	-	-	도전성고분자
JSR	Epoxy/가교 NBR	1991	MF611	고성능 접착제
Ultra tight pigment	초미립자 안료 (CB, silica)	1993	---	고성능안료
JSR	UV 경화형 acryl resin/초미립자 silica	1995	Dessolite KZZ	고성능 hard coating
ICI Du Pont	UV 경화형 acryl resin/vermiculite	1998	-	Gas barrier성 코팅제
이나바고무	Si rubber/C/ceramic 초미립자	1999	-	sensor
Eastman Chemicals	PA-MXD 6/clay	2000	Imperm	Gas barrier성
일본 paint	Au, Ag 초미립자	2000	-	고성능 발색제

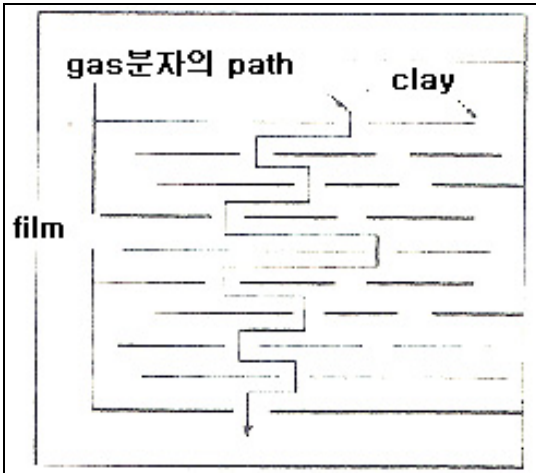


그림 2. 나노 복합화에 의한 기체차단성 향상 mechanism

능하다. PET의 경우, LCP의 첨가에 의해 각종 물성 및 기체차단성에 있어서 개선 효과를 나타내었으나, 이때 LCP fibrile의 길이는 micro 수준으로서 향후 nano 수준의 복합재 제조기술의 개발이 요구되고 있다. 그림 4에는 polyimide 수지의 각종 유기화 clay에 대한 상대적 투습도와 clay 1층의 길이와의 관계를 나타내었는데, 식(1)에 의해 계산된 곡선과 실험값이 잘 일치하고 있음을 알 수가 있다.

2.1.3 난연화

최근 nano-composite에 의한 고분자의 난연화 연구가 크게 주목되고 있다. PS, 특히 HIPS 및 ABS는 난연화가 요구되는 분야가 많고, 난연 type 이 대량 사용되고 있다. 그러나, 난연제로 사용되고 있는 polyhalogen 화합물이 dioxin 발생원으로 될 가능성이 지적되고 있어, 난연제에 있어서 탈 halogen 화가 크게 요구되고 있는 추세이다. 따라서, 난연화를 위한 각종 방법이 연구되고 있으며, nano-composite화는 그 중 유망한 방법 중의 하나이다. 표 12에 PS nano-composite의 연소 시험 결과를 나타내었는데, 기존의 할로겐계 난연제 배합 grade와 거의 동등한 난연 특성을 나타냄을 알 수가 있다.

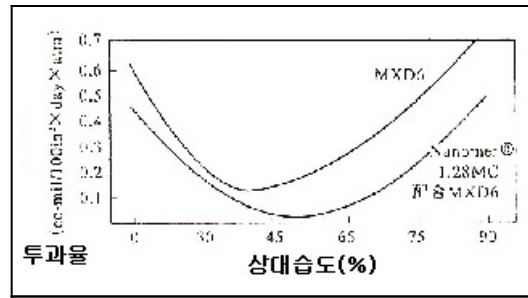


그림 3. MXD6의 상대습도 변화에 대한 기체투과율의 변화

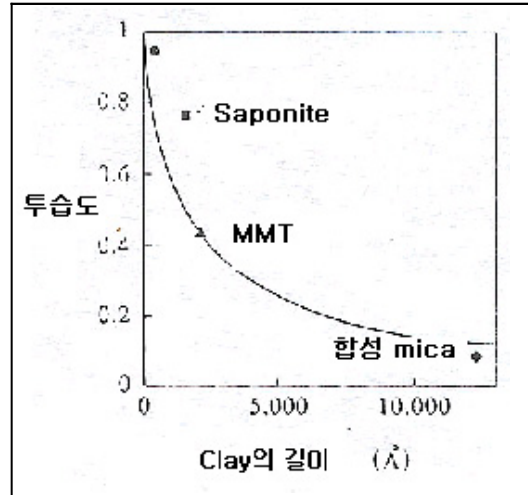


그림 4. Polyimide 수지의 각종 유기화 clay에 대한 상대적 투습도와 clay 1층의 길이와의 관계

유사 연구의 일환으로써, 1995~1997년 미국의 National Institute of Standard and Technology의 Gilman과 Kashiwagi는 특정한 종류의 nano-composite를 polymer에 혼련하여 수%의 함량으로 현저한 난연성을 발현할 수 있음을 보고한 바 있다.

2.1.4 내마찰/마모성

Nano-composite에 의한 내마찰/내마모성의 향상은 열경화성 수지 및 coating제로서의 응용과 관련이 매우 깊다. PA66/clay계의 경우 동마찰계수, 비마모량은 반감하는 효과를 나타내었고, 한계 PV치는 2배로 증가하였다. Polyacetal/clay, phenol



표 11. Nano-composite화에 의한 기체차단성의 개선

조성		기체투과도		비고
고분자	Clay (종류와 함량,%)	기체종류	효과	
PA6	합성 silicate	O <sub>2</sub>	1/3~1/4	두께 및 습도의존
PAMXD6	MMT(3-5)	O <sub>2</sub>	1/2-1/3	습도의존
Acryl+ melamine	MMT(5)	O <sub>2</sub>	1/5	Clay함량 의존
PMDA 계 PI	MMT(2)	H <sub>2</sub> O	40%	clay종류 의존
	합성 mica	H <sub>2</sub> O	1/10	
PVC (DOP 20%)	Clay (친수성처리)	O <sub>2</sub>	1/2	DOP는PVC의 분해방지 효과
		H <sub>2</sub> O	1/3	
PET	Notronite(3)	CO <sub>2</sub>	80%	
PAMXD6	MMT	O <sub>2</sub>	1/6	"Imperm" PET/PA nano/PET
PET	LCP (10)	O <sub>2</sub>	40%	특수상용화제

표 12. PS nano-composite의 연소시험결과

종류	연소잔 (%)	HRR(kw/m <sup>2</sup> )		연소열 (MJ/kg)	평균 SEA (m <sup>2</sup> /kg)	CO 발생량 (kg/kg)
		peak치	평균치			
Neat polymer	0	1,120	703	29	1,460	0.09
Blend	3	1,080	715	29	1,840	0.09
Nano-composite (clay3%, 층간삽입/박리 공존)	4	567	444	27	1,730	0.08
난연제배합 (DBDPO/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30%)	3	491	318	11	2,580	0.14

-SEA : self extinction area

수지/silica 계 nano-composite의 경우 내마찰/마모성이 현저하게 향상되고 있다. 또한 nano 수준의 초미립자를 코팅체에 분산하는 것에 의해 투명성을 유지하면서, 마모량이 감소하는 것이 발표되었다. 이때 silica 표면을 감광성 acryl기로 변성하여 matrix수지와 친화력을 증가시켜 이것을 acry 계 광경화성 수지와 혼합하여 광경화시키는 것에 의해 nano-composite 박막을 형성시킨다. 뿐만 아니라, graphite, molibdem sulfide등의 층상물이 층박리된 nano-composite의 제조도 이루어지고 있으며, 신규 접착재료로서의 응용이 기대된다.

### 2.1.5 전기적/자기적 특성

현재 연구 단계이긴 하지만 전기적, 자기적 기능을 갖는 고분자 nano-composite의 연구도 활발하다. 한 예가 도전성 고분자인 polyaniline과 MoS<sub>2</sub>와의 2차원 삽입형 nano-composite이다. 그림 5 에서 보여주듯이 PANI이 한 층씩 MoS<sub>2</sub> 사이에 삽입된 구조를 형성하고 있으며, 합성은 수중에서 단층 구조의 MoS<sub>2</sub>를 만들고 이것을 PANI의 NMP 용액 중에 첨가하여 이루어지는 데, 이때 생성된 침전은 (PANI)<sub>0.35</sub>MoS<sub>2</sub>의 조성식을 갖는 흑색의 2차원 삽입형 nano-composite이다. 합성식은 다음과

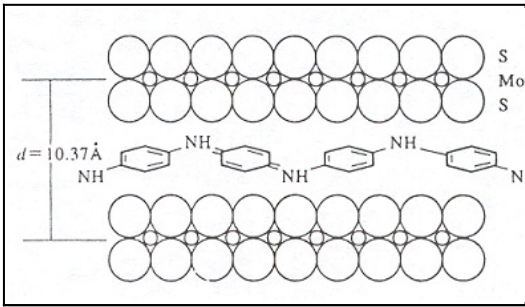


그림 5. Polyaniline과 MoS<sub>2</sub>와의 나노 복합재 구조

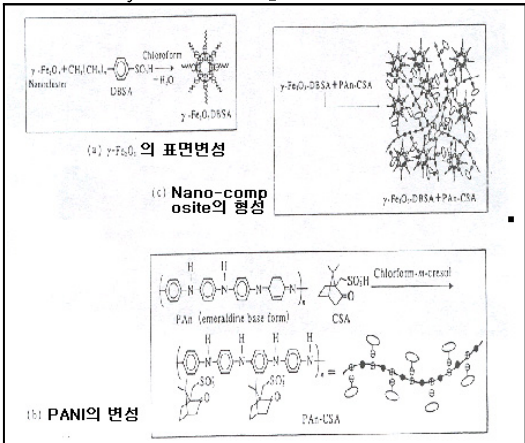
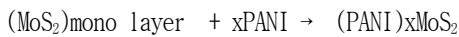
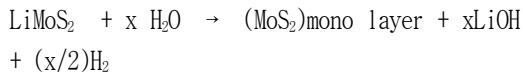


그림 6. PANI와 산화철계 자석 나노 복합재의 제조법

같다.



현재까지 도전성은 0.4 S/cm 정도로서 그다지 크지는 않지만 향후 nano-composite화에 성공한다면, PANI의 도전성과 MoS<sub>2</sub>의 우수한 접동 특성을 갖는 기능재료의 개발이 가능할 것이다.

다음은 PANI와 산화철계 자석과의 nano-composite이다. 이것은 초미립자의 산화철계 자석을 PANI중에 분산시킨 nano-composite이다. 제조법은 그림 6에 나타내었는데, (a)의 γ-산화철 (maghemite)의 cluster를 4-dodecylbenzene sulfonic acid로 피복하는 것에 의해 γ-산화철

(maghemite)의 cluster의 투명한 유기 용제 분산액을 만든다. 이 공정은 cluster 표면의 친유기화 뿐만 아니라, PANI의 도핑공정에서 cluster가 산성 dopant에 의해 침식되는 것을 방지하는 효과도 있다. 한편 (b)에 도시한 바와 같이 emeraldine base 형의 PANI를 10-camphor sulfonic acid(CSA)을 혼합하여 PANI의 질소양이온과 10-camphor sulfonic acid(CSA)의 음이온과의 강력한 분자화합물을 만든다. 이 과정에서 PANI의 doping이 일어나고, 도전성이 증가함과 동시에 도핑된 PANI는 안정화되어 용제불용성으로 된다. 다음에 (c)에서와 같이 유기 변성 maghemite 와 PANI-CSA 분자화합물과를 chloroform/m-cresol 혼합용액에 용해시켜 casting 하여 film을 얻는다. maghemite가 47.5% 함유된 nano-composite의 경우 전도성은 82 S/cm 정도로 큰 결과를 나타내었다.

### 2.1.6 고성능 안료

UTP사는 초미립자 carbon black과 산화 티탄 안료의 산업화에 성공하였는데, 이는 특수처리에 의해 응집을 일으키지 않고 일차입자 그대로 고분자중에 분산하는 특징을 가지고 있다. 또한 일본 paste사는 금 혹은 은의 나노입자 paste 화에 성공하였는데, 이 경우 나노 입자 단위당 착색력은 유기 안료의 100배에 달하고 있으며, 현재 색재 전자 재료 분야로의 개발이 추진 중이다.

## 3. 고분자 나노 복합재의 향후 전망

고분자 나노 복합재의 향후 연구 개발 과제를 정리하면 다음과 같다.

### 3.1 층상무기물을 이용한 나노 복합재의 개발

- 완전박리형 나노 composite 소재 개발 : 특히 층상무기물의 감량, 용융혼련법의 고도화 등
- 층상무기물의 증량에 의한 물성의 획기적인 개선

- Caly이외에 graphite, MoS2등을 이용한 나노 복합재 개발
- 저가 Caly를 사용한 나노 복합재 제조 기술 개발

### 3.2 소량의 LCP를 사용한 나노 복합재의 개발

- 용융혼합시 사용하는 제3성분의 작용 해명 및 나노 차원의 LCP fibrile 형성법 개발

### 3.3 범용수지를 이용한 나노 복합재의 개발

- PP, PS, PVC, PET 등 적용 연구

### 3.4 In-Situ법에 의한 나노 복합재의 개발

- Sol-gel 법을 이용한 나노 복합재의 대규모 제조기술 개발 : 특히 반응 압출기 이용 연구 요구됨
- In-situ 초미립자 제조 기술 개발

### 3.5 초미립자 직접 혼합법에 의한 나노 복합재의 개발

- 저가의 초미립자 제조 기술 개발
- 초미립자의 표면 처리 기술 개발

### 3.6 나노 복합재와 기존 복합화 기술의 융합

- 나노 복합재를 한 성분으로 하는 고분자 알로이 및 고분자/filler 복합체 연구

### 3.7 특수 기능을 갖는 나노 복합재의 개발

- 기체차단특성, 난연성, 내마찰/마모성 및 도전성 등

### 3.8 기초 data의 축적

- 동력학적 data, 혼련기의 구조, 제3성분의 구조와 작용, 나노복합재의 경시 변화 연구.

## 참 고 문 헌

- [1] Advanced Technology and Application of Polymer Nano-Composite, CMC.
- [2] 中修登, “ Nanocomposite의 世界”, 227, 工業調査會(2000).
- [3] Jocelyn Kaiser, Science, 279, 1121 (1998).
- [4] 中修登, “ Plastics age”, 47, 80 (2001).
- [5] 中修登, “ Plastic”, 44, 101 (1993).
- [6] G. W. Beall, SPE ANTEC Tech. PAPERS, 2195 (2001).
- [7] K. Yano et al., J. Poly. Sci., A35, 2289 (1997).
- [8] J. W. Gilman et al., Chem. Mater., 12, 1866 (2000).
- [9] J. W. Gilman et al., SAMPE Journal, 44, 3, 40~46 (1997).
- [10] A. Morikawa et al., J. Mater. Chem., 2, 679 (1992).
- [11] K. H. Wu et al., J Polym. Sci., A: Polym. Chem., 37, 2275 (1999).
- [12] 고기능 나노 복합재 개발에 관한 연구, KA-ERI/AR-541/99 (1999).