나노고분자 복합재료의 개발 현황 및 전망

생물환경과 공업연구관 이용무
02) 509-7247 yongmoo@ats.go.kr

1. 서 론

나노복합재는 단일소재나 이종소재를 단순하게 조합한 재료가 갖는 물성의 한계를 극복하고 다기능, 고성능의 시너지 효과를 도출하기 위해서 서로 다른 소재를 물리적 또는 화학적인 방법으로 나노 수준에서 혼성화한 소재이다. 고분자 나노복합재(polymer nanocomposite)는 매트릭스가 고분자이고, 분산상이 나노차원의 초미립자(1 ~ 100 nm)로 이루어진 초미립 분산계를 의미한다. 표 1에 표시한 바와 같이 matrix 고분자에 대해 2 vol%의 분산상을 분산했을 때, 분산상 (domain)의 크기에 따라 분산상 상호간의 거리와, 표면적이 크게 변한다. 표1에서 볼 수 있는 바와 같이 고분자 나노복합체의 경우에서는 입자상호간의 거리가 macro 분산이나 micro 분산의 경우와 비교하여, 각기 10,000배, 100배나 가까워지고, 분산상의 전체 표면적도 이 비율로 급속히 증대한다. 따라서 고분자나노복합체는 기존의 macro나 micro 복합체에 비해 훨씬 소량을 사용해도 소재의 물성을 크게 변화시킬 수 있다.

즉, 고분자소재의 나노복합화 기술은 기존의 고분자 소재에 비해 강도 및 경도, 내마모성, 내열성, 난연성 등 열적·기계적 성능과 gas barrier 및 liquid의 투과억제능, 제전성, 고발색성, 분리특성, 전기적 특성 등 기능성을 대폭 향상시킬 수 있거나 새롭게 부여 할 수 있는 획기적인 기술이다. 또한 매트릭스 수지로 사용되는 고분자 재료도 PP, PE, PVC, PS, ABS 등 범용수지뿐만 아니라, 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리이미드 등의 엔지니어링 플라스틱은 물론,

<표1> Domain Dimension of Composite Systems(2% vol.)

Domain	Radius		Distance (㎚)	Relative surface Area
	㎚	㎛		
Macro-domain	40,000	40	160,000	1
Micro-domain	400	0.4	1,600	100
Nonocomposite	4	0.004	16	10,000

TPO 등 elastomer에 이르기까지 아주 광범위하다.

이 기술은 기존의 무기 충전제/강화제의 입자 크기 (>1㎛)을 나노 스케일까지 분산시켜 기존의 무기물 충전 복합체의 단점을 한층 보완하고자 하는 목표를 하고 있으며, 성능/원가 면에서 매우 유리한 방법으로 21세기의 복합재료 생산시장의 판도에 상당한 변화를 가져오게 할 수 있는 핵심기술이다.

고분자 복합체를 분산상의 크기와 성분에 따라 분류하면 표2와 같은 데, 분산상의 크기가 1 ~ 100nm 정도인 고분자 나노복합재는 구성성분이 고분자로 이루어진 molecular composite 및 고분자/초미립자 복합계로 구성된다.

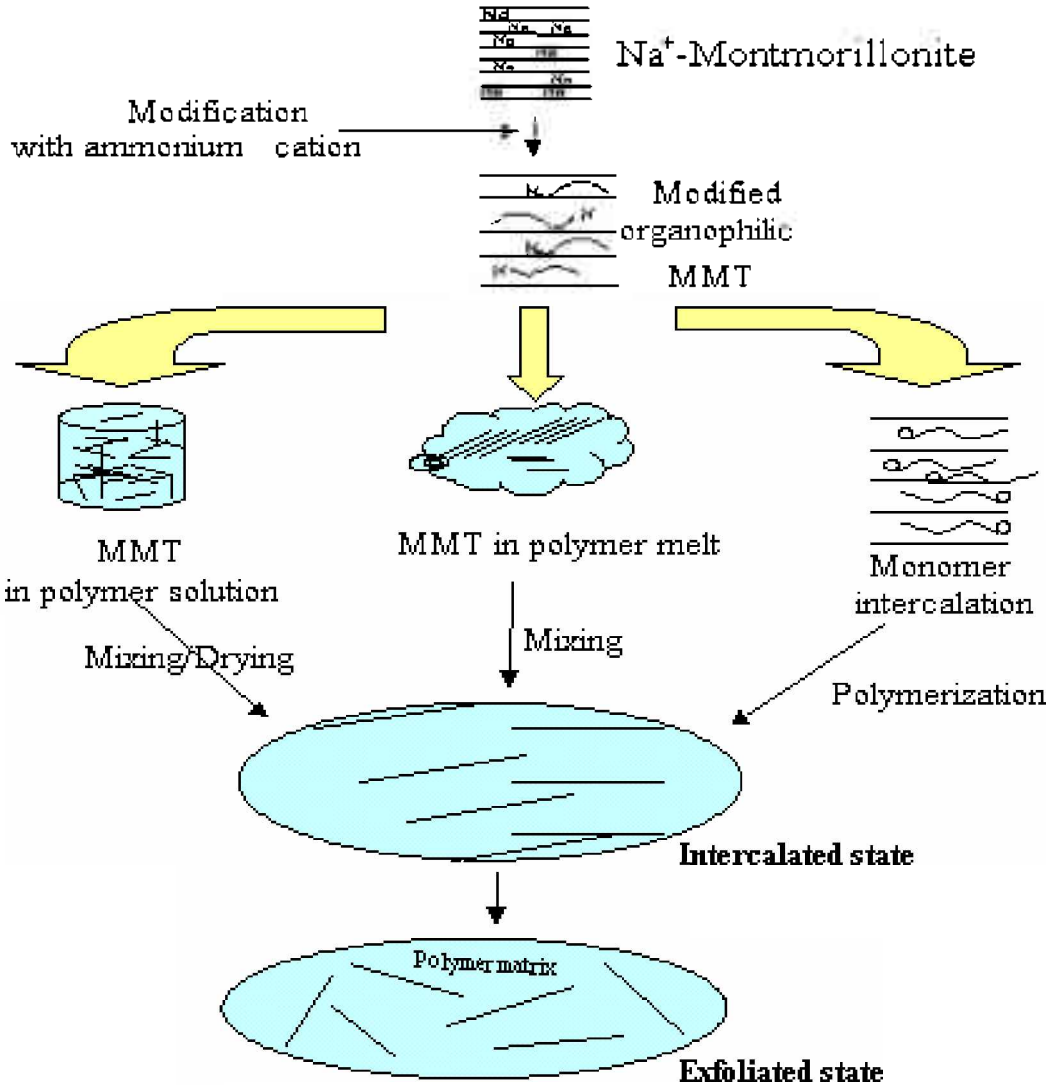
이와 같은 고분자 나노복합체의 제조방법은 고분자 소재에 액정고분자 (LCP; Liquid crystalline polymer)등을 분자수준으로 혼합하여 polymer/polymer 계 분자복합체(molecular composite)를 제조하거나, matrix 고분자에 나노크기의 무기계 또는 금속입자를 복합화 시켜서 제조하는 방법이 있다. 그런데 분자복합체의 경우에는 상용성에 문제가 있어서 일부 matrix 고분자를 제외하고는 적용에 한계가 있다.

따라서 매트릭스 고분자에 무기계, 특히 유기화 clay 나노입자를 분산시키는 것이 가장 대표적인 제조방법이다. 고분자/clay 나노복합체의 제조방법을 도시하면 그림 1과 같다.

그림1에 표시한 바와 같이 고분자/clay계 복합체에서 가장 많이 사용되는 clay는 montmorillonite (MMT)이다. 그런데 MMT는 이온성분이 포함된 친수성이고, 고분자 소재는 일반적으로 소수성이기 때문에, 사용하기 전에 유기화 하여 organo-clay (MMT의 경우 개질 MMT화)하여야 한다. 개질 MMT(이하 m-MMT)를 사용하여 고분자 소재를 나

<표 2> 고분자 복합체의 분류

<table>
<tr><td rowspan="2"></td><td colspan="5">Dominn Size</td></tr>
<tr><td>>1,000㎚
(>1㎛)</td><td>100~1,000㎚</td><td colspan="2">1~100㎚(10~1000)</td><td>0.5~10㎚</td></tr>
<tr><td>Polymer/low MW Organics</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>plasticized polymer</td></tr>
<tr><td>Polymer/Polymer</td><td>macro-phase separated polymer blend</td><td>micro-phase separated polymer blend</td><td>molecular composite</td><td>miscible ploymer alloy</td><td></td></tr>
<tr><td>Polymer/ Inorganics</td><td>polymer/ inorganic composite-1</td><td>polymer/ inorganic composite-2</td><td rowspan="2">ultrafine particle composite</td><td rowspan="2">polymer nano-compo site</td><td></td></tr>
<tr><td>Polymer/Metals</td><td>polymer/ metal-1</td><td>polymer/ metal-2</td><td></td></tr>
</table>

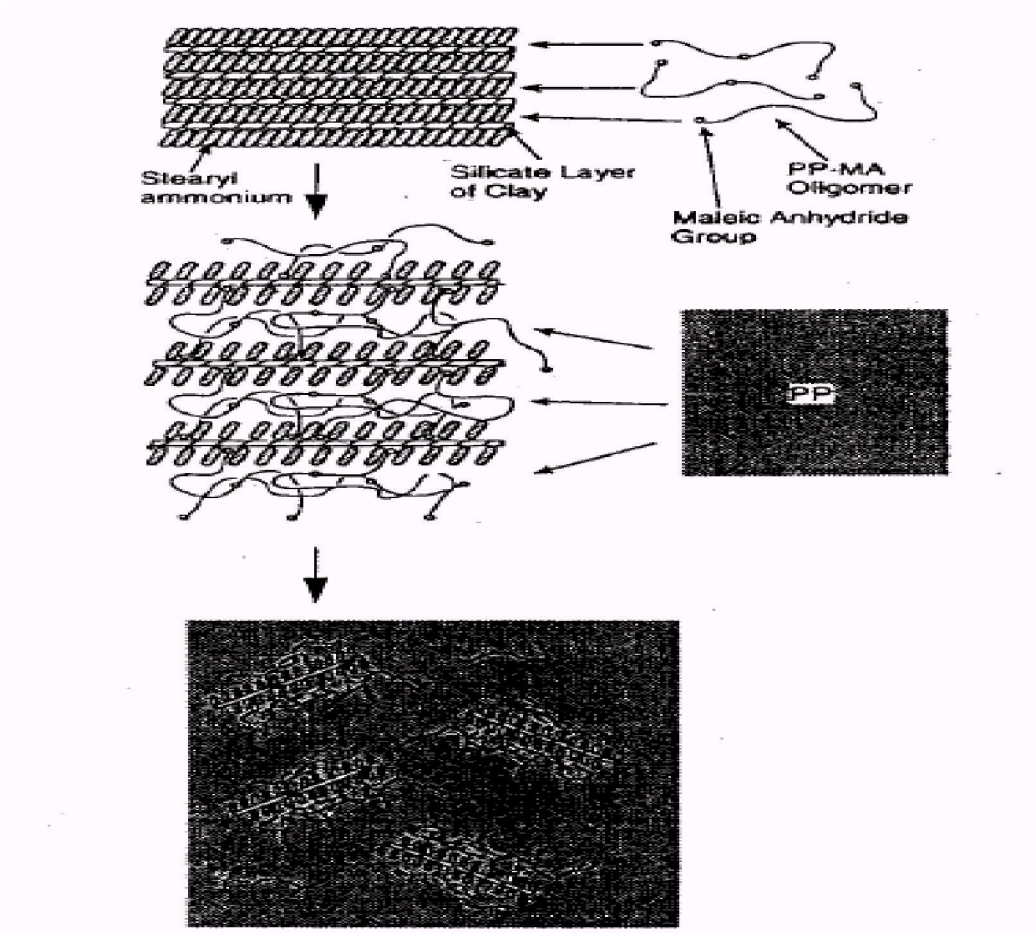


〔그림 1〕 고분자/clay에 의한 나노 고분자 복합체

노화 하는 방법에는 m-MMT를 고분자 용액에서 혼합하거나, m-MMT를 고분자와 용융혼합 하는 방법 및 m-MMT와 단량체(monomer)를 혼합하여 intercalation 시킨 다음 중합시키는 방법 등이 있다. 어느 경우나 가장 물성이 우수한 복합체를 얻기 위해서는 m-MMT의 층이 완전히 박리된 exfoliated state가 되는 것이 가장 바람직하다.

2. 나노 고분자 재료의 기술 및 개발 현황

현재 clay를 이용한 나노 복합재료의 경우 일본 Toyota 중앙 연구소가 선두주자라고 평가되고 있으며, 이 연구소에서 세계 최초로 중합법 및 컴파운딩법에 의해서 clay 분산 고분자 나노 복합재료의 개발을 성공시켰다. 이들은 20년 이상의 연구 노하우를 가지고 있는데, 1987년 나일론 모노머를 실리케이트층 사이에 삽입시키고 이의 층간중합을 유도함으로써 층간거리가 100Å 정도 증가하는 박리현상을 보고하였으며, 1997년에는 컴파운딩 방법으로 폴리프로필렌 박리형 나노 복합재료 제조법을 발표하였다. Toyota 연구진들은 clay/나일론 나노 복합재료를 사용하여 자동차의 타이밍 벨트를 만들었는데, 기계적 물성에서 4.2wt%의 clay 첨가만으로도 충격강도의 저하 없이 인장강도와 탄성계수가 2배 정도 증가하는 놀라운 결과를 얻었다.



〔그림 2〕 Toyota 연구진에 의하여 고안된 Clay의 박리 기구

미국 코넬대의 Gianellis 교수팀은 clay/poly(ε-caprolacton) 나노 복합재료를 개발하여 수증기의 투과능을 측정하였는데, 5 vol%의 clay 첨가에 의하여 5배 정도의 수증기 투과억제능 향상 효과를 얻었다. 이는 clay 미네랄의 구조가 형상비 200~300 정도인 동전 모양의 판상 구조로서 수증기의 투과경로를 길게 하여 분자의 투과도를 낮춘 것으로 해석된다.

그러나, 중합법에 의한 나노 복합재료의 제조는 양이온 중합이 가능한 경우만 이용될 수 있기 때문에 극히 제한적이므로, 이의 극복을 위하여 1993년 코넬대 연구팀이 폴리스티렌 용융체를 직접 삽입시켜 층간 복합체를 제조하였고, 1997년 Toyota 연구진에 의하여 컴파운딩 방법으로 폴리프로필렌 박리형 나노 복합재료 제조법이 발표됨으로써 컴파운딩 방법으로도 직접 박리형 나노 복합재료를 제조 할 수 있음을 제시하였다.

이외에도 많은 연구 그룹과 프로그램들이 있다. 대표적으로는 Okada 박사와 Kamigaito 박사를 중심으로 하는 일본 Toyota 중앙연구소 clay 나노 복합재료 연구팀 이외에도 미국 오하이오주의 고분자 관련 주요대학 5개의 30명의 교수진들로 이루어진 EPIC 나노 복합재 컨소시움, 80년대부터 이루어진 미국 북부 및 동부지역에서 미시건 주립대의 Pinavaia 교수와 코넬대의 Giannelis 교수를 주축으로 하는 나노 복합재료 연구 그룹이 있다. 이들은 고분자의 clay 층 사이로의 삽입과정 및 clay층의 박리 현상에 대해서 연구하기 위하여 주로 X-선 회절법, IR, NMR, TEM 및 열분석 등의 방법을 사용하였는데, clay층의 삽입과 박리현상의 메커니즘에 대해서는 현재 점차 밝혀지고 있다.

이와 같은 핵심 기초연구를 토대로 Hudson, Qutubuddin, Brittain 교수 등은 clay 강화 폴리올레핀과 폴리에스터 제조 및 물성 연구를 수행하고 있으며, Simha, Kollen, Nazarenko 교수 등은 식품 포장재 및 연료 저장 탱크 용도로 clay 나노 복합재료 연구를 진행하고 있다.

나노 복합재료 제조 기술의 발전은 매우 급격히 이루어지고 있으며, 기존의 범용성 고분자 복합재료의 약점인 기계적 물성의 저하를 극복하면서 금속재료를 빠른 속도로 대체하고 있다. 특히, 폴리프로필렌은 다양한 컴파운딩 그레이드와 반응 그레이드를 가지고 있어서 자동차 산업이 직면하고 있는 제조 공정상의 많은 문제점을 혁신함으로써 강한 신뢰를 얻고 있다. Toyota 사는 clay/나일론 나노 복합재료를 사용하여 자동차의 타이밍 벨트를 제조하였으며, General Motors 사가 최근에 발매하기 시작한 2002년식 GMC Safari의 부품인 'step-assist'는 열가소성 나노 복합재료를 사용한 최초의 자동차 외장재이다. Daimler Chrysler사는 천연섬유 강화 폴리프로필렌 복합재료를 이미 사용하고 있으며, Ford, Honda 등도 자동차 부품에 나노 복합재료의 사용을 적극적으로 모색하고 있다.

표 3은 세계의 유수 연구소 및 회사에서의 Clay분산 고분자 나노복합재료의 연구개발 현황을 보여주고 있다.

<표 3> Clay분산 고분자 나노복합재료의 연구개발 현황

Company	Location	Polymer type	Role
Toyota Central R&D Lab Inc.	Nakakute, Aichi, Japan	Nylon 6	Original technology developer: no current uses of nanocomposites
Ube Industries	Ube City, Japan	Nylon 6, Nylon 66 Nylon 12	First Toyota licensee and developer of nylon 6 compounds for use in timing belt cover
Nanocor	Arlington Heights, IL	Focus on, but not limited to, nylon, polyester, PP	Nanocor was created by Amcol International to develop nanocomposite technology using its own patents and nonexclusive Toyota licens
Dow Chemical	Midland, MI	Not specified	Participant with Magna International in study of nanocomposites use in vehicle manufacture
ICI Polyester	Middlesborough, England	Polyester	Commercializing clear barrier film using nanocomposite coating
Ford Moter	Dearborn, MI	Polypropylene	Evaluating nanocomposites for interior and exterior automotive applications
Allied Signal	Dearborn, MI	Nylon6	Holds patents on nanocomposites
Solutia INC.	St.Luis, MO	Nylon6, Nylon66 and copolymers	Company has developed technology and is eyeing automotive applications
Claytec	Lansing, MI	Epoxy	Startup by professor at Michigan State University: commercializing epoxy end-uses
Dupnot	Wilmington, DE	Fluoropolymers	Holds patent that is apparently aimed at using nanocomposites as coatings
Industrial Technology Research Institute	Taipei, Taiwan	Conducting polymers, polystyrene, and polyester	searching for compounds with improved antistatic, gas barrier, and mechanical properties

불과 몇 년 전 까지만 하더라도 나노고분자소재 개발에 필요한 층상 실리케이트의 국내수요가 미미하고 국내에서는 생산되지 않아 미국에서의 수입에 의존하고 있으며, 따라서 한국의 나노 고분자 소재 연구개발은 산·학·연에서 소규모로 수행될 수 밖에 없었으며 이것 또한 기초연구 단계에 있었다. 따라서 대부분의 연구가 미국, 일본에서 층상 물질을 들여와 고분자의 종류, 혼합방법 또는 상용화제등 기타 첨가제의 사용에 따른 삽입 또는 박리 정도를 XRD, TEM 등으로 규명하고, 이에 따른 기계적, 열적 특성 변화를 인장 실험이나 DSC(differential scanning calorimetry) 등으로 측정하는 수준에 있으며 아직은 기업의 제품화 연구가 미진하여 혼합 및 평가 분야를 제외하고는 표4에 정리한 바와 같이 전반적으로 일본, 미국 등의 이 분야 선진국에 비해 낮은 수준에 있다.

그러나 현재 국가과학기술위원회의 "나노기술 종합발전 계획"에 따라 국가주도 연구개발사업으로 나노기술에 관련된 지원이 활발히 이루어지면서 현재 국내의 대학 및 연구소에서 고분자 나노복합재료에 대하여 다양한 연구가 이루어지고 있으며 고분자 나노복합재료 관련 연구논문이 발표되는 등 괄목할 만한 발전이 이루어지고 있는 것은 고무적이라 할 수 있다. 그 예로 한국화학연구원, KIST등 국가출연연구소에서도 연구 개발이 활발히 진행 중에 있으며 한국화학연구원에서는 고분자 나노복합체 기술을 활용한 환경친화성 폴리올레핀계 난연소재를 개발하고 있으며, 본원(기술표준원 생물환경과)에서는 부품·소재기술개발사업의 일환으로 Clay계 나노섬유강화 복합재료를 이용한 자동차 외장부품개발이 진행 중에 있다.

<표 4> 고분자 나노복합재료의 국내외 기술수준 비교

분 야	한 국	외 국
층상 실리케이트(정제, 합성)	매우 낮음	미국주도
유기화 반응	낮음	미국, 일본주도
나노복합소재 제조(혼합기술)	보통 (대학, 연구소에서 활발함)	미국, 일본 주도
평가 기술	보통 (XRD, TEM, 기계적/열적특성)	대학 등에서 활발히 진행
가공기술	낮음	미국, 일본 등에서 가공특성규명
제품화 기술	매우낮음	미국(GM), 일본(Toyota) 자동차에 적용 식품포장재 및 연료저장탱크

또한 국내 기업의 연구결과로 아직까지 제품 생산에 대한 발표가 없으나 LG화학(주), 삼성종합화학(주), 호남석유화학(주), SK(주) 등 폴리올레핀 회사 등이 고강도화 또는 고차단성 고분자 소재 개발에 관심을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.

3. 결 론

결론적으로 볼 때 현재 한국의 나노고분자 소재는 아직까지 연구개발단계이고 제품화까지 진행 된 사례는 거의 없다. 그러나 산업계, 학계 및 연구계에서 나노고분자 소재개발 노력이 매우 활발하게 진행되고 있기 때문에 가까운 장래에 고유의 기술을 바탕으로 한 제품이 출현 할 것이 확실하다. 연구개발 대상 matrix 소재도 기존의 polyolefin, polystyrene계 수지 등과 같은 범용 고분자 소재나, 나일론 등 엔지니어링 플라스틱은 물론이고 폴리이미드,폴리아마이드 등 고성능 고분자 소재분야로 확대되고 있다. 또한 기술개발을 추구하는 목적에서도 기존의 고강도 등 기계적·열적 특성을 향상시킨 구조용 나노 고분자 소재뿐만 아니라, 내마모·내부식 코팅제, 의약품의 방출조절용 소재, 생체의료용 소재, 정보표시 및 전달 산업용 소재 등 고기능성을 부여하는 방향으로 진행되고 있으며, 실제로 기능성 화장품에 적용되어 제품화된 사례도 있다.

특히 한국은 자동차, 전기·전자, 반도체, LCD 등 display 산업이 국제적인 경쟁력을 갖추고 있기 때문에 향후 이들 분야에 적용되는 부품의 핵심소재로서 나노 고분자 소재의 수요가 크게 증가 될 것으로 기대된다. 따라서 한국에서의 나노 고분자 소재산업은 전망이 매우 밝은 것으로 판단된다.

♣