

나노복합소재로의 �멕타이트 이용

이 승 업 · 김 수 진
서울대학교 지구환경과학부

고분자·점토로 구성된 유기-무기 나노복합소재는 층상 구조를 지니는 점토층 사이로 유기분자사슬을 삽입(intercalation)한 것이다. 이렇게 하면, 점토층을 각각의 층으로 박리(exfoliation)시켜 판상의 무기 충전재가 고분자 기질내에 균일하게 분산된다. 이와 같은 나노복합소재는 기존의 무기 충전재로 얻어진 나노복합소재와 비교하여 소량의 점토를 사용하여도 충격 강도의 저하 없이 대폭적인 기계적 특성(특히 modulus)의 향상이 가능하다. 그 외에도 투과역제성능, 방염성 및 고온안정성 등의 향상을 기대할 수 있다 (Alexandre and Dubois, 2000; LeBaron et al., 1999).

원하는 물성의 고분자·점토 나노복합소재를 얻기 위해서는 사용되는 고분자, 점토 및 유기양이온 사이의 상호작용을 예측·조절하고 가공조건과의 연관성을 규명하는 것 등이 필요하다. 최근까지 이러한 나노복합소재를 연구·개발하는 노력과 기술이 많이 발전하였지만, 아직까지도 광물학적인 측면에서 나노복합소재를 이해하고 개발하는데 어려움이 많은 실정이다. 따라서 이 글에서는 나노복합소재 형성을 위한 중요한 요소인 점토, 특히 �멕타이트의 특성을 규명하고 유기분자와의 상호작용의 이해를 돕는데 주안점을 두었다.

층상구조형 나노복합 소재

나노복합소재를 이루는 구성성분중에서 층상구조 물질이 그 소재의 특성을 좌우한다. 이러한 나노복합소재를 고분자·층상구조 나노복합소재라고 부르는데, 이러한 물질은 판상의 구조내에 유기분자층이 삽입되어 형성된다. 층상 구조를 이루는 물질로는 자연에서 얻어지는 것과 인위적으로 만든 것이 있다. 표 1은 최근에 많이 사용되는 층상구조 물질들을 정리한 것이다. 이중 점토가 가장 흔히 사용되는데, 그 이유는 싼 가격과 구하기 쉽다는 장점외에 많은 연구자들에 의해 연구된 물질이기 때문이다.

층상규산염(광물)의 구조

나노복합소재에 사용되는 층상규산염 광물의 대부분은 2:1 구조를 갖는 것들이다. 이들의 층(layer)은 팔면체 판층의 양쪽에 사면체 판층이 결합된 구조를 갖는다. 층의 두께는 약 1 nm이고 측면은 300Å~수 μm 정도이며, 점토광물의 종류에 따라서 그 이상의 크기도 있다. 이러한 층들은 규칙적으로 반 데르 바알스 및 이온 결합력과 함께 겹겹이 쌓여 점토광물이 결정체를 형성

표 1. 나노복합소재의 재료로 사용되는 층상구조 물질의 예.

Chemical nature	Examples
Element	Graphite
Metal chalcogenides	(PbS) _{1.18} (TlS ₂) ₂ , MoS ₂
Carbon oxides	Graphite oxide
Metal Phosphates	Zr(HPO ₄)
Clays and layered silicates	Montmorillonite, hectorite, saponite, fluoromica, fluorderctorite, vermiculite, Kaolinite, magadiite...
Layered double hydroxides	M ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ 0 · nH ₂ O; M=Mg, Zn

한다. 격자 내의 동형치환(예: Mg²⁺ 혹은 Fe²⁺에 의해 Al³⁺ 치환)에 의해 음전하가 발생하고 이는 알칼리 혹은 알칼린 토류 양이온들에 의해 보상된다. 층간결합력이 약하기 때문에, 작은 유기 혹은 무기 분자들이 쉽게 층간사이로 들어갈 수 있다(Theng, 1974). 친수성 점토를 친유성 점토로 바꾸기 위해서는 층간내에 존재하는 무기 양이온들을 알킬암모늄(alkylammonium)과 같은 양이온성 계면활성제로 치환시킨다. 이렇게 만들어진 유기점토는 친유성을 띠게 되고 표면에너지는 낮아지며 유기 고분자들과의 상호작용이 용이하게 된다. 선택된 고분자들은 그 층간(galleries) 사이로 쉽게 들어갈 수 있다.

몬모릴로나이트, 헥토라이트, 그리고 사포나이트는 나노복합소재를 만드는 데 가장 빈번히 사용되는 점토광물들이다. 이런 종류의 점토광물들은 표면이 음전하(양이온 교환능력(CEC)으로 표시)로 구성되어 있다. 보통 층 전하(layer charge)는 대개 일정하지 않고 층(layer)마다 다른 경우가 많은데, 일반적으로 평균 전하로 표시한다.

유기점토의 층간에서는 음전하 방향으로 알킬암모늄의 머리 부분이 결합하고 꼬리 부분은 점토 표면에서 먼 방향으로 향한다. 주어진 온도에서 층간의 팽창에 영향을 주는 인자는 두가지인데, 하나는 양이온교환능력이고 다른 하나는 유기 양이온의 꼬리 길이이다. XRD 분석에 의

하면, 유기 양이온은 층간 내에 일층, 이층 혹은 경사진 파라핀(paraffin) 구조를 형성한다(그림1).

표 2. 2:1 점토광물의 화학구조식.

유형	일반식
Montmorillonite	M _x (Al _{4-x} Mg _x)Si ₈ O ₂₀ (OH) ₄
Hectorite	M _x (Mg _{6-x} Li _x)Si ₈ O ₂₀ (OH) ₄
Saponite	M _x Mg ₆ (Si _{8-x} Al _x)O ₂₀ (OH) ₄

M=monovalent cation; x=degree of isomorphous substitution (between 0.5 and 1.3).

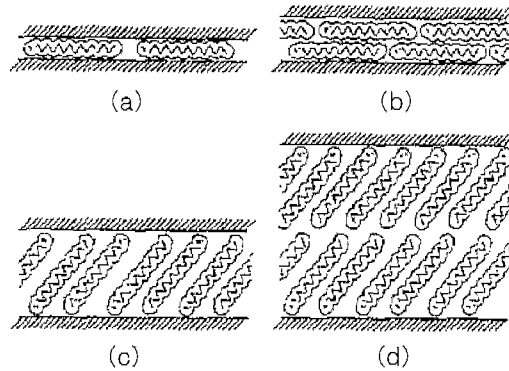


그림 1. 층상규산염 광물 내의 알킬고리의 구조: (a) 1층구조; (b) 2층 구조; (c) 파라핀 1층 구조; (d) 파라핀 2층 구조.

나노복합소재 구조

나노복합소재의 구조는 그것을 구성하는 성분 (점토광물, 유기 양이온 그리고 고분자 재료)과 제조방법에 의해 결정된다 (그림 2).

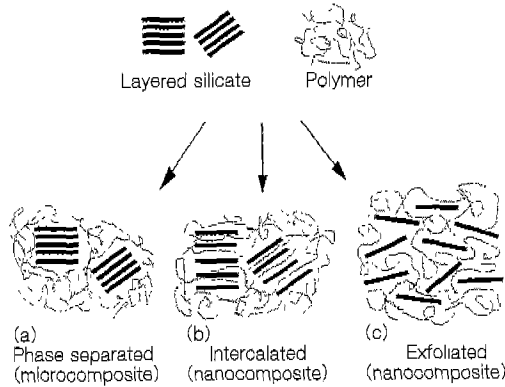


그림 2. 층상 규산염 광물과 고분자간의 혼합으로 만들어지는 복합체 종류: (a) phase-separated 복합체; (b) intercalated 나노복합체; (c) exfoliated 나노복합체.

고분자가 점토층간을 비집고 들어갈 수 없을 때, 단순(phase separated) 복합체가 형성된다 (그림 2). 약간의 고분자 성분이 층간사이로 스며들어가 형성된 나노복합체를 부분치환 나노복합체라 부른다 (그림 2). 점토층간의 간격의 벌어진 정도가 크고 분포가 일정할 때, 우리는 이것을 박리(exfoliated 혹은 delaminated) 나노복합체라 부른다 (그림 2).

TEM 관찰을 통해 나노복합체의 구조와 형태를 직접 확인할 수 있다. 부분적으로 박리된 유기점토가 존재할 때는 X-선 회절선이 넓어진 나노복합체를 형성하는 방법은 여러 가지가 있으나, 그 중 유기용매를 이용하여 유기점토의 층간의 일부를 벌릴 수 있다. 이런 경우 고분자 성분이 층간 내로 쉽게 침투할 수 있고 나노복합체의 형성이 쉬워진다.

유기 점토광물

유기 점토광물은 층간에 유기광물분자가 치환되어 들어가면서 형성되는데, 주로 알킬고리의 탄소가 12 이상인 유기 분자를 이용한다. 가장 많이 사용되는 유기 양이온으로는 HDTMA가 있는데, 이것의 구조식은 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 이다. 이 HDTMA의 전체 길이는 약 35 Å이고 알킬고리의 두께는 4 Å이다. 크게 머리와 꼬리 부분으로 구성되어 있는데, 머리를 구성하는 1가 양이온인 질소에 의해 음이온인 점토에 흡착 및 치환되게 된다. 그림 3은 유기 양이온의 이온교환에 의해 스멕타이트의 층간 팽창이 어떻게 일어나는가를 보여주는 XRD 회절양상이다 (Lee and Kim, 2001a).

사용된 스멕타이트는 'Sud-Chemie Korea'사에서 제공한 포항지역의 점토광물로서 CEC는 104.3cmol/kg, 비표면적은 754.8 m²/g, 그리고 충전하는 0.345 eq/(Si, Al)₄O₁₀이다. 그리고 대부분의 충전하가 사면체보다는 팔면체로부터 기인하는 전형적인 몬모릴로나이트의 특징을 가지고 있다. 실험에 앞서, 층간에 존재하는 여러가지 무기 양이온을 Na로 치환하여 순수한 Na-스멕타이트로 만들었다. 스멕타이트의 층간에 존재하는 무기양이온인 Na가 유기양이온인 HDTMA에 의해 치환되면 점토의 지속적인 팽창이 일어난다.

최대 CEC의 약 250% HDTMA가 스멕타이트에 흡착 및 치환되면서 약 40 Å까지 층간을 팽창시킨다. HDTMA 치환이 일어나면서 XRD 회절선의 강도는 감소하고 폭은 넓어지는 현상이 관찰되는데(그림 3), 이는 유기 양이온이 점토광물층간에 삽입되면서 불균일한 층간팽창이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

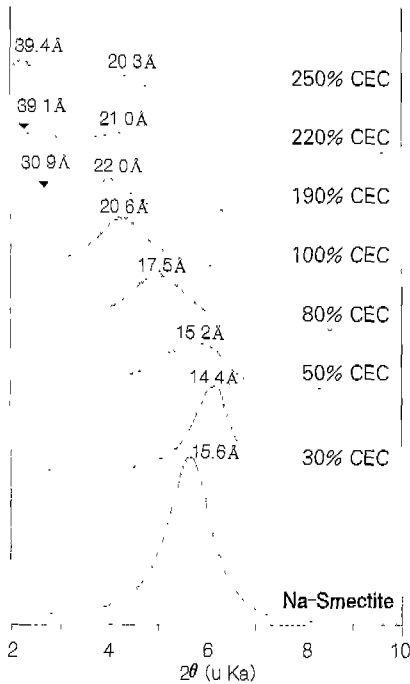


그림 3. 유기 양이온 HDTMA의 이온치환에 의해 형성되는 HDTMA-스멕타이트의 XRD 회절양상 (25℃ 건조조건). XRD 회절도상의 %는 CEC에 대한 HDTMA의 첨가량을 의미함.

그림 4는 유기양이온이 스멕타이트에 흡착·치환되면서 점토의 형태가 어떻게 변화하는가를 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 순수한 Na-스멕타이트의 경우는 전체적으로 뭉쳐있고 입자간의 응집이 두드러진다. 하지만, 유기양이온인 HDTMA로 치환된 이후의 모습을 보면, 대체로 입자간의 응집 현상이 많이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 또한 입자들이 심하게 구부러지거나 뒤틀린 모습들이 관찰된다(Lee and Kim, 2001b). 이는 점토입자에 흡착되는 유기 양이온의 양이 점차 증가함에 따라, 점토 표면상에서 유기 양이온간의 반발력이 작용하고 근접한 유기 점토간의 분산을 야기하기 때문이다. 이는 유기양이온의 머리부분을 구성하는 1가 양이온인

질소 이온간의 반발력에 기인하는 것으로, CEC 이상으로 유기 양이온이 흡착된 이후부터 이러한 경향성은 강하게 일어난다. 그리고 흡착·치환되는 유기양이온은 선택적 혹은 불규칙적으로 점토층간에 삽입되고 부분적으로 과도하게 흡착됨으로써 일부 점토의 구조를 파괴하거나 무질서(disordering)한 경향성을 띠게 만든다 (Lee and Kim, 2001b). 이 원인으로 인해 유기점토의 외관상의 모습은 심하게 일그러지거나 뒤틀린 부분들이 관찰되는데, 이는 본래 스멕타이트에 존재하던 불규칙 구조가 확대되거나 새롭게 형성된 유기점토의 불규칙성 때문이다.

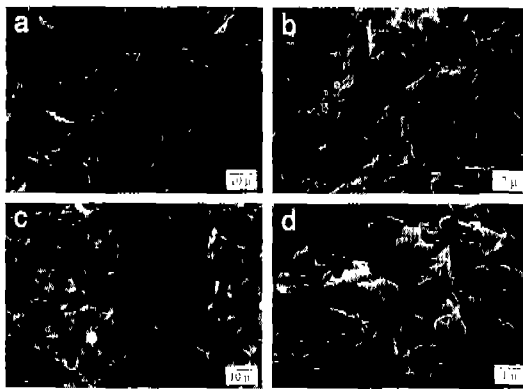


그림 4. 스멕타이트의 전자현미경 (SEM) 사진. (a), (b): Na-스멕타이트, (c), (d): CEC의 2.5 배 정도 치환시킨 HDTMA-스멕타이트.

유기 점토광물의 박리 현상

그림 5는 투과전자현미경 사진으로 유기점토에 유기용매인 알코올을 첨가한 이후의 모습을 관찰한 사진이다. 일반적인 방법으로는 유기 스멕타이트를 40Å 이상 팽창시키기 힘들으나, 유기용매인 알코올을 이용하면 최대 80Å 이상까지도 팽창시킬 수 있음을 확인하였다. 지금까지 유기용매가 유기스멕타이트의 팽창에 영향을 준

다는 사실이 XRD 방법에 의해 여러 연구자들에 의해 확인되었지만, TEM을 통한 직접적인 관찰은 이루어지지 않았다 (Lee and Kim, 2001c).

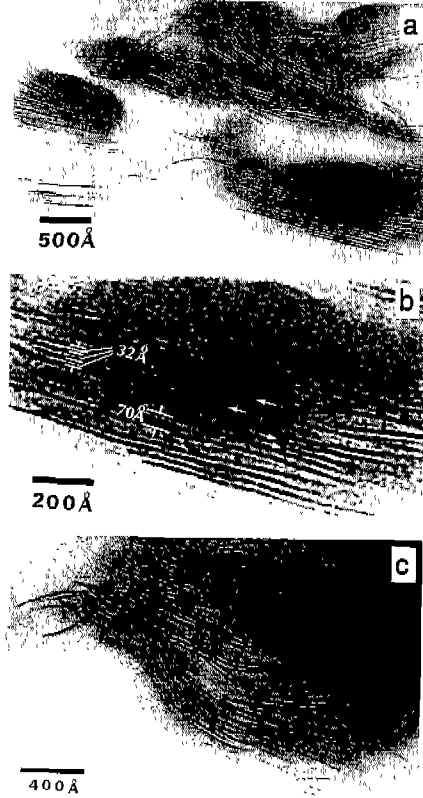


그림 5. CEC의 2.5배정도 치환시킨 HDTMA-스멕타이트의 전자현미경 (TEM) 사진. (a) 다양하게 팽창된 점토층들의 분산된 모습. (b) 그림(a)의 부분확대 사진으로서 팽창된 층들의 두께를 자세히 보여줌. (c) 부분적으로 거대 팽창된 (>40Å) 유기스멕타이트의 모습. 층들의 부분 단절된 구조가 화살표 표시되어 있음.

특히 유기 양이온이 적은 양으로 점토에 흡착되었을 경우에는 유기용매가 큰 영향을 주지 못하지만, CEC 이상으로 유기 양이온이 점토에 흡착되어 있을 때에는 유기용매의 영향으로 점토층의 팽창이 훨씬 가속된다. 이러한 메카니즘

은 알코올이 유기 양이온을 쉽게 분산시키며, 특히 충전하(layer charge)가 작은 곳에서 더욱 두드러지게 박리현상이 발생하기 때문인 것으로 여겨진다 (그림 6) (Lee and Kim, 2001c).

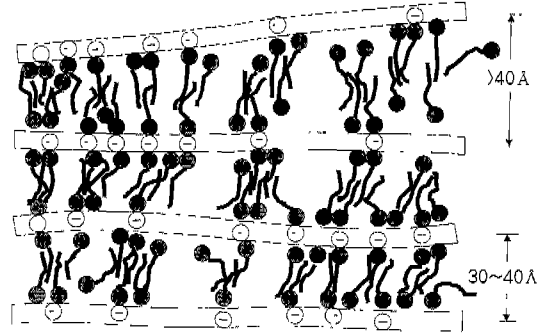


그림 6. XRD와 TEM 자료에 의거한 유기스멕타이트의 층간 들의 팽창 혹은 박리현상을 모식화한 모델.

결 언

이상과 같이 나노복합소재를 형성하기 위해서는 순수한 유기 점토광물과 고분자만으로는 층간 팽창이 미미하고 각 점토층의 박리 현상이 어려우나, 유기용매를 이용함으로써 점토층의 분리가 가속화되고 나노복합체가 형성되는데 유리하다는 사실이 TEM 관찰로 확인되었다. 특히 실험 결과에서도 나타나듯이 충전하의 분포와 크기가 점토의 팽창에 상당히 관여하고 있음을 알 수 있으며, 나노복합소재를 형성하는데 관심을 가져야 할 부분으로 생각된다.

참고 문헌

- Alexandre, M. and Dubois, P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and

uses of a new class of materials. Mater. Sci. Eng., 28, 1-63.

LeBaron, P. C., Wang, Z. and Pinnavaia, T. J., 1999, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. Appl. Clay Sci., 15, 11-29.

Lee, S. Y. and Kim, S. J., 2001a, Morphological and structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-exchanged smectite. In Abstracts of the 12th International Clay Conference, Bahia Blanca, Argentina, 67.

Lee, S. Y. and Kim, S. J., 2001b, Transmission electron microscopy of hexadecyltrimethylammonium-exchanged smectite. Clay Miner., (in press)

Lee, S. Y. and Kim, S. J., 2001c, Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants. J. Colloid. Interface Sci., (in review).

Theng, B. K. G., 1974, The Chemistry of Clay-Organic Reactions; Wiley New York.

골재 감정

귀사의 골재는 콘크리트용 골재로서 적합함이 증명되었습니까?

시험 근거

- 암석학적 방법 (KSF 2548, ASTM C295)
- 화학적 방법 (KSF 2545, ASTM C289)
- 모르타르법 (KSF 2545, ASTM C227)

중소기업청선정우수벤처기업
한국콘크리트골재연구소

소장 정지곤 충남대학교 교수, 이학박사
전화 : (042) 821-6424 / 팩스 : (042) 822-7661
E-mail : jgjeong@cnu.ac.kr

보석광물감정

- ◆ 다이아몬드 감정(G.I.A 마스터스톤 보유)
- ◆ 루비, 사파이어, 에메랄드, 자수정 등 유색보석 감별
- ◆ 연옥, 경옥 감별 및 착색 여부 식별
- ◆ 루비, 사파이어의 디퓨전, 열처리 식별
- ◆ 천연 및 합성 보석 감별
- ◆ 기타 회귀원석 감별
- ◆ 원격외선 복사량 온도별, 파장별 측정

중소기업청선정우수벤처기업
한국보석광물연구소

소장 김원사 충남대학교 교수, 이학박사
영국보석감정사(F.G.A.)
전화:(042)821-6428 팩스:(042)825-0052
E-mail:kimw@cnu.ac.kr