

# 폴리프로필렌/몬모릴로나이트/목분 나노복합체에서의 클레이 박리거동 Intercalation Behavior of Clay in Polypropylene/ Montmorillonite/Wood Nanocomposites

김진성<sup>1</sup>, 이선영<sup>2</sup>, 윤호규<sup>3\*</sup>  
Jin Sung Kim<sup>1</sup>, Sun Young Lee<sup>2</sup>, Ho Gyu Yoon<sup>3\*</sup>

## <Abstract>

Polypropylene / montmorillonite / wood flour nanocomposites are melt-mixed by using a twin screw extruder. The montmorillonite is intercalated by the wood flour and the basal spacing of montmorillonite is increased with increasing the content of wood flour. The exfoliation constantly occurs by adding more than 10 wt.% of maleic anhydride-grafted polypropylene as the compatibilizer, which is used for improving the interfacial adhesion between matrix and filler. Also, the maleic anhydride-grafted polypropylene enhances the mechanical properties of the nanocomposites.

**Keywords** : *Montmorillonite, Wood flour, Nanocomposite, Intercalation, Maleic anhydride-grafted polypropylene*

## 1. 서론

대부분의 플라스틱은 분해가 되지 않는 비생분해성으로 그것들의 처리와 관련하여 많은 환경적인 문제점들을 가지고 있다. 재활용은 환경적인 측면에서 좋은 해결 방법이지만 일부만이 재활용될 수 있고, 대부분은 매립 방식으로 처리되고 있다. 이러한 폐플라스틱의 처리 방법은 점차적으로 이용할 수 있는 매립지역의 한계를 초래할 것이다. 따라서, 폐플라스틱의 처리에 있어서 생분해성 고분자의 사용과 제품에 관심이 증가하고 있다. 지난 과거에 있어서, 고분자의 생분해성을 증가시키기 위하여 값싼 천연 고분자물질들(목분, 녹말, 셀룰로오스 등)과의 혼합은 학계와 산업 전반에 걸쳐 관심 있게 받

아 들여졌다.<sup>1-5)</sup> 이것은 생물고분자(biopolymer)는 자연에 풍부하고, 가격이 저렴하며, 가공하지 않은 원재료를 미생물에 의해 무해 물질로 분해가 충분하기 때문이다.

몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)와 같은 층상 무기물 소재는 천연적으로 얻어져 정제되거나 혹은 인공적인 합성에 의해 제조되며, 두께가 1 ~ 3 nm에 이르는 판(platelet)들이 이온결합력 혹은 van der Waals 인력으로 층상구조를 형성하고 있는 무기소재이다. 고분자에 무기물이 nm 크기로 분산되어 있는 나노복합재료는 고분자의 기계적 강도와, 가스 및 액체 차단성, 난연성, 내마모성, 내열성 등이 향상된다고 알려져 있다.<sup>6-9)</sup> MMT를 사용한 고분자 복합재료에 관한 연구의 초기에는 *in-situ* 중합법이

<sup>1</sup>정회원, 고려대학교, 신소재공학과

<sup>2</sup>정회원, 국립산림과학원, 기능소재연구실

<sup>3</sup>교신저자, 정회원, 고려대학교, 신소재공학과, 교수, 工博,  
E-mail: hgmoon@korea.ac.kr

<sup>1</sup>Dept of Materials Science and Engineering, Korea University

<sup>2</sup>Dept. of Forest Products Korea Forest Research Institute

<sup>3</sup>Corresponding Author, Prof., Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University, Ph.D.

주된 연구 분야였지만, 최근에는 열경화성 고분자,<sup>10</sup> 열가소성 고분자와 고무 등에 이르기까지 연구영역이 확대되고 있다. 고분자/MMT 복합재료의 제조하는 방법에는 여러 가지가 있으나 경제성 등을 이유로 최근에는 용융혼합법이 크게 주목 받고 있다.<sup>11,12)</sup>

MMT를 사용하여 제조한 복합재료의 모폴로지는 크게 삽입(intercalation)과 박리(exfoliation)의 두 가지 종류가 있으며, X-선 회절 패턴을 분석하여 MMT 층간의 거리를 나타내는 d-spacing(basal spacing)을 측정하여 삽입과 박리를 판단할 수 있다. 삽입의 경우에는 낮은 각도의 범위에서 고분자가 삽입된 실리케이트 층간의 거리를 나타내는 피크가 나타나며, 박리가 된 경우에는 고분자 층간의 거리가 멀어져 피크가 사라진다.<sup>13)</sup>

일반적으로 층상 무기물 소재는 표면의 음이온이알칼리 금속 양이온으로 안정화된 형태로 존재하기 때문에 근본적으로 친수성이다. 따라서 고분자/몬모릴로나이트 나노복합체에 있어서 생물고분자와의 블렌딩은 예전에는 제안되지 않았다. 왜냐하면 친수성의 클레이와 유기물이 소수성의 고분자 매트릭스 안에서 균질한 분산이 잘 이루어 지지 않는다고 알려져 있기 때문이다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 상용화제를 사용하기도 한다.

본 연구에서는 폴리프로필렌을 기저수지로 하고, 생분해성을 증가시키기 위한 충전재로써 셀룰로오스가 주성분인 목분(wood flour), 그리고 열적 특성 및 기계적 특성을 향상시키기 위한 충전재로써 몬모릴로나이트를 사용하여 친환경성의 나노복합체료를 만들었다. X-ray 측정과 투과전자현미경 관찰을 통하여 MMT의 삽입 및 박리에 미치는 목분 및 상용화제의 영향을 분석하였으며, 충전재의 종류와 함량에 따른 인장강도를 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

기저수지로서 폴리프로필렌(polypropylene, PP, Grade 5014,  $M_w=180,000$  g/mol,  $MI=3.2$  g/10min, Korea Petrochemical Ind Co., Ltd)을, 충전재로는 층상 무기물인 Southern Clay사의  $N^+$ -Mont

-morillonite Cloisite<sup>®</sup> 15A (MMT)를 적용하였다. 이온교환 용량은 125 meq/100g이고, MMT의 층간 높이는 31.5 Å이다. 또 다른 충전재로 사용된 목분(wood flour, WF, Lignocel C-120)은 입자 크기가 70~150 μm이고 독일 J.Rettenmaier & Sohne Co. 에서 공급되었다. 상용화제로는 무수말레인산이 그래프트 된 폴리프로필렌 (Maleic anhydride-grafted polypropylene, MAPP, 상품명 PH-200,  $M_w=40,000$  g/mol, Honam Petrochemical Co.)을 사용하였다.

시편 제조에 사용된 원재료는 제조에 앞서 모두 60°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 사용하였다.

### 2.2 나노복합체의 제조

PP/MMT/WF 복합재료는 용융혼합 방법으로 Bau Technology사(Korea)의 이축 압출기 (BA-11, L/D=40 mm, D=11 mm)를 사용하여 200 ~ 220 °C의 온도 하에서 screw speed 100 rpm으로 고정하여 용융 혼련하였으며, 스트랜드 커팅(strand cutting) 방식으로 펠렛을 만들었고, 200 °C에서 필요한 시편을 압축 성형하여 사용하였다.

### 2.3 측정

X-ray 회절분석기(XRD, ATXG, Rigaku Co.)를 이용하여 50 kV와 300 mA로 복합재료의 회절패턴을 관찰하였으며, 이때 파장은 1.54056 Å으로 Cu K $\alpha$ 파였다. XRD 시편은 20 × 20 × 0.5 mm<sup>3</sup>의 크기로 제작하였으며, 측정된 2θ의 범위는 2~10°이었다. 실리케이트 층간 거리는 Bragg's law를 이용하여 계산하였다. 복합재료의 인장강도는 Instron사의 만능 재료 시험기 (Instron 5567)를 사용하여 ASTM D-638에 따라 시험 속도 10 mm/min로 5회 이상 반복 측정되었다.

## 3. 결과 및 고찰

PP/MMT 나노복합체의 MMT함량에 따른 X-선 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. MMT의 함량이 변함에 따라 실리케이트 층 간격이 MMT만의 실리케이트 층 간격보다 1~1.5 Å의 미세한 값으로 감소하는 것을 확인 할 수

있었다. 이러한 현상은 PP는 소수성, MMT는 친수성으로 상호 간에 상용성이 전혀 없기 때문으로 해석될 수 있다. 한편, MMT 함량이 4 wt % 이상으로 증가하게 되면 두 개의 회절 피크가 발생하는 disordered intercalation을 나타내었다.

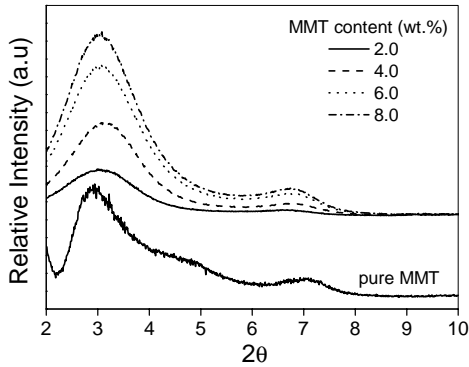


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of PP/MMT composites with MMT content.

Fig. 2에는 PP/MMT/WF 나노복합체에서 MMT의 함량이 6.0 wt.%일 때 MMT의 박리에 미치는 목분의 영향을 관찰하였다. MMT의 첫 번째 X-선 회절 피크는 회절각  $2\theta = 2.0\sim 3.0^\circ$  사이의 좁은 범위에서 나타났으며, 특히 목분의 함량이 증가함에 따라서 회절 피크 값이 점점 감소하고 있고 따라서 MMT의 층간 높이가 증가하고 있다는 것을 알 수 있다. MMT의 최초 층간 높이가 31.5 Å였지만, 목분을 40 wt.% 적용함으로써 36.94 Å로 증가하였다.

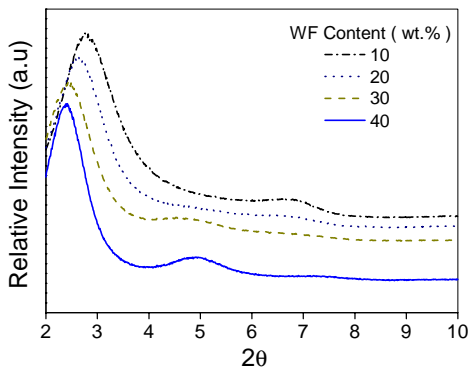


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PP/MMT/WF composites with WF content.

Fig. 3은 MMT의 층간 높이 변화에 미치는 목분 함량의 영향을 종합하여 나타낸 것이다. MMT의 함량이 낮으면 낮을수록 목분에 의해 MMT의 층간 높이가 더욱 증가하는 것을 알 수 있다. PP/MMT 2상 복합재료에서는 나타나지 않았던 MMT의 층간 높이 변화가 목분을 첨가함으로써 증가한다는 것이며, 이로부터 목분에 의해 MMT의 층간 높이 변화에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 목분에 의해 MMT의 층간 간격이 증가하는 것은 목분의 주성분인 셀룰로오스에 의해 박리가 이루어지고 있는 것으로 판단된다. 그러나, MMT의 함량이 증가하면 이러한 영향을 매우 적게 나타냈으며, 따라서 MMT의 삽입(intercalation) 내지는 박리(exfoliation)을 일으키기 위해서는 또 다른 첨가제가 필요하다.

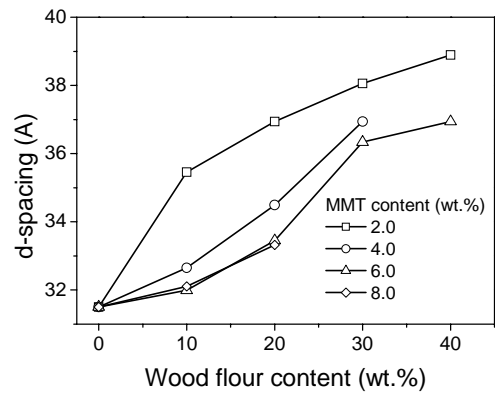


Fig. 3. Change in the interspacing distance of MMT in PP/MMT/WF composite with WF content.

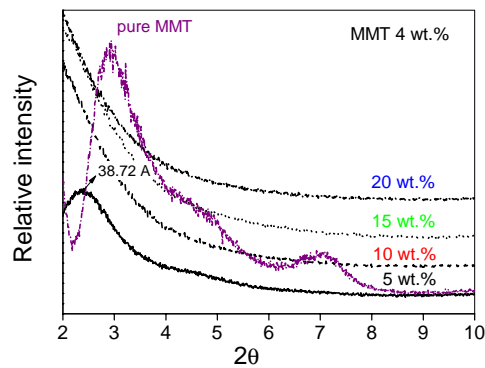


Fig. 4. Effect of maleic anhydride-grafted polypropylene on the XRD patterns of PP/MMT composites.

첨가제로써 적용된 maleic anhydride-grafted PP (MAPP)의 영향을 PP/MMT 복합재료에 대해 Fig. 4에 나타내었다. MMT의 함량은 4.0 wt.%로 고정하였다. MAPP를 5.0 wt.%를 PP/MMT 복합재료에 적용하면 MMT의 회절에 의해  $2\theta=2.41^\circ$ 에서 X-ray 피크가 나타났으나, 10 wt.% 이상의 MAPP를 적용하면 MAPP에 의한 MMT의 삽입이 발생함으로써 X-ray 피크가 사라진다는 것을 확인할 수 있었다.<sup>14</sup> 따라서, MAPP를 10 wt.% 이상 적용하면 MMT의 충분한 박리 내지는 삽입을 유도할 수 있다. Fig. 5는 PP/MMT 복합재료와(a와 b) MAPP 10 wt.%를 적용한 PP/MMT/MAPP 복합재료의(c와 d) 단면을 비교한 것이다. (a)와 (c)로부터 MMT가 전체적으로 균일하게 분산되어 있지만, MMT를 확대한 (c)와 (d)를 비교할 경우, MAPP에 의해 MMT의 실리케이트 층간 간격이 더욱 증가하였다는 것을 (d)에서 확인할 수 있으며, 따라서 MAPP에 의해 충분한 박리 또는 삽입이 발생하는 것을 알 수 있다.

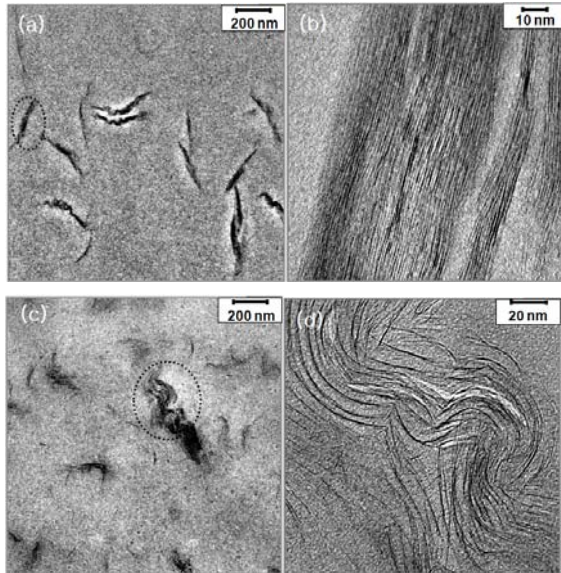


Fig. 5. TEM images of (a) PP/MMT, and (c) PP/MMT/MAPP composite. (b) and (d) are enlarged images of circle in (a) and (b), respectively.

PP/MMT/WF 복합재료에서 MMT의 층간 간격이 목분에 의해 약간 증가하였고, 또한 여기에 상용화제로써 MAPP를 10 wt.% 적용하여 삽입이 발생하였기 때문에, 목분과 MAPP를 동

시에 적용한 PP/MMT/MAPP/WF 복합재료에서는 MMT의 층간 높이가 더욱 증가할 것으로 예상된다. 그 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. MAPP를 10 wt.%, 그리고 MMT를 4 wt.%로 고정하였으며, 목분의 함량과 관계없이 모든 복합재료에서 X-ray 피크가 나타나지 않고 있다. 비교를 위해서 X-ray 피크를 나타내고 있는 MAPP 5 wt.% 및 목분 10 wt.%의 복합재료의 값을 함께 나타내었다.

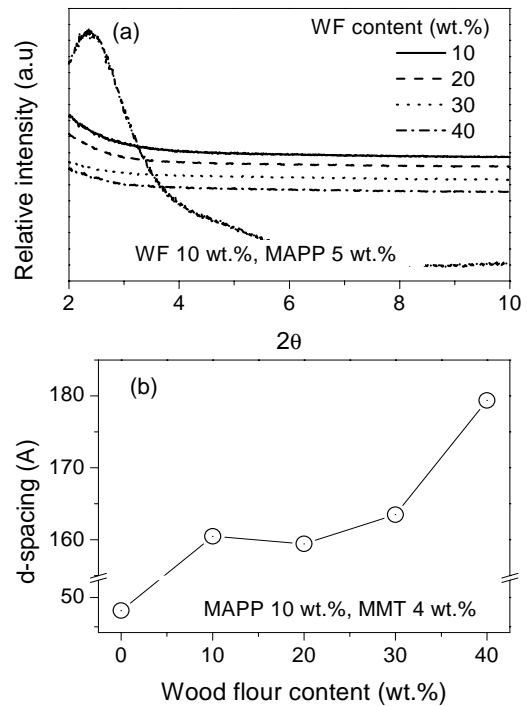


Fig. 6. (a) XRD patterns of PP/MMT/WF/MAPP composites with WF content, where the content of MMT and MAPP are fixed to 4 and 10 wt.%, respectively. For comparison, the pattern of composite with 5 wt.% of MAPP and 10 wt.% of WF is presented; (b) d-spacing of MMT in PP/MMT/WF/MAPP composite measured by small angle X-ray diffractometer.

$2\theta < 2^\circ$  인 경우는 small angle X-ray diffractometer를 이용하여 층간 간격을 측정할 수 있으며, 그 측정 결과를 Fig. 6(b)에 나타내었다. 목분이 없는 PP/MMT/MAPP 복합재료, 즉 WF=0 wt.%의 경우에는  $2\theta = 2.40^\circ$  근처에서 피크가 나타났으나, 목분이 첨가된 복합재료는  $2\theta = 0.5^\circ$  전후에서 피크를 보이고 있다. 또

한 이때의 층간 간격은 목분 함량에 따라 160 ~ 180 Å를 보이고 있어 상용화제인 MAPP와 목분의 상승 작용에 의해 MMT의 층간 간격이 더욱 넓어진다는 것을 확인할 수 있었다.

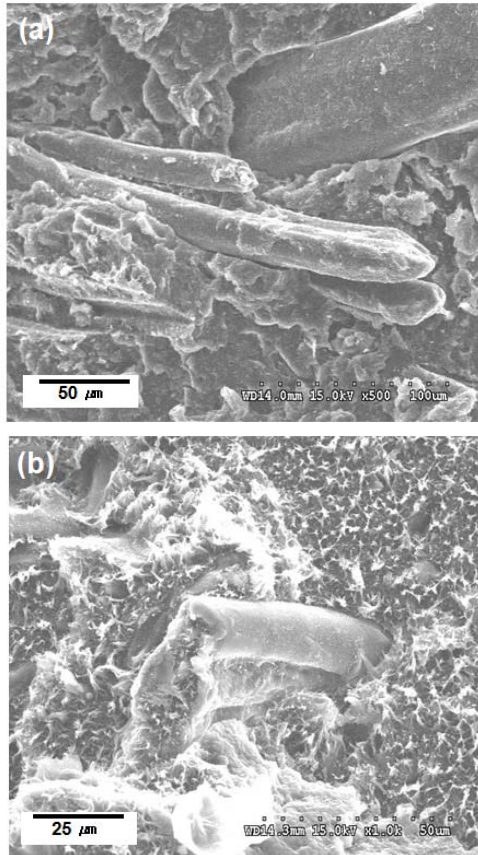


Fig. 7. SEM images of fractured surface of (a) PP/MMT/WF and (b) PP/MMT/MAPP/WF composite.

Fig. 7은 PP/MMT/WF 복합재료의 파단면을 상용화제인 MAPP를 적용하지 않았을 경우와 적용하였을 경우를 비교하여 나타낸 것이다. MAPP는 10 wt.%를 적용하였다. MAPP에 의해 목분의 표면이 기저수지인 PP에 잘 둘러싸여 있을 뿐만 아니라, 파단면도 파단 방향에 따라 수지가 길게 연신되어져 있는 것을 확인할 수 있다. 기저수지가 연신되어 나타난 것은 그만큼 파괴 강도도 높아지는 것을 의미하며, 기계적 특성도 높아진다는 것을 기대할 수 있다. Fig. 8은 MMT와 목분이 충전된 복합재료의 항복점(yield point)에서의 인장강도 측정 결과를 나타낸 것이다. x-축에서 보이고 있는 숫자는 각 성분의 중량을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 모든 조성에서 기저수지로 사용된 PP의

인장강도보다 약 15~18 MPa 증가함을 알 수 있었다. 또한 MMT의 함량을 고정하고 목분의 함량을 증가시켰을 때 항복점에서의 인장강도가 증가하였는데, 이와 같은 결과는 목분에 의해 MMT의 실리케이트의 층간 간격이 증가되어, 파괴에 대한 저항력도 향상된 결과로 판단된다. 이것은 Fig. 3 및 Fig. 6에서 언급한 X-선 회절 분석 결과와 일치하는 것이다. 그러나 MMT 함량 증가에 따른 인장강도 향상은 나타나지 않았다.

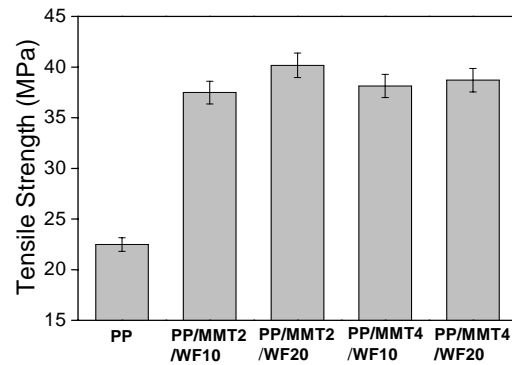


Fig. 8. Tensile strength of PP/MMT/WF/MAPP composite. The content of MAPP is fixed to 10 wt.%.

#### 4. 결론

폴리프로필렌 수지와 몬모릴로나이트(MMT) 그리고 목분(Wood Flour)의 나노복합재료를 이축 압출기를 사용, 용융혼합법으로 혼련 하여 시편을 제조한 후 XRD, UTM 등을 이용하여 복합체의 특성을 분석하였다. X-선 회절 분석을 통해 PP/MMT 복합체에서 MMT의 함량이 변함에 따라 MMT의 실리케이트 층 간격이 거의 변화하지 않았다. 이것은 PP는 소수성, MMT는 친수성으로 상호 간에 상용성이 전혀 없기 때문으로 해석될 수 있다. PP/MMT/WF 복합체에서 MMT의 함량을 고정하고 WF의 함량을 증가시켰을 때 MMT의 실리케이트 층간 간격이 증가하였으나, MMT의 함량이 증가할 경우 이러한 효과는 감소하였다.

PP/MMT/WF/MAPP 복합체에 있어서 MAPP를 5 wt.% 첨가하였을 때 모든 조성에서 삽입이 발생하였다. 또한 MAPP 10 wt.% 이상에서는 MMT의 실리케이트 층이 박리된 것으로

관찰되었다.

나노복합재료의 인장강도는 기저수지로 사용된 폴리프로필렌보다 모든 조성에서 증가 하였으며, PP/MMT/WF에서 유기충전재로 사용된 목분의 함량이 증가하면 복합체의 항복점에서의 인장강도는 증가하였다. 그러나, MMT에 의한 기계적 특성의 향상은 관찰할 수 없었다.

### 참 고 문 헌

- 1) A. J. Nun'ez, J. M. Kenny, M. M. Reboredo, M. I. Aranguren, N. E. Marcovich, *Polym. Eng. Sci*, 42, 733 (2002).
- 2) C. Albano, J. Reyes, M. Ichazo, J. González, M. Brito, D. Moronta, *Polym. Degrad. Stab*, 76, 191 (2002).
- 3) P. W. Balasuriya, L. Ye, Y. W. Mai, *Composites:PartA*, 32, 619 (2001).
- 4) F. M. B. Coutinho, T. H. S. Costa, D. L. Carvalho, *J. Appl. Polym. Sci*, 65, 1227 (1997).
- 5) N. E. Marcovich, M. M. Reboredo, M. I. Aranguren, *J. Appl. Polym. Sci*, 68, 2069 (1998).
- 6) H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater*, 8, 1584 (1996).
- 7) J. W. Gilman, T. Kashiwagi, and J. D. Lichtenhan, *SAMPLE Journal*, 33, 40 (1997).
- 8) P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, 15, 11 (1999).
- 9) S. U. Lee, I. H. Oh, J. H. Lee, K. Y. Choi, and S. G. Lee, *Polymer(Korea)*, 29, 271 (2005).
- 10) J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. s. Sur, *polymer(korea)*, 22, 328 (1998).
- 11) R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 28, 8080 (1995).
- 12) R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 8000 (1997).
- 13) J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci*, 15, 31 (1999).
- 14) Y. Tang, Y. Hu, L. Song, R. Zong, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Degrad. Stabil*, 82, 127 (2003).

---

(접수:2009.12.09, 수정:2010.04.22, 게재 확정:2010.05.20)