

◆특집◆ 나노복합재의 제작과 응용

무기입자를 포함하는 고분자 나노복합재료의 제조와 물성

김석*, 박수진**, 이재락*

Preparation and Characteristics of Polymer Nanocomposite Materials Containing Inorganic Particles

Seok Kim*, Soo-Jin Park** and Jae-Rock Lee*

Key Words : Nanocomposites (나노복합체), Inorganic particles (무기입자), Mechanical properties (기계적 물성), Interface (계면), Electrolytes (전해질)

1. 서론

고분자 물질이 산업 분야와 일상 생활 속에 도입된 이후 고분자 재료의 용도 확장과 성능 향상을 위해 새로운 고분자의 합성, 고분자 블렌딩, 그리고 유/무기 충전재를 고분자에 충전시키는 복합재료에 이르기까지 많은 노력이 이루어져 왔다.^{1,2}

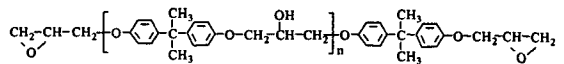
최근, 복합재료는 나노기술 (nanotechnology)을 이용하여 Red Mud, 실리카, 점토 (clay)와 같은 각종 무기입자를 고분자에 충전시키는 연구가 진행되고 있다.^{3,4} 일반적으로 나노복합재료는 나노 크기의 필러 (filler) 입자를 고분자 매트릭스에 완전히 분산시켜 범용성 수지의 낮은 물성을 엔지니어링 플라스틱 수준까지 증가시키고자 하는 개념에서 시작되었다. 따라서 미세한 나노 크기를 가지는 나노복합재료는 마이크로 단위인 기존의 유사 재료와 비교해서 우수한 열안정성, 기계적 성질

및 난연성을 가진다.^{5,7} 연구 초기에는 층상 무기물인 몬모릴로나이트 (monmorillonite, MMT)의 층간에 나일론 나노 복합체 같은 저분자량 단량체 일부를 삽입시킨 후, 단량체를 중합시키는 방법이 많이 연구되었으나, 최근에는 열경화성 고분자, 열가소성 고분자 및 고무 등에 이르기까지 연구 영역이 확대되고 있다.⁸⁻¹⁵

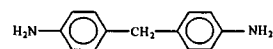
본 논문에서는 다양한 무기입자 필러, 표면처리 효과, 그리고, 복합재료의 기계적, 열적, 및 전기적 물성에 관한 살펴보고자 한다.

2. Red Mud 포함 나노복합재료

2.1 RM/에폭시 복합체의 계면 접착력



Epoxy



DDM

Fig. 1 Chemical structure of epoxy and DDM

나노복합재료 제조를 위해서 Fig. 1 과 같이 에

* 한국화학연구원 화학소재연구원

** 인하대학교 화학과

Tel. 042-860-7235, Fax. 042-861-4151

Email irlee@kriect.re.kr

에너지변환 및 저장장치소재, 탄소 및 고분자 복합재료, 촉매 복합재료 등 분야에 관심을 두고 연구활동을 하고 있다.

폭시 수지의 경화제로 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM)을 사용하였다.

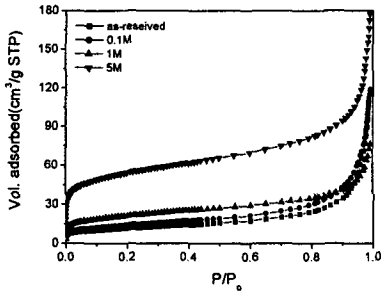


Fig. 2 N₂ gas adsorption curves of the RM

Table 1 N₂ adsorption data of the RM series

	S _{BET} ^a (m ² /g)	C _{BET} ^b	V _T ^c (cm ³ /g)	V _m ^d (cm ³ /g)	R _p ^e (Å)	NHA ^f (kJ/g)
As-received	36	1158	0.182	0.0031	203	4.537
0.1M	42	1137	0.184	0.0030	177	4.525
1M	64	1260	0.118	0.0078	73	4.591
5M	174	2341	0.274	0.0341	63	4.989

^a: specific surface area from BET-method by N₂-adsorption at 77K.
^b: BET constant.
^c: total pore volume.
^d: micropore volume obtained by t-plot method.
^e: average pore diameter from empirical equation of R_p = 4V_T/S_{BET}.
^f: net heat of adsorption from C_{BET}.

Fig. 2 와 같이 N₂ 기체의 흡착량 실험을 통해 얻은 미처리 Red Mud (RM)의 흡착등온선은 전형적인 Type III 형으로서 무기공 또는 대기공을 갖고 있다.

인산(H₃PO₄) 용액으로 처리에 따라, 기공구조가 변화하였고, 좀 더 자세한 비표면적과 미세기공의 부피등을 table 1 에 표시하였다.

실험결과에서 알 수 있듯이 처리농도에 따라 비표면적과 미세기공 부피가 증가함을 나타냈다. 즉, 화학적 표면처리에 의해 약간의 미세기공 및 중기공 구조가 발달함을 보여주었다.

무기입자 RM 첨가에 따른 나노복합재료의 기계적 물성을 임계응력 세기인자 (K_{1C})를 통하여 알아보았다.

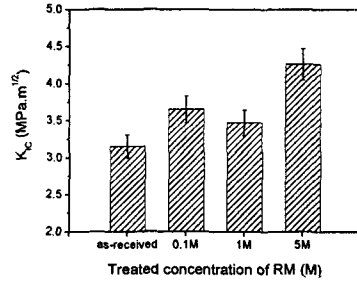


Fig. 3 Evolution of K_{1C} with the treated concentration of RM

표면처리한 경우 더 우수한 물성을 나타내는 데, 이는 비표면적과 기공도가 증가함에 따라, 매트릭스와 충전재의 계면결합력이 증가함을 알 수 있다.¹⁶⁻¹⁷

2.2 RM/PVC 복합체의 기계적 물성

무기입자의 표면처리효과를 조사하기 위해, 미처리 virgin RM (VRM), acid treated RM (ARM), base-treated RM (BRM)으로 명명하였다.

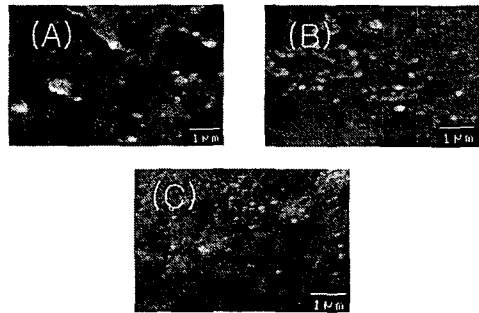


Fig. 4 SEM photographs of (A) PVC/VRM, (B) PVC/ARM (C) PVC/BRM nanocomposites

위의 다양한 무기필러를 PVC 고분자와 혼합하여 나노복합재료를 제조하였다. Fig 는 나노복합재료의 파단면을 SEM 을 통해 관찰한 것이다. BRM 의 경우가 다른 경우보다 나노크기 (80-90 nm)로 잘 분산됨을 알수 있는데, 이는 산성을 띠는 PVC 와 염기성 충전제인 BRM 사이의 결합력 증가로 인해 분산이 더 잘되는 것으로 사료된다.

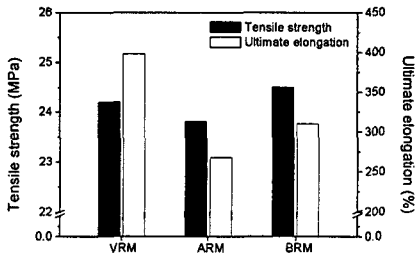


Fig. 5 Tensile strength and ultimate elongation of the PVC/RM

Fig. 5 는 다양한 필러를 충전한 나노복합재료의 인장강도와 최종 신장율을 나타낸 것이다.

RM 표면에 발달한 염기성 관능기로 인해 BRM/PVC 복합체가 다른 복합체보다 우수한 열안정성과 인장강도를 나타냈다. 이를 BRM 과 산성을 띠는 PVC 사이의 산-염기 계면 상호작용에 의한 결과로 사료된다.

3. Clay 포함 나노복합재료

3.1 Clay/에폭시의 열적 안정성

용융삽입법에 의한 clay/고분자 나노복합재료를 제조하기 위해 유기적으로 개질된 montmorillonite (MMT)와 에폭시(EP) 수지 (diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA))를 사용하였다. 유기적 개질을 위해 dodecylammonium (DA) chloride 를 이용하여 DA 로 치환된 MMT 를 DA-MK 로 명명하였다.

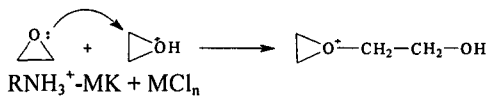
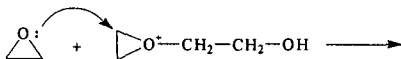
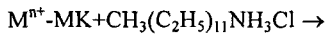


Fig. 6 Curing mechanism for DA-MK and EP

Fig. 6 에는 DA-MK 와 에폭시 모노머의 경화

메커니즘을 나타내었다. 층간에 칼슘, 마그네슘, 또는 나트륨 이온 등을 가지고 있는 Mn⁺-MK 를 유기기로 치환하여 DA-MK 가 제조되었는데, 층간에 존재하는 이 유기기가 해리되면서 에폭시링을 공격하여 산성을 띠게 된다. 따라서, 연속적인 산촉매 개환 중합을 한다는 것을 알 수 있었다.¹³

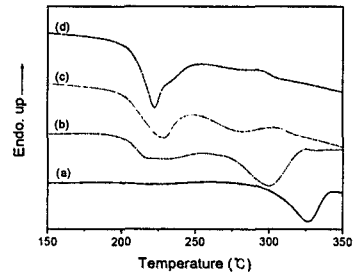


Fig. 7 DSC curves for the polymerization of the EP/DA-MK: (a) 1%, (b) 4%, (c) 8%, and (d) 12% (2°C/min)

Fig. 7 는 DA-MK 의 함량에 따른 나노복합재료의 경화거동을 나타낸 것이다. 여기에서 나타난 바와 같이 DA-MK 와 에폭시가 혼합된 나노복합재료는 두개의 선명한 에폭시 경화 반응피크를 관찰할 수 있었으며 특히, DA-MK 함량이 증가할수록 저온쪽의 intensity 가 증가한 반면 고온쪽의 intensity 는 감소하였다. 그리고 발열피크는 저온쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 이는 두개의 다른 에폭시 중합과정으로 clay 의 표면에 있는 dodecylammonium 이온의 양에 기인한 것을 의미한다.¹³

Table 2 Thermodynamic data for epoxy self-polymerization reaction

Content(%)	ΔH_1 [J/g]	ΔH_2 [J/g]	$\Delta H_1/(\Delta H_1+\Delta H_2)$
1	20.31	210.72	0.088
4	86.29	169.18	0.338
8	178.69	56.87	0.759
12	285.59	4.82	0.983

Table 2 은 에폭시의 층간 삽입시 DA-MK 함량에 따른 중합 반응 엔탈피 값을 나타낸 것이다.

여기에서 ΔH_1 는 박리 온도에서의 반응 엔탈피를 나타내며, ΔH_2 는 clay 표면으로 이동하는 잔여의 에폭시 모노머의 중합 반응 엔탈피를 나타낸다. DA-MK 가 증가함에 따라 ΔH_1 , 그리고 총 중합엔탈피에 대한 박리온도에서의 엔탈피 분율인 $\Delta H_1/(\Delta H_1 + \Delta H_2)$ 이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이로서 DA-MK 가 증가함에 따라 에폭시와 DA-MK 와의 중합도가 커짐을 확인할 수 있었다.

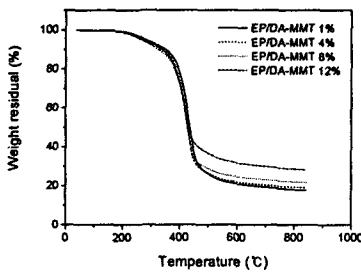


Fig. 8 Thermogravimetric analysis curves for EP/DA-MK nanocomposites

Fig. 8 은 DA-MK 의 함량별 나노복합재료의 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 약 180°C 부근에서의 초기의 무게감량이 시작되는 것을 볼 수 있었으며, 320°C 부근에서 분해가 시작되는 것을 알 수 있었다. 이는 앞에서 말한 것과 같이 clay 함량이 증가함에 따라 반응할 수 있는 유기기의 양이 증가하게 되는데, 이러한 유기기 이온의 분해가 180°C에서 우선 나타나며 320°C가 되어서는 에폭시의 분해가 시작됨에 따라 나타나는 것으로 사료된다. 또한, 540°C를 지나면서 함량에 따라 잔존량이 증가하게 되는데 이는 매트릭스에 10Å 두께의 DA-MK 가 분산되어 있어 그들의 높은 중횡비와 표면적이 커져 매트릭스에 대하여 단일효과를 나타내기 때문에 열 안정성이 증가했다고 사료되어진다.

4. 나노복합체 전해질

4.1 PEO/MCM-41 복합체 전해질

메조포러스 기공구조를 가지는 MCM-41 을 합성하여 $P(EO)_{16}LiClO_4 / MCM-41$ 의 복합체 전해질 (composite polymer electrolytes, CPE) 를 제조하였다.

그리고 제조된 SPE 는 충전제인 MCM-41 의 첨가량의 변화에 따른 SPE 의 결정화도와 전기 화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

Fig. 9 은 MCM-41 의 첨가에 따른 CPE 의 DSC curve 를 나타낸 것이며, 이러한 용융점(melting point)의 변화와 피크 강도의 변화가 PEO 의 결정화 영역의 감소를 의미한다. 즉, 첨가제의 함량이 증가함에 따라 PEO 고분자 결정화도가 감소하며 8% 함량에서 가장 작은 결정화도를 나타냈다. 10% 에서는 입자응집에 의해 결정화도가 약간 증가하였다.

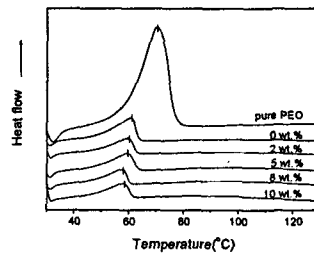


Fig.9 DSC curves of PEO composites with MCM-41 of different weight ratios

이러한 CPE 의 결정화도 감소가 이온전도도에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 첨가제 함량이 변화된 샘플에 대해 임피던스법에 의해 이온전도도를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 10 에 표시하였다.

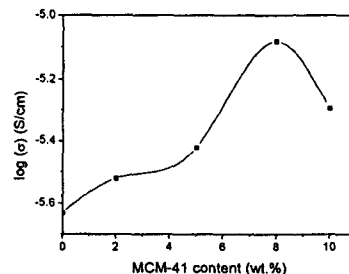


Fig. 10 Dependence of conductivity on MCM-41 content in polymer electrolyte system

함량 증가에 따라 선형적으로 전도도가 증가

하여 8%에서 최대치로 보이고, 10%에서 약간 감소하였다. 즉, 결정화도 경향과 반비례하는 상관관계를 보이는 데, 결정화도가 이온전도도와 밀접한 연관성이 있음을 보여준다. 즉, 무기 필러가 고분자의 결정화를 방해하여 이온전달특성이 향상됨을 알 수 있다.¹⁸

4.2 PEO/MMT 복합체 전해질

무기 입자 중에서 층상구조를 가지고 있는 clay 소재인 MMT 를 포함하는 나노복합체를 제조하였다. 이러한 층상구조가 이온전달 특성에 미치는 영향을 조사하고, 나노복합체를 형성하여 기계적 물성의 향상도 기대할 수 있다.

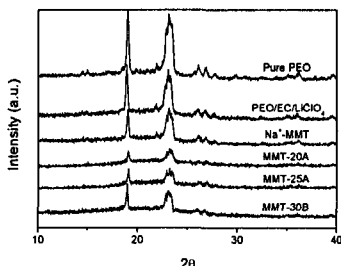


Fig. 11 Wide-angle X-ray diffraction patterns of pure PEO, PEO/salt and composites with Na⁺-MMT or organic MMTs

순수 MMT 와 유기화된 MMT 종류인 MMT-20A, MMT-25A, MMT-30B (Southern Clay Products, USA)를 사용하여 나노복합체를 제조하였다.

Fig. 11 의 결과에서 Interlayer spacing 이 가장 큰 MMT-20A 에서 가장 큰 crystallinity 의 감소를 관찰할 수 있었으며 개질하지 않은 Na⁺-MMT 와 큰 차이를 보였다. 이는 PEO 는 결정성 영역과 비결정성 영역이 공존하는 semi-crystalline 고분자로, 클레이의 층간으로 PEO 사슬이 일부 함입됨에 따라 PEO 의 결정성 영역의 성장을 억제하며, 이로 인해 intensity 의 감소, 즉 결정화도의 감소를 야기하는 것으로 판단된다.

이러한 유기화처리된 MMT 가 첨가된 복합체 전해질의 이온전도도값을 조사하여 Fig. 12 에 표시하였다.

Organic MMT 를 PEO 에 첨가함에 따라 이온전도도가 향상하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서,

벌크상의 저항 (Rb)은 natural 한 Na⁺-MMT 보다 유기물로 치환한 organic MMT 가 감소하고, MMT-20A 를 첨가하였을 때 가장 큰 감소를 보였다. 이러한 저항은 충전제로 리튬이온의 운반 통로 역할을 하는 클레이를 유기물로 치환하면서 층간간격을 증대시켜 전반적인 고분자 구조에 영향을 미쳐 CPE 의 결정화도가 감소하였기 때문으로 판단된다.¹⁹

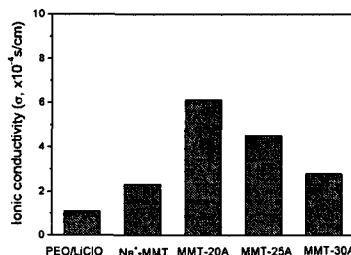


Fig. 12 Dependence of the ionic conductivity of composite electrolytes with Na⁺-MMT or organic MMTs

5. 결론

일반적으로 고분자 매트릭스에 나노 크기로 무기질을 충전시켜 제조할 경우 매트릭스와 충전제 사이의 결합력은 입자의 크기, 비표면적, 분산 정도, 그리고 입자구조 등과 같은 표면의 물리적 성질이나 각각의 계면 활성화에 크게 영향을 받는다. 고분자 나노복합체 제조에 사용되는 무기입자의 비표면적, 표면특성, 산-염기 처리 등을 통해서 계면접착력, 기계적 물성, 그리고 열적안정성 등을 제어할 수 있었다. 또한, 이러한 복합체 나노재료를 전해질로 응용하여, 결정화도를 감소시켜 이온전달 특성을 제어하는 결과도 살펴보았다. 나노복합체 재료에 관한 보다 자세한 내용은 참고문헌을 살펴보기 바란다.

참고문헌

1. Knox, C. E., "Handbook of composites," ed. G. Lubin, van Nostrand Reinhold, New York, pp. 32-56, 1982.

2. Schwartz, M. M., "Composite materials handbook," McGraw-Hill New York, pp. 48-76, 1992.
3. Zilg, C., Mulhaupt, R. and Finter, J., "Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates," *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 200, pp.661-670, 1999.
4. Hsiao, S. H., Liou, G. S. and Chang, L. M., "Synthesis and properties of organosoluble polyimide/clay hybrids," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.80, pp.2067-2072, 2001.
5. Park, S. J., Seo, D. I. and Lee, J. R., "Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.251, pp.160-165, 2002.
6. Agag, T., Koga, T. and Takeichi, T., "Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites," *Polymer*, Vol.42, pp.3399-3408, 2001.
7. Wang, J., Du, J., Zhu, J. and Wilkie, C. A., "An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites," *Polym. Degrad. Stabil.*, Vol.77, pp.249-252, 2002.
8. Messersmith, P. B. and Giannelis, E. P., "Polymer-layered silicate nanocomposites: in situ intercalative polymerization of caprolactone in layered silicates," *Chem. Mater.*, Vol.5, pp.1064-1066, 1993.
9. Kornmann, X., Lindberg, H. and Berglund, L.A., "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure," *Polymer*, Vol.42, pp.1303-1310, 2001.
10. Salahuddin, N. and Shehata, M., "Polymethylmethacrylate-montmorillonite composites: preparation, characterization and properties," *Polymer*, Vol.42, pp.8379-8385, 2001.
11. Alelah, A., Ei-deen, N. S., Hiltner, A., Baer, E. and Moet, A., "Organophilic rubber-montmorillonite nano composites," *Mater. Lett.*, Vol.22, pp.97-102, 1995.
12. Park, S. J. and Donnet, J. B., "Anodic Surface Treatment on Carbon Fibers: Determination of Acid-Base Interaction Parameter between Two Unidentical Solid Surfaces in a Composite System," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.206, pp.29-32, 1998.
13. Rio, C. D., Ojeda, M. C. and Acosta, J. L., "Carbon black effect on the microstructure of incompatible polymer blends," *Eur. Polym. J.*, Vol.36, pp.1687-1695, 2000.
14. Park, S. J. and Kim, J. S., "Influence of Plasma Treatment on Microstructures and Acid-Base Surface Energetics of Nanostructured Carbon Blacks: N₂ Plasma Environment," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.244, pp.336-341, 2001.
15. Fu, X., Lu, W. and Chung, D.D.L., "Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement," *Carbon*, Vol.36, pp.1337-1345, 1998.
16. Park, S. J. and Kim, J. S., "Role of Chemically Modified Carbon Black Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion between Carbon Black and Rubber in a Composite System," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.232, pp.311-316, 2000.
17. Park, S. J. and Jang, Y. S., "Interfacial Characteristics and Fracture Toughness of Electrolytically Ni-Plated Carbon Fiber-Reinforced Phenolic Resin Matrix Composites," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.237, pp.91-97, 2001.
18. Kim, S., Kang, J. Y., Lee, S. G., Lee, J. R. and Park, S. J., "Preparation and Electrochemical Characteristics of Polymer Electrolytes based on MCM-41/Poly(ethylene oxide) Composites," *Polymer (Korea)*, Vol.29, No.4, pp.403-408, 2005.
19. Kim, S. and Park, S. J., "Preparation and Ion Conducting Behaviors of Poly(ethylene oxide)-Composite Electrolytes Containing Lithium Montmorillonite," *Solid State Ionics*, Vol.178, pp.973-979, 2007.