

Nylon/Clay 나노복합재료의 제조와 특성에 관한 연구 Preparation and Mechanical Properties of Nylon/Clay Nanocomposite

신성섭*, 박세형**, 이영세***, 정맹준***, 최현국****
Seng-Seb Shin*, Se-Hyeong Park**, Young-Sei Lee***,
Maeng-Joon Jung***, Hyun-Kuk Choi****

<Abstract>

The Nylon/clay nanocomposite were prepared with Cloisite25A and Cloisite30B. And mechanical properties and thermal properties of Nylon/clay nanocomposites on the amount of MMT have been investigated. From the results of XRD and TEM, we found that mono layered silicates were dispersed in polymer matrix and those resultants were exfoliated nanocomposites. When Cloisite30B was used as an intercalant in the Nylon/Clay nanocomposites, the mechanical and thermal properties of Nylon were higher than those with Cloisite25A.

Keywords : Nylon/clay, cloisite, MMT, Nanocomposite

1. 서 론

최근 들어 나노복합재에 대한 관심이 고조되고 있다. 그 이유로는 기계적 강도의 증가, 레올로지의 변화, 난연성의 증대 및 차단특성(barrier property)의 개선 등, 통상적인 알로이에서는 발견되지 않는 독특한 물성의 개선이 나노복합재를 통해 얻어지기 때문이다.

특히, 자기회합(self-assembly)을 통한 고도의 분자배열 규칙성을 지닌 신물질의 창출과 호스트-게스트 화학(host-guest chemistry)을 이용한 분자 간 결합이라는 최근 신소재 분야의 발전은, 물질을 분자 수준에서 다룬다는 소위 나노테크놀로지의 한 부류로서 나노복합재에 대한 관심을 한층 높이고 있다.

전통적인 복합재에서 무기입자는 매트릭스

내에 원래의 집합체로서 존재하지만 층간삽입(intercalated) 나노복합재에서는 고분자 사슬이 무기 나노입자층 사이에 삽입되어 있다. 그러나 이때에도 무기 나노입자 구조의 규칙성은 그대로 유지된다. 반면, 박리(exfoliated) 나노복합재에서는 약 10Å(1nm) 두께의 각각의 무기 나노입자층이 서로 분리되어 고분자 매트릭스 내에 고루 분산되어 있는 형태이다.

국내에서도 고분자 나노복합재에 관한 연구 개발은 많이 시작되었으며, 고분자 나노복합재를 개발하기 위해서는 첨가제인 층상실리케이트의 개발이 중요한데, 아직까지 국내에서는 나노복합재료용으로 층상실리케이트가 없어서 대부분 일본이나 미국으로부터 수입하고 있는 실정이나, 최근 들어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1~7)}. 현재 국내의 나노복합재에 관

* 정회원, 경북대학교 이공대학 응용화학공학부

** 정회원, 영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부

***정회원, 경북대학교 이공대학 응용화학공학부, 교수, 工博

****교신저자, 정회원, 경북대학교 이공대학 응용화학공학부, 교수, 工博, E-mail : hk_choi@knu.ac.kr

* School of Applied Chemical Engineering, Kyungpook National University

** School of Display & Chemical Engineering, Yeungnam University

***School of Applied Chemical Engineering, Kyungpook National University, Prof., Ph. D.

****Corresponding Author, School of Applied Chemical Engineering, Kyungpook National University, Prof., Ph. D.

한 연구는 대학 및 연구소를 중심으로 기초적인 수준이다. 한편으로 나노복합재를 자동차 부품에 실제 적용하기 위한 공동 연구를 모색하고 있다.

구체적으로 살펴보면, 고분자의 종류, 혼합 방법 또는 상용화제 등 기타 첨가제의 사용에 따른 삽입 또는 박리 정도를 XRD(X-ray diffraction), TEM(transmission electron microscopy) 등으로 규명하고 이에 따른 기계적, 열적 특성 변화를 인장 실험이나 DSC(differential scanning calorimetry) 등으로 측정하는 수준이다. 혼합 및 평가 분야를 제외하고는 전체적으로 일본, 미국 등의 선진국에 비해 매우 낮은 기술 수준에 있다.

최근에는 이러한 연구들의 결과로서 나노복합재의 응용에 관하여 많은 연구가 발표되고 있다. 자동차용 소재로는 연비향상을 위하여 경량이면서도 고강도의 특성을 갖는 나노복합재료가 개발되고 있다. 일본의 토요다 자동차가 세계 최초로 채택한 나일론 나노복합체를 이용한 자동차 엔진룸의 타이밍벨트 커버 등 엔진룸 부품으로서 저비중의 고강도 및 고열변형온도의 특성을 이용한 예이다⁸⁾. 그리고 고분자 나노복합재의 가스차단성이 우수하기 때문에 이러한 특성을 이용하여 음식용 포장필름으로의 응용에 대하여 발표되고 있다^{9~11)}. 또한 금속의 부식을 방지하기 위하여 고분자 나노복합재료에 대한 응용 등이 최근에 발표되고 있으며, 뿐만 아니라 향후 고분자 나노복합재의 응용에 관한 연구는 매우 활발히 진행되리라 판단된다. 특히, 자동차용 재료에 Nylon수지에 유리섬유 30wt% 첨가하여 고강도 수지로서 많이 사용하고 있다. 이러한 수지는 기존의 재료에 비하여 가격이 저렴하나 열적인 특성이 낮다는 단점이 있다.

이에 본 연구에서는, 나일론수지의 열적특성을 향상시키고자 고분자를 나노복합재료화하는 방법을 제시하고, 고분자 나노복합재의 기계적 특성과 열적특성을 개선하는 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험 및 방법

본 연구에서 사용된 나일론6(KN180)은 코오롱사로부터 입수하여 사용하였으며, 유기기가 치환된 MMT는 Southern Clay사의 Cloisite25A와

Cloisite30B를 제공받아 정제 없이 그대로 사용하였다. 본 연구에 사용된 모든 재료들은 80°C의 진공에서 24시간동안 건조하여 사용하였다. 나일론6수지와 MMT를 혼합기에 넣고 250°C에서 30분간 혼합하였다. 혼합에 사용된 혼합기는 Bench Kneader (Model PBV-03, Trie Shokai Co.)로 two-roll mill이다. 제조된 시료를 분석하기 위하여 혼합이 끝난 다음 혼합된 시료를 냉각수를 이용하여 냉각시키고, 잘게 잘라서 스테인레스 금형 (50mm×120mm×0.3mm)에 넣고 압축기로 250°C, 500kg/cm²의 압력으로 1분간 압축성형한 후, 냉각수로 급냉하여 평균 두께가 0.3mm인 필름을 제조하였다.

3. 분석

X-선 회절패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 나노복합재료의 X-선 회절 패턴을 얻었으며, TEM용 사진은 가속전압 75kV가 인가된 TEM(Hitachi, H-600)으로부터 얻었다. 나노복합재료의 기계적 물성을 측정하기 위해서 KS규격 2호형으로 제작된 시편제조기(국내제작)를 이용하여 시편을 제작하였다. TESTOMETRIC사의 인장시험기(MATERIAL TESTING MACHINE MICRO 350)를 사용하여 인장속도 50mm/min으로 측정하여 6개의 값을 평균하였다. DSC 분석용 나노복합재료(2.0-2.5mg)를 먼저 알루미늄샘플 pan에 넣고 봉합한 후, 질소(50ml/min)하에서 DSC (Polymer Laboratories, DSC 700)로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

층상무기입자로부터 제조된 나노복합재료는 실리케이트층이 몇 겹으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 삽입형 나노복합재료와 단일 층으로 실리케이트층이 분산되어 있는 박리형 나노복합재료로 나눌 수 있다. 박리형 나노복합재료의 경우 삽입형 나노복합재료 보다 기계적 특성 또는 열적 특성이 우수하여 이를 제조하기 위한 연구가 많이 되고 있다[12-16]. 이러한 박리형 고분자 나노복합재료를 제조하기 위해서는 개질된 몬모릴로나이트의 선택이 중요하다. 일반적으로 소듐 몬모릴로나이트(Na-MMT)

의 경우 친수성으로서 친수성 고분자의 나노복합재료의 제조에 많이 사용되고 있으며, 일반 고분자를 나노복합재료화 할 경우 Na-MMT를 개질시켜야 한다. Na-MMT를 개질시키는 이유로서는 친수성을 친유성으로 개질시켜 줌으로써 고분자와의 상용성을 향상시키는 목적과 고분자와 MMT의 층간에 삽입이 용이하도록 하기 위하여 MMT의 층간을 넓혀주는 목적도 있다. 따라서 MMT를 개질시킨 MMT가 상업화되고 있으며, 개질된 MMT의 선택은 고분자의 나노복합재료를 제조하는데 있어서 중요하다.

이에 본 연구에서는 Southern Clay사의 Cloisite 15A와 Cloisite 30A를 선택하여 나일론 6 고분자의 나노복합재료를 제조하여, 이를 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 1과 2에 각각 나타내었다.

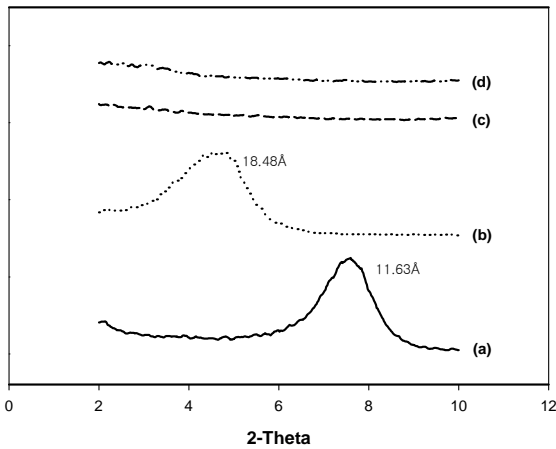


Fig. 1. XRD of (a) Na-MMT, (b) Cloisite 25A, (c) Nylon-Cloisite25A(3%), and (d) Nylon-Cloisite25A(5%).

그림에서 보는 것과 같이 Na-MMT의 경우 실리케이트의 층간 거리가 12.2 Å임을 알 수 있으며, Cloisite 25A의 실리케이트 층간 거리는 18.6 Å으로서 Na-MMT의 층간거리 보다 6.4 Å이 증가하였음을 알 수 있다. 이것은 Na-MMT 층간에 존재하는 Na이온과의 이온교환반응으로 인하여 MMT의 층간에 dimethyl, hydrogenatedtallow, 2-ethylhexyl quaternary ammonium이온이 삽입되었기 때문에 실리케이트의 층간 거리가 증가되었음을 알 수 있다. Na-MMT와 알킬암모늄이온과의 이온교환반응으로 MMT의 개질과 동시에 MMT의 층간거리를 넓혀줌으로써 MMT에 고분자의 삽입을 용이하게 할 수 있다. 이렇게 개질된 MMT와

나일론6 수지를 혼합한 결과는 그림에서 보는 것과 같이 MMT의 특성피크를 관찰할 수가 없었다. 이것은 MMT 층간에 수지의 삽입으로 인하여 MMT의 층간이 완전히 박리되어, 고분자 매트릭스에 실리케이트 층이 단일층으로 분산되어 있음을 보여주는 것이다., 즉, 박리형 고분자 나노복합재료임을 보여주는 것이며, MMT의 양에 관계없이 MMT의 특성피크를 관찰 할 수 없었다.

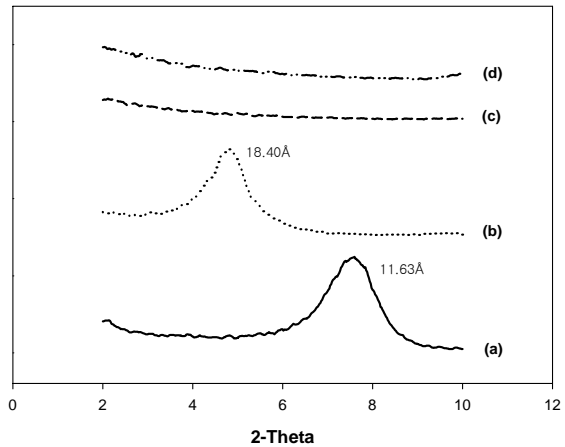


Fig. 2. XRD of (a) Na-MMT, (b) Cloisite 30B, (c) Nylon-Cloisite30B(3%), and (d) Nylon-Cloisite30B(5%).

Fig. 2는 Cloisite 30B를 사용한 경우로서, 그림에서 보는 것과 같이 Cloisite 30B의 피크는 18.5 Å에서 관찰되며, 이는 Na-MMT와 methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium 이온과의 이온교환반응으로 인하여 MMT의 층간이 증가하였으며, 이렇게 개질된 MMT를 이용하여 고분자 나노복합재료를 제조하였을 경우 Cloisite 25A를 사용했을 경우와 같이 박리형 고분자 나노복합재료를 제조할 수 있었다.

일반적인 유기-실리케이트 복합재료는 점토 입자가 고분자내에 응집된 상태로 존재하며 점토의 층 사이로 고분자의 삽입이 전혀 일어나지 않은 경우로서 무기입자에 의한 복합재료의 강도 증가에 별로 영향을 끼치지 못한다. 반면, 실리케이트의 층간 사이로 고분자의 분자층이 일부분 삽입된 복합재료인 삽입형 나노복합재료 및 실리케이트 층이 고분자에 의하여 단일층으로 분산되어 있는 박리형 나노복합재료는 실리케이트의 양이 적음에도 불구하고 고분자의 다양한 물성이 향상된다. 고분자 매트릭스내에서 스택타이트계 점토의 실리케이트층을 한층 한층 균일하게 분산시키

는 것은 쉽지 않기 때문에 고분자가 단지 스펙트럼에 점토에 삽입된 나노복합재료를 보고하는 경우가 많으며, 삽입형 고분자 나노복합재료에 비하면 박리형 고분자 나노복합재료의 물성이 월등히 우수하기 때문에 박리형 나노복합재료를 제조하는 것은 매우 중요하다. 이에 본 연구에서는 나일론6수지의 나노복합재료의 제조에 있어서 XRD로 관찰한 결과 박리형 고분자 나노복합재료임을 확인할 수 있었다. 일반적으로 박리형 고분자 나노복합재료를 확인하는 방법으로서 전자현미경을 이용하는 방법이 있다. 이에 본 연구에서는 고분자 매트릭스에 박리된 MMT를 관찰하기 위하여 나노복합재료를 TEM으로 관찰하여 그 결과를 Fig.3과 4에 각각 나타내었다.

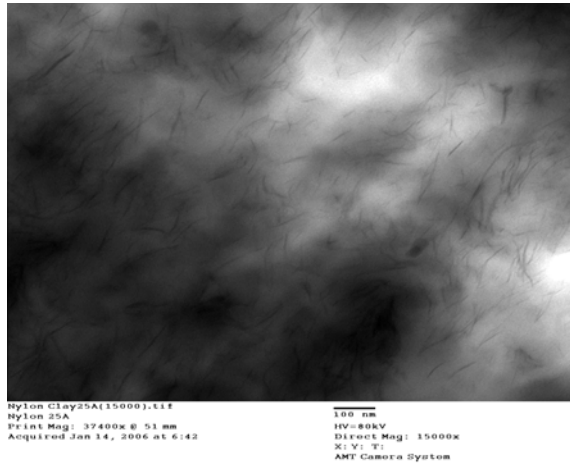


Fig. 3. TEM of Nylon-Cloisite25A(3%).

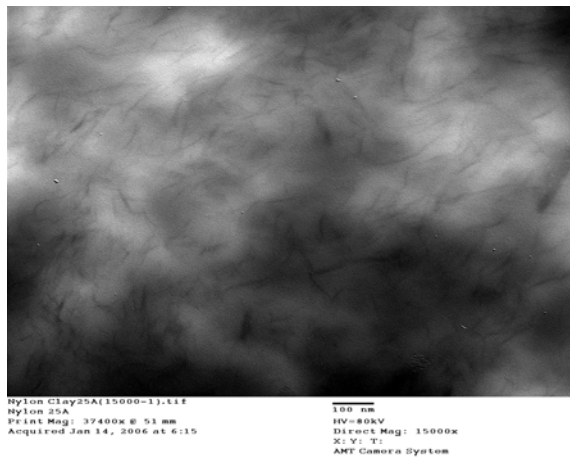


Fig. 4. TEM of Nylon-Cloisite30B(3%).

그림에서 보는 것과 같이 고분자의 매트릭스에 실리케이트 층이 단일층으로 잘 분산되어

있는 박리형 고분자 나노복합재료임을 확인할 수 있었다. 그리고 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트의 분산성은 Cloisite 25A보다 Cloisite 30B를 사용한 경우가 우수함을 보여주고 있다.

고분자 매트릭스에서 실리케이트의 분산성은 고분자의 물성에 많은 영향이 있을 수 있기 때문에, 고분자 나노복합재료의 기계적 성질과 열적특성을 시험하여 그 결과를 표1와 2에 각각 나타내었다. 지금까지 보고된 고분자 나노복합재료의 열적 특성과 기계적 특성은 매우 증가하는 것으로 보고되고 있으며, 특히 열변형온도와 인장강도는 매우 향상되는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서도 마찬가지로 비슷한 결과를 보여주고 있는데, 즉, 열변형온도의 경우 순수한 나일론6 수지의 열변형온도인 57.0℃ 보다 MMT를 Cloisite 25A와 Cloisite 30B를 5wt% 첨가시 각각 80.8℃와 89.4℃로 매우 향상됨을 보여주고 있다.

또한 Cloisite 30B를 사용하였을 경우가 Cloisite 25A를 사용하였을 경우 보다 고분자의 열변형 온도가 약 10℃정도 향상됨을 보여주고 있는데, 이는 고분자 나노복합재료의 제조에 있어서 MMT의 선택이 중요함을 보여주고 있으며, 이러한 결과는 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 MMT의 분산성 등에 많은 영향이 있을 것으로 판단된다. 즉, Cloisite 30B를 고분자에 혼합하였을 경우 고분자 매트릭스에 실리케이트의 분산성이 우수하여, 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트의 열차단성으로 인하여 고분자의 열변형온도가 증가하는 것으로 판단된다.

고분자 매트릭스에 분산되어 있는 MMT의 분산성은 앞의 TEM결과에서 확인할 수 있었다. 그리고 고분자의 인장강도는 순수한 고분자의 789kg/cm²에서 Cloisite 25A와 Cloisite 30B를 5wt% 첨가시 인장강도가 각각 1,024kg/cm²와 1,057kg/cm²로 증가하였으며, 이것은 고분자에 응력을 가하게 되면 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트 층과 고분자와의 계면에서 파단이 시작되는데, 위의 결과는 MMT의 개질 효과에 의해 고분자 매트릭스와 실리케이트층 간의 상용성 증대에 기인한 것으로서, 첨가된 나노크기의 무기질 실리케이트층들이 가해진 응력에 대한 저항을 각각 나눠줌으로서 강도를

증가시킨 것으로 사료되며, MMT의 종류에 따른 고분자의 인장강도 변화는 거의 없음을 보여주고 있는데, 이는 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트의 분산성과 고분자의 인장강도와는 영향이 거의 없는 것으로 사료된다.

또한, 고분자의 굴곡강도 및 굴곡탄성율도 MMT가 첨가됨으로서 개질된 실리케이트 층들과 고분자매트릭스간의 계면 상용성 증대로 인해 응력에 대한 강도가 증가되는 것으로 나타났다. 한편, Melt flow index의 측정 결과에서 보듯이, Cloisite 25A에 비해 Cloisite 30B의 유동성이 우수한 것으로 나타났으며, 대체적으로 MMT가 약 5wt%이상 첨가되면 유동성이 급격히 낮아짐으로서, 고분자 매트릭스의 성형성이 현저히 저하되는 것으로 사료된다.

여 열적 특성과 기계적 특성이 많이 향상됨을 보여주고 있었으며, 이는 나일론수지의 물성향상에 중요함을 알 수 있다. 그리고 Cloisite30B를 사용하였을 경우가 Cloisite25A를 사용하였을 경우가 수지의 물성이 우수함을 알 수 있는데, 이것은 고분자를 나노복합화 하는데 있어서 클레이의 선택이 중요함을 보여주고 있다.

후 기

이 논문은 경북대학교 상주캠퍼스 2008학년도 학술연구지원금에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

Table 1. Properties of Nylon-Cloisite25A

항 목	M.I	I.M.P	H.D.T	T.S	T.E	F.S	F.M
제품구분	D 1238	D 256	D 648	D 638	D 638	D 790	D 790
GRADE/ COLOR	g/10min	kg.cm/cm	℃	kg/cm ²	%	kg/cm ²	kg/cm ²
KN180	20.6	4.8	57.0	789	20	1095	24,427
NANO CLAY 25A 3%	14.0	2.5	70.3	993	15	1,335	34,539
NANO CLAY 25A 5%	7.9	2.8	80.8	1,024	12	1,402	37,613

Table 2. Properties of Nylon-Cloisite30B

항 목	M.I	I.M.P	H.D.T	T.S	T.E	F.S	F.M
제품구분	D 1238	D 256	D 648	D 638	D 638	D 790	D 790
GRADE/ COLOR	g/10min	kg.cm/cm	℃	kg/cm ²	%	kg/cm ²	kg/cm ²
KN180	20.6	4.8	57.0	789	20	1095	24,427
NANO CLAY 30B 3%	15.6	2.8	83.4	1,020	21	1,378	34,984
NANO CLAY 30B 5%	11.9	2.7	89.4	1,057	9	1,437	39,383

5. 결론

Cloisite25A와 Cloisite30A를 사용하여 나일론수지를 나노복합화하였으며, 클레이의 종류에 관계없이 고분자의 매트릭스에 실리케이트 층이 박리되어 있음을 확인하였다. 이것은 나일론 고분자를 나노복합화하는데 클레이로 사용이 가능함을 보여주고 있다. 그리고 나노복합재료의 물성을 확인한 결과 클레이의 첨가로 인하여

- 1) H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer*, **23**, 456, (1999)
- 2) A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi and O. Kumigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Prod.*, **171**, 45, (1990)
- 3) Y. Kojima, A. Usuki, A. Okada, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci., Part A*: **31**, 983, (1993)
- 4) A. Weiss, "Organische Derivate der Glimmerartigen Schichtsilicate", *Angew. Chem*, **75**, 113, (1963)
- 5) M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468, (1994)
- 6) T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 2144, (1995)
- 7) T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 573, (1994)
- 8) T. J. Pinnavaia, and G. W. Beal., "Polymer-Clay Nanocomposites", Wiley Series in Polymer Science, pp. 101
- 9) A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174, (1993)
- 10) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, and O.

- Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185, (1993)
- 11) A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polym. Prep.*, **28**, 447, (1987)
- 12) Gilman, J. W., *Appl. Clay Sci.* **15**, 31, (1999)
- 13) Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan A. B., Harris, R. H., Manias E., Giannelis, E. P., Wuthenow, M., Hilton, D. and Phillips, S., *Chem Mater.*, **12**, 1866, (2000)
- 14) Takekoshi, T., Khouri, F. F., Campbell, J. R., Jordan, T. C. and Dai, K. H.(General Electric Company). *U.S. Patent* **5**, 707, 439, (1998)
- 15) Gilman, J. W., Awad, W. H, and Davis, R. D, *Chem. Mater.*, **14**, 3776, (2002)
- 16) C. U. Lee, K. S. Bae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, *Polymer*, **24**, 228, (2000)
-
- (2008년 8월 25일 접수, 2009년 2월 13일 채택)