

# 마이크로파 공정을 이용한 나노복합체의 제조

김태훈, 손세모, \*박지환, \*서금석, \*박성수

부경대학교 공과대학 화상정보공학부, \*부경대학교 공과대학 응용화학공학부

## Preparation of Nanocomposite by Microwave Processing

*Tae-Hoon Kim, Se-Mo Son, \*Ji-Hwan Park,*

*\*Geum-Suk Seo, \*Seong-Soo Park*

Division of Image and Information, College of Engineering, Pukyong National University,

\*Division of Applied Chemical Engineering, College of Engineering, Pukyong National University

### Abstract

The purpose of this study was to investigate the possibility of application of microwave energy for the fabrication of polymer/clay nanocomposite. APES/Clay nanocomposites were prepared at 130°C for 30min with various amount of MMT or OMMT used the melt-intercalation method applied the classical and microwave heating source. APES/Clay samples were characterized by the means of X-ray diffractometry (XRD), transmitted electron microscopy (TEM) differential scanning calorimetry (DSC), and rheometric dynamic analysis (RDA). It was found that intercalated or exfoliated state of the samples could be controlled by the clay type, clay content, and heating type.

### 1. 서 론

21세기 핵심 산업으로 일컬어지는 신과학 분야 중에서 나노기술분야는 반도체분야, 재료분야, 생명공학 분야, 항공분야 등 많은 분야에 영향을 미칠 중요한산업기술로 기대된다. 따라서, 나노기술에 대한 관심이 집중되는 가운데 복합재료 분야에서는 글라스 또는 탄소섬유로 보강된 고분자 복합체에 비해 우수한 물성을 지닌 복합소재를 개발하기

위하여 점토 광물류를 고분자 기지내에 소량 분산시켜서 유·무기 나노복합체를 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 유·무기 나노복합체의 제조에 널리 사용되는 층상 구조 실리케이트류는 매우 큰 표면적을 제공할 수 있으므로 기존의 유·무기 복합체와 비교하여 높은 인장강도 및 인장모듈러스, 높은 열 변형온도, 낮은 열팽창계수, 낮은 기체투과도, 높은 내용제성, 높은 이온전도도, 높은 투명성 등의 물성들이 제공된다.<sup>2)</sup> 고분자/점토 나노복합체의 제조법에서는 실리케이트 층간에 고분자 수지를 삽입하는 방법에 따라 중합법, 용액법 및 용융삽입법 등으로 대별되며, 미국, 일본 및 유럽에서는 이에 관한 기초 연구가 상당히 진행되었고, 상업화 단계까지 도달한 실정이다.<sup>3-5)</sup>

지방족 폴리에스테르는 미생물 또는 존재하는 산소에 의해 에스테르 결합에 가수분해 반응이 일어나는 생분해성 합성고분자의 일종으로서 환경 친화적인 재료에 속하지만, 상대적으로 용점이 낮아지고 물성이 떨어지는 단점을 갖고 있다. 이 문제를 극복하기 위하여 많은 연구자들이 블렌딩을 통하여 물성의 향상을 얻지만, 완전한 생분해성의 특성을 얻지 못하고 있는 실정이다. 따라서, 지방족 폴리에스테르의 물성을 향상시키기 위하여 나노 기술의 접목이 요구되어진다. 한편, 마이크로파를 이용한 기능성 나노물질의 제조는 시간과 에너지 비용의 절감, 선택적인 결정물질의 합성, 개선된 특성을 지니는 물질의 합성을 통하여 새로운 신소재의 합성 및 성능이 향상된 물질의 효율적인 제조가 가능하다고 사료된다.

마이크로파는 적외선과는 달리 선택적 가열, 내부 가열, 신속한 가열을 할 수 있는 특성을 보유하므로 짧은 시간과 높은 에너지 효율을 제공하는 마이크로파 공정의 설계가 가능하다. 따라서, 에너지 절약 및 공정시간의 단축 등의 차원에서 오래 전부터 식료품의 제조, 광석·펄프의 건조, 고무의 가황 등에 상업적으로 이미 적용되고 있다.<sup>6)</sup> 또한, 1980년경부터는 마이크로파를 폐기물 처리, 유기물의 합성, 무기물의 분해, 세라믹의 소결과 접합, 글라스의 용융 분야 등에 광범위하게 연구하고 있다.<sup>7)</sup> 특히, 고분자 분야에 대한 마이크로파 응용 연구는 1986년에 소수 연구자들에 의하여 유기반응이 가속화된다는 발표이후, 유기 합성에 마이크로파를 적용하는 연구들이 집중적으로 진행되고 있다.  
8~10)

유기합성 분야에서 마이크로파와 물질간의 상호작용을 규명하기 위한 기초 가설로서 온도 상승으로 나타난 열적효과와 향상된 확산효과와 반응속도와 같은 비열적효과로 많은 연구자들이 구별하여 설명하고 있다.<sup>11)</sup> 열적효과는 극성 분자들과 전자기장 사이에서 쌍극자들이 매우 강한 진동수에서 전기장의 교환으로 서로 방향이 바뀔 때마다 분자들의 상호 분자간 마찰과 교반의 결과로서 열이 방출되는 것이다. 한편, 용액에서 극성 분자들은 마이크로파를 흡수하고, 비극성 분자들은 마이크로파를 흡수하지 않는 마이크로파의 선택적 흡수 특성에 기인하여 마이크로파 가열의 경우에 용매는 상대적으로 높은 온도에서 끓는 과열효과가 일어나고, 이 과열효과는 교반, 핵 형성, 결정 성장 등에 영향

을 미친다고 보고된다.<sup>11)</sup> 마이크로파의 비열적 효과는  $k=A \exp(-\Delta G / RT)$ 에 의해 설명되고 있다. 여기서,  $k$ 는 반응속도,  $A$ 는 상수,  $\Delta G$ 는 깁스 자유에너지,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도를 나타낸다. 분자들의 충돌 가능성을 나타내는 상수  $A$ 는 반응 경계면에서 원자들의 떨림 진동수의 함수이므로 마이크로파에 의해 상수  $A$ 가 증가하거나 마이크로파의 쌍극자 분극화 연속성에 기인하여 엔트로피가 증가됨에 따라  $\Delta G$ 가 감소되어 반응속도가 증가되는 것으로 비열적 효과를 설명한다.

본 연구에서는 재래식 및 마이크로파 가열을 통한 용융 폴리에스테르를 점토의 층상 구조에 삽입시키는 방법으로 나노복합체를 제조하고, 제조된 나노복합체의 물성 및 모폴로지를 상호 비교하고자 하였다. 특히, 나노복합체에 형성되는 층간삽입 및 층간분리 상태에 미치는 마이크로파의 영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 출발 물질

본 실험에서는 고분자 기지로서 지방족 폴리에스테르 (aliphatic polyesters: APES, Skygreen SG-2109)는 Sunkyuong Chemical사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 특히, Skygreen SG-2109는 isocyanate를 함유하지 않으며 diol과 diacid의 축중합에 의해 향상된 물성을 지니면서도 완전하게 분해되며 약  $6.0 \times 10^4 \text{g/mol}$ 의 분자량을 갖고 있다. 또한, 제 이상으로서 montmorillonite (MMT, Cloisite Na<sup>+</sup>)와 organo montmorillonite (OMMT, Cloisite 30B)를 Southern Clay사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 특히, Cloisite 30B는 Na<sup>+</sup>-MMT를 methyl tallow bis-2-hydroxyl ammonium으로 양이온 치환 반응시켜서 친유기성 점토로 만들어졌고, 양이온 교환능은 95 meq/100g 이다.

### 2-2. 시편 제조

마이크로파를 이용한 나노복합체를 제조하기 위하여 APES와 MMT (Cloisite Na<sup>+</sup>) 또는 OMMT (Cloisite 30B)를 진공 오븐에서 약 70℃, 24시간 이상 충분히 건조한 후, 분리용 삼구 Pyrex 용기에 0~15wt%의 중량비로 충분히 혼합하였다. 이 혼합된 시료들을 재래식 및 마이크로파 가열장치에서 130℃, 30분 동안 약 200rpm의 교반 속도로 용융 혼합시켜서 시편들을 제조하였다. 재래식 가열장치로는 500ml용 heating mantle (Hana Co.)을 사용하였고, 마이크로파 가열장치로는 개조된 가변식 마이크로파 가열장치 (주파수; 2.45GHz, 최대가변출력; 700W)를 사용하였다. 한편, 제조된 용융혼합물로부터 mini-max mold와 hot press를 이용하여 APES의 용점( $T_m=90^\circ\text{C}$ )보다 조금 높고 열분해 온도보다는 낮은 온도인 110℃에서 압축 성형하여 측정용 시편들을 제작하였다.

### 2-3. 측정

시편들의 층간삽입 또는 층간분리 상태를 조사하기 위하여 X선회절장치 (XRD: Rigaku Co., RINT2000) 및 투과전자현미경 (TEM: Hitachi Co., H-800)을 이용하였다. 특히, XRD 측정에서는 약 2mm 두께의 필름상 시편을 제작한 후, 니켈 필터된  $\text{CuK}\alpha$  선을 이용하여 40kV, 40mA, 약  $0.2^\circ/\text{min}$ 의 주사속도와 약  $2\sim 10^\circ$ 의 회절각 범위에서 측정하였다. 시편들의 열적 특성을 조사하기 위하여 주사열량계 (DSC; Perkin-Elmer)를 이용하였고, 질소분위기하에서 약  $10^\circ/\text{min}$ 의 승온속도로 약  $20\sim 200^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 시편들의 열적변화를 조사하였다. 시편들의 유동학적 특성을 조사하기 위하여 rheometric dynamic analyzer (RDA II; Rheometrics Co.)를 이용하여  $130^\circ\text{C}$ , 약  $10^{-3}\sim 10^3\text{s}^{-1}$ 의 shear rate에서 전단점도를 측정하였다. 측정용 시편은 약  $110^\circ\text{C}$ 에서 hot press를 이용하여 직경이 약 25mm이고 두께가 약 2mm인 원판형으로 제작하였다.

## 3. 결과 및 고찰

재래식 및 마이크로파 열원 하에서 약 30분 동안  $130^\circ\text{C}$ 에서 제조된 APES/MMT 시편들의 X선 회절패턴을 fig. 1에 나타내었다. MMT 단독에서는 (001) 회절피크가 약  $7.4^\circ$ 에서 나타나지만, APES/MMT 혼합시편들에서는 (001) 회절피크가 약  $6.4^\circ$ 에서 나타난다. 이는 MMT 단독에서는 실리케이트의 층간거리가 약 1.19nm이고, APES/MMT 시편들에서는 실리케이트의 층간거리가 약 1.38nm임을 의미한다. 즉, APES/MMT 시편들에서는 MMT가 유기화 처리가 되지 않았기 때문에 APES의 실리케이트 층상구조내로의 삽입이 어려워 층간분리 상태로 제조되지 않고, 사용된 열원과는 무관하게 실리케이트 층간거리가 약 0.19nm가 증가된 층간삽입 상태로 제조된 것을 알 수 있다.

재래식 및 마이크로파 열원 하에서 30분 동안  $130^\circ\text{C}$ 에서 제조된 APES/OMMT 시편들의 X선 회절패턴을 fig. 2에 나타내었다. OMMT 단독에서는 (001) 회절피크가 약  $5.03^\circ$ 에서 나타난다. 재래식 열원을 사용한 경우, OMMT의 함유량이 5wt% 이상인 시편들에서는 (001) 및 (002) 회절피크가 각각 약  $2.51^\circ$ 와  $5.60^\circ$ 에서 각각 나타나고, OMMT 함유량이 증가할수록 (001) 및 (002) 회절피크강도가 증가하지만, OMMT 함유량이 3wt% 이하인 시편들에서는 (001) 및 (002) 회절피크가 나타나지 않는다. 마이크로파 열원을 사용한 경우, OMMT 함유량이 15wt% 이상인 시편들에서 (001) 및 (002) 회절피크가 각각 약  $2.51^\circ$ 와  $5.60^\circ$ 에서 각각 나타나지만, OMMT 함유량이 10wt% 이하인 시편들에서는 (001) 및 (002) 회절피크가 나타나지 않는다. 즉, 이 결과들을 정리한 table 1을 살펴보면, OMMT 단독에서는 실리케이트 층간거리가 약 1.75nm이지만, APES/OMMT 시편들에서는 OMMT의 함유량 및 열원의 종류에 따라 실리케이트 층간거리가 약 3.52nm 또는 존재하지 않는 것을 볼 수 있다.

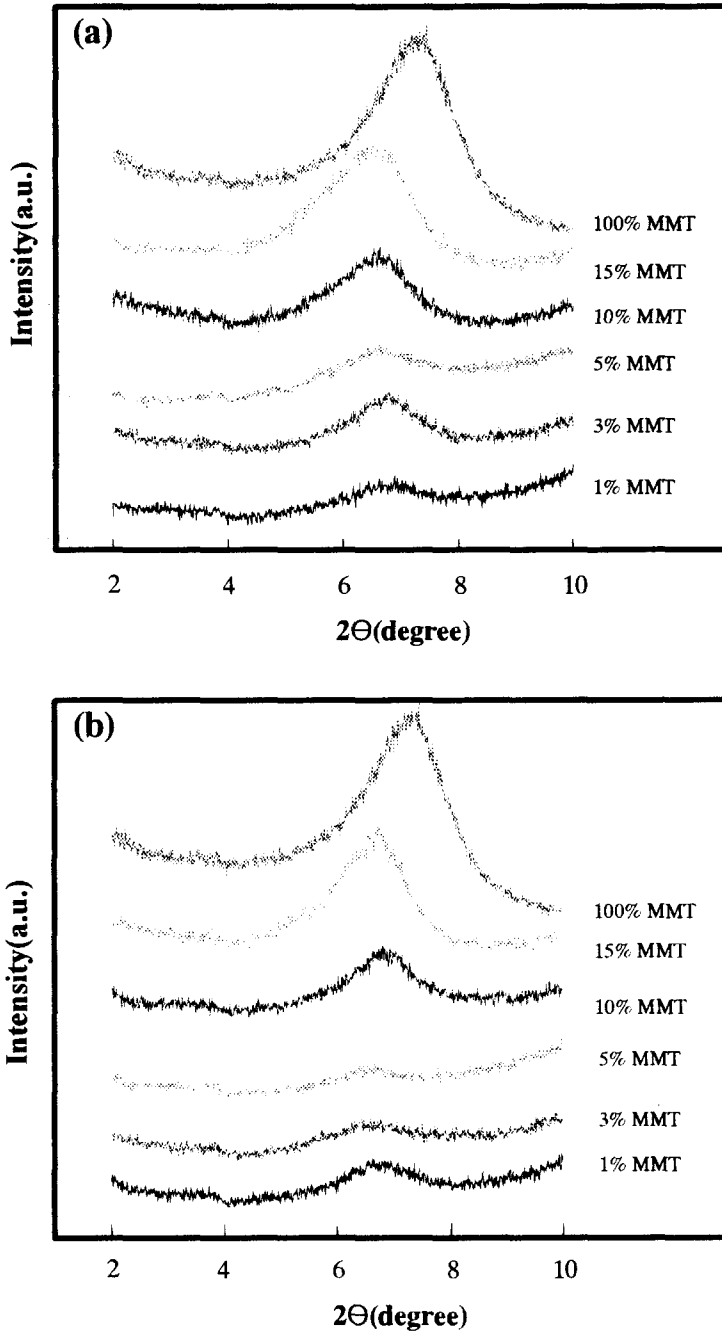


Fig. 1. XRD patterns of APES/MMT obtained at 130oC for 30 min with the various addition of MMT by (a) conventional and (b) microwave heating.

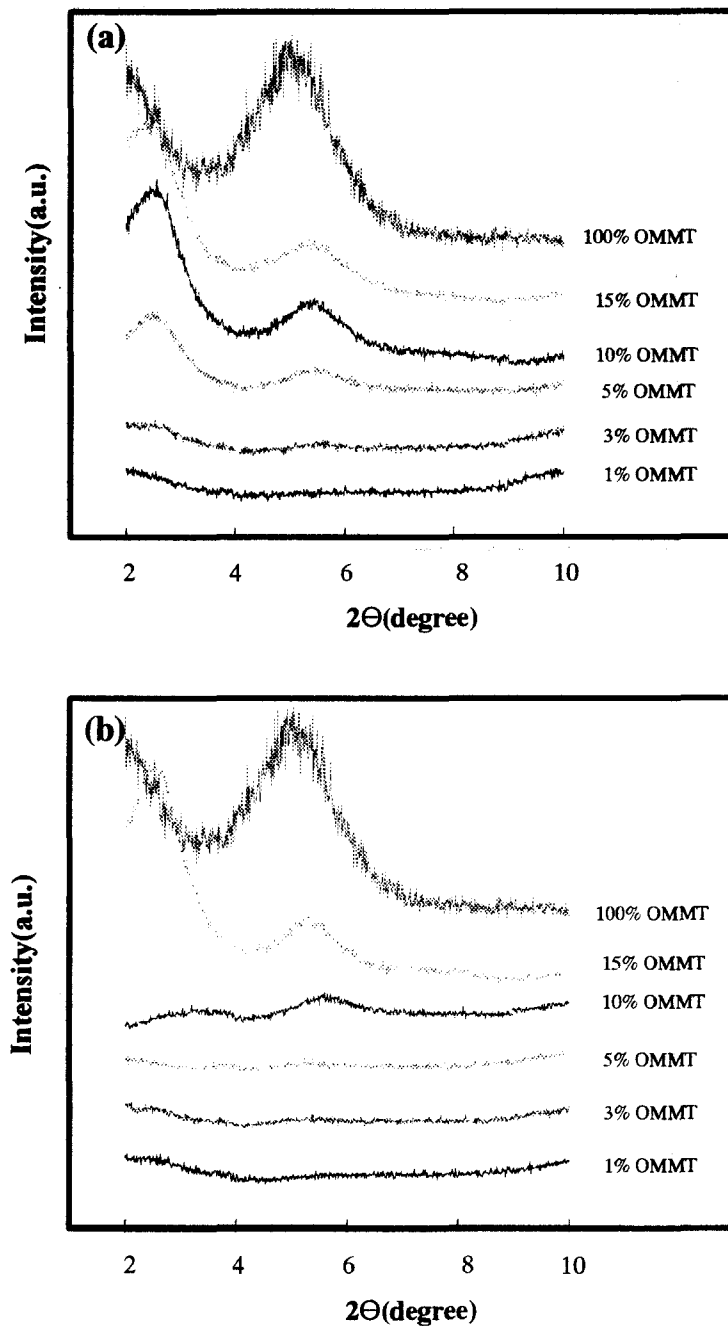


Fig. 2. XRD patterns of APES/OMMT obtained at 130°C for 30 min with the various addition of OMMT by (a) conventional and (b) microwave heating.

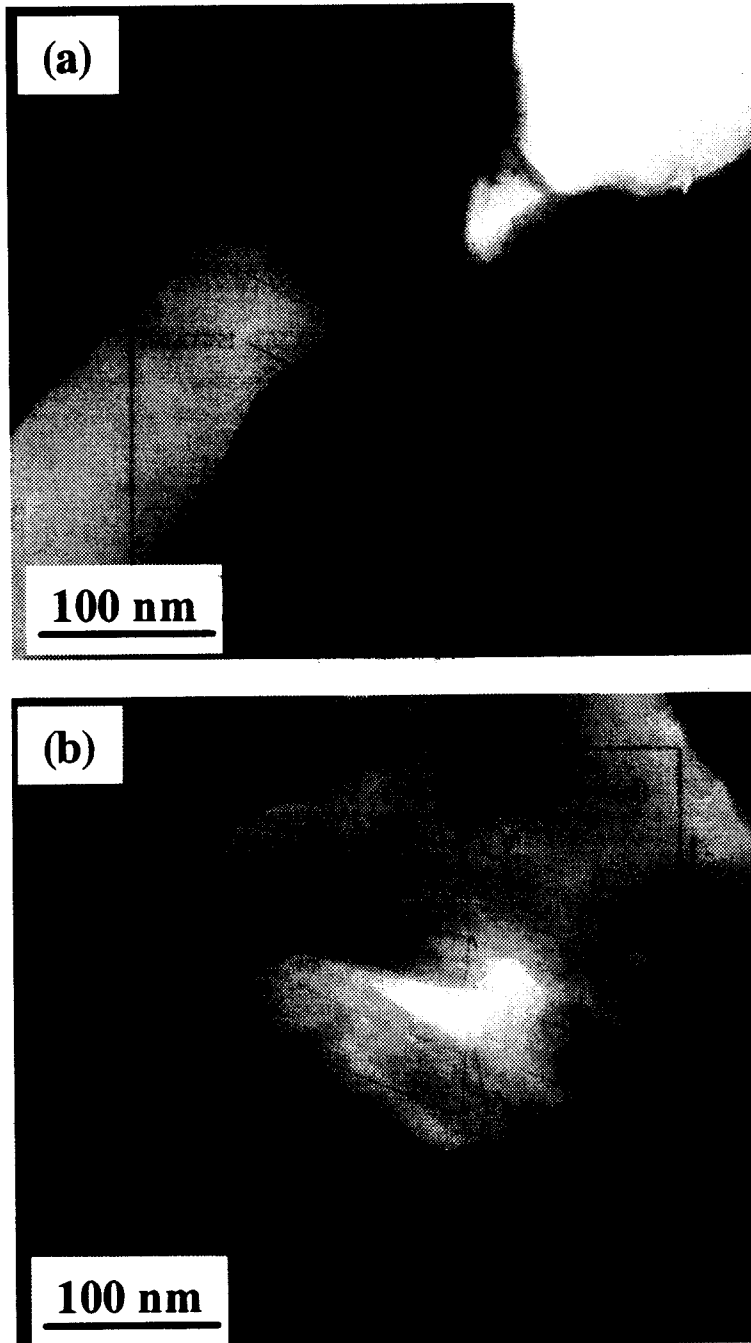


Fig. 3. TEM pictures of APES/OMMT obtained at 130°C for 30 min with 5 wt% OMMT by (a) conventional and (b) microwave heating.

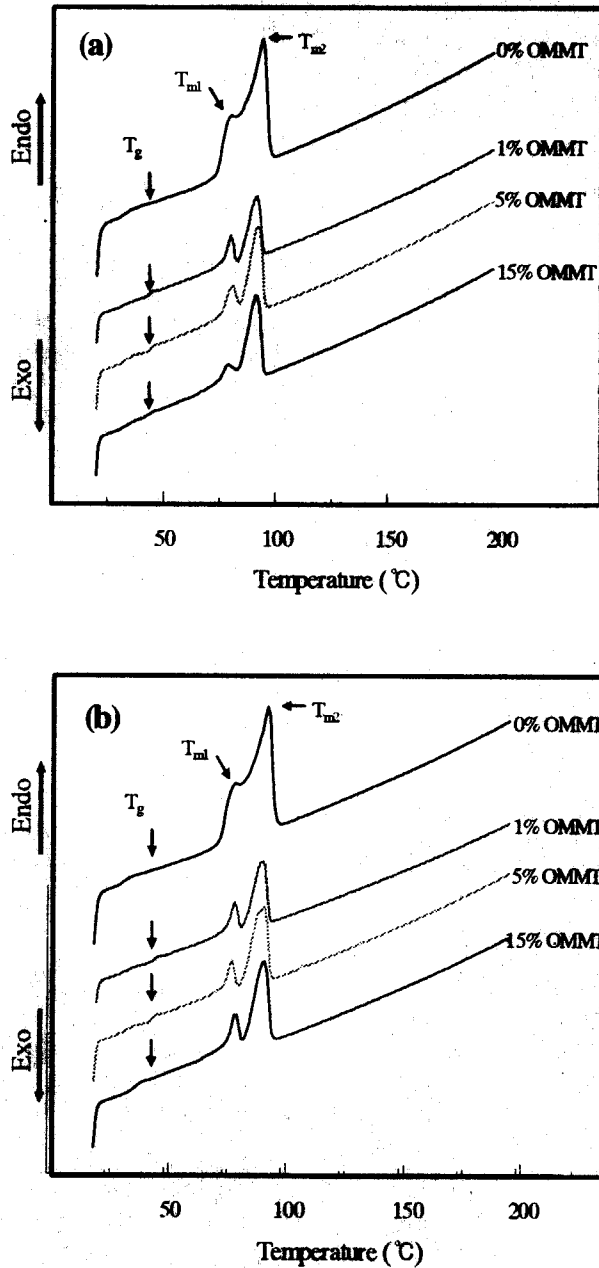


Fig. 4. DSC curves of APES/OMMT obtained at 130°C for 30 min with the various addition of OMMT by (a) conventional and (b) microwave heating.



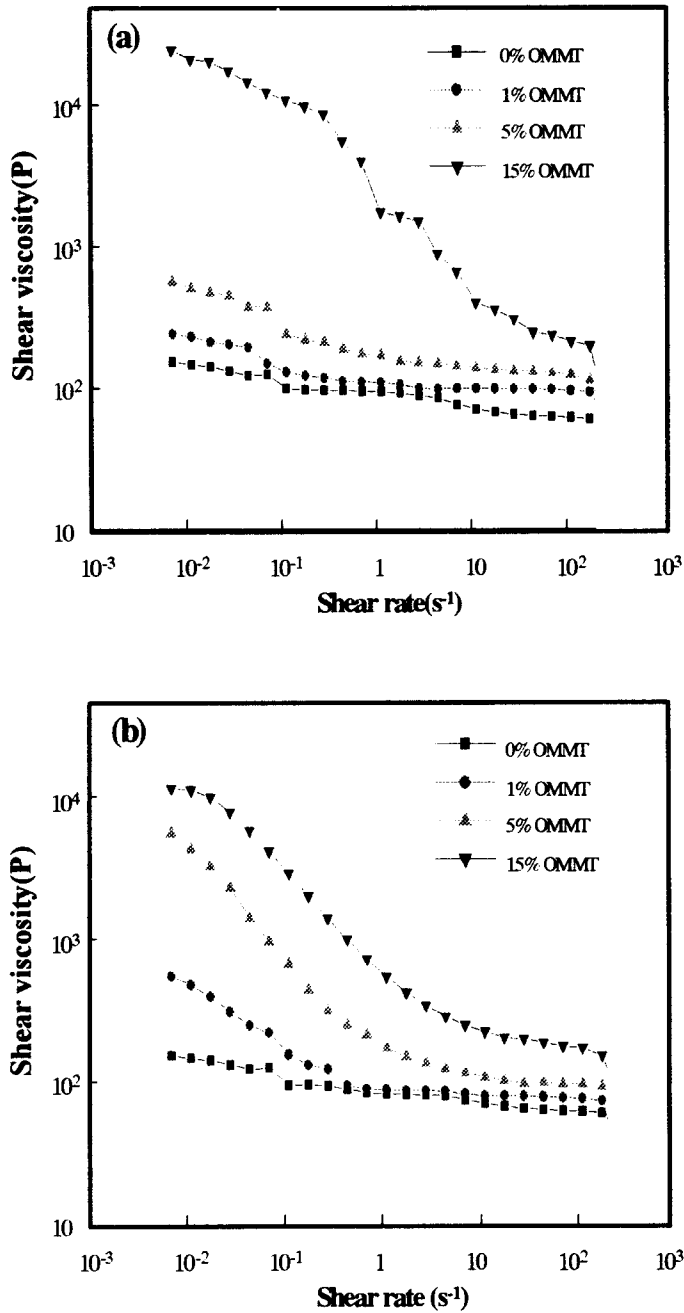


Fig. 5. Shear viscosity vs shear rate in APES/OMMT obtained at 130°C for 30min with the various addition of OMMT by (a) conventional and (b) microwave heating.

Table 1. Intercalated or exfoliated state of APES/OMMT obtained at 130℃ for 30 min by the conventional and microwave heating

Heating source	Content of OMMT (wt%)	$2\theta_{001}$	$d_{001}$	State
Conventional	1	none	unknown	exfoliated
	3	none	unknown	exfoliated
	5	2.51	3.52	intercalated
	10	2.51	3.52	intercalated
	15	2.51	3.52	intercalated
Microwave	1	none	unknown	exfoliated
	3	none	unknown	exfoliated
	5	none	unknown	exfoliated
	10	2.51	3.52	intercalated
	15	2.51	3.52	intercalated
Pure OMMT	100	5.03	1.75	-

채래식 및 마이크로파 열원 하에서 30분 동안 130℃에서 제조된 APES/OMMT 시편들의 TEM 사진을 fig. 3에 나타내었다. 채래식 열원에서 제조된 APES/OMMT 시편은 층간삽입 상태로 존재하고, 마이크로파 열원에서 제조된 APES/OMMT 시편은 층간분리 상태로 존재하는 것을 확인 수 있고, 이 TEM 분석 결과는 XRD 분석결과와 매우 잘 일치함을 알 수 있다.

상기의 결과들을 종합해 보면, 사용되는 점토의 유기화 상태, 함유량 및 열원의 종류에 따라 실리케이트 층상구조가 층간삽입 또는 층간분리 상태로 제조되는 것을 알 수 있다. 즉, 유기화되지 않은 MMT에서는 APES에 존재하는 C=O기와 상호 작용할 수 있는 관능기의 부족으로 인하여 층간삽입은 잘 일어나지만 층간분리는 잘 일어나지 않는다. 한편, OMMT에서는 APES에 존재하는 C=O기와 OMMT에 존재하는 OH기 사이에서 수소결합으로 인해 층간 삽입이 용이해져서 실리케이트 층상구조의 층간삽입 또는 층간분리가 쉽게 일어난다고 판단되어 진다. APES/OMMT 시편에서 마이크로파에 의해 이온분극 또는 배향분극이 형성하여 쉽게 가열되므로 마이크로파 용융삽입법에서는 마이크로파의

비열적 효과에 기인하여 층간분리 상태로 용이하게 제조할 수 있다고 판단된다.

재래식 및 마이크로파 열원에 의한 용융삽입법으로 30분 동안 130℃에서 제조된 APES/OMMT 시편들의 DSC 분석결과를 fig. 4에 나타내었다. 사용된 열원과는 무관하게 OMMT의 함유량이 증가하여도 유리전이온도 및 용융점의 변화를 확인할 수 없지만, OMMT의 첨가 유무에 따라 용융점이 조금 증가하는 현상은 확인할 수 있다. Nylon, polyimide 등과 같은 극성 고분자에 유기화 점토가 첨가된 나노복합체에서는 실리케이 트 층상구조의 층간삽입 또는 층간분리 상태가 형성되었을 때, 유기화 점토의 첨가량이 증가되면 유리전이온도 또는 용융점이 증가된다고 보고와 일치된다.<sup>12)</sup>

일반적으로 고분자 기지 단독에서는 전단율을 증가시켜도 전단점도 값에는 변화가 거의 없지만, 유·무기 복합체에서는 전단율을 증가시키면 전단점도 값이 감소하는 shear thinning 거동을 나타낸다.<sup>13)</sup> 재래식 및 마이크로파 열원에 의한 용융삽입법으로 30분 동안 130℃에서 제조된 APES/OMMT 시편들의 전단점도 값을 측정한 결과인 RDA 곡선들을 fig. 5에 나타내었다. 재래식 및 마이크로파 용융 시편들은 모두 shear rate가 증가할수록 전단점도 값이 감소하는 shear thinning 거동을 나타내고, OMMT의 함유량이 증가할수록 전단점도 값이 증가하는 경향을 나타낸다. 한편, OMMT의 함유량이 5%인 경우, 재래식에 비하여 마이크로파 용융 시편의 전단점도 값이 상대적으로 훨씬 크다는 것을 확인할 수 있다. 이는 XRD 및 TEM 분석결과와 마찬가지로 재래식 용융 시편에서는 고분자 기지내에 층간삽입된 실리케이 트층이 존재하는 상태이지만, 마이크로파 용융 시편에서는 고분자 기지내에 층간분리된 실리케이 트층이 존재하는 상태이므로 실리케이 트 층상구조의 층간삽입 또는 층간분리 상태의 존재 유무에 기인하여 전단점도 값에 차이가 났다고 추론된다.

## 4. 결 론

재래식 및 마이크로파 열원을 이용한 용융삽입법으로 APES/Clay 나노복합체를 제조하여 이들의 특성들을 비교 조사한 결과를 종합하면 다음과 같다. APES/MMT 시편에서는 층간삽입 상태로 제조되었지만, APES/OMMT 시편에서는 Cloisite 30B의 함유량에 따라 층간삽입 및 층간분리 상태로 제조되었다. 특히, APES/OMMT 시편들 중에서 5wt%의 OMMT에서는 재래식 용융 시편에서는 층간삽입 상태로 존재하였지만, 마이크로파 용융 시편에서는 층간분리 상태로 존재하였다. 재래식 및 마이크로파 용융 APES/OMMT 시편들은 모두 shear thinning 거동을 나타내었고, OMMT의 함유량이 증가할수록 전단점도 값이 증가하는 경향을 나타내었다.

## 감사의 글

이 논문은 2003학년도 부경대학교 기성회 학술연구비 지원사업에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) H. Ishida, S. Campbell and J. Blackwell, *Chem. Mater.*, **12**, 1260 (2000).
- 2) P. C. LeBaron, Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
- 3) R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
- 4) D. J. Suh, Y. T. Lim and O. O. Park, *Polymer*, **41**, 8557 (2000).
- 5) Y. S. Choi, C. K. Wang, M. Xu and I. J. Chung, *Chem. Mater.*, **14**, 2936 (2002).
- 6) W. H. Sutton, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 1656 (1988).
- 7) A. C. Metaxas and R. J. Meredith, 1993, "Industrial Microwave Heating," Peter Peregrinus Ltd., United Kingdom, p. 296~321 (1993).
- 8) H. M. Kingston and S. J. Haswell, "Microwave Enhanced Chemistry," Amer. Chem. Soc., Washington D.C., p. 1751 (1997).
- 9) S. Caddick, *Tetrahedron*, **51**, 10403 (1995).
- 10) C. R. Strauss and R. W. Trainor, *J. Org. Chem.*, **60**, 2456 (1995).
- 11) L. Perreux and A. Loupy, *Tetrahedron*, **57**, 9199 (2001).
- 12) S. R. Lee, H. M. Park, H. Lim, T. Kang, X. Li, W. J. Cho and C. S. Ha, *Polymer*, **43**, 2495 (2002).
- 13) S. T. Lim, Y. H. Hyun and H. J. Choi, *Chem. Mater.*, **14**, 1839 (2002).