

마이크로파 용융삽입법을 이용한 생분해성 나노복합체의 제조

하 원 조 · 신 준 식 · 송 승 욱 · 김 준 호 · 손 세 모 · 박 성 수
부경대학교 응용화학공학부 · 부경대학교 화상정보공학부
(2003년 10월 6일 접수; 2004년 3월 25일 채택)

Fabrication of Biodegradable Nanocomposite Using Microwave Melted Intercalation Method

Won-Jo Ha, Jun-Shik Shin, Sung-Wook Song, Jun-Ho Kim, Seo-Mo Shon*
and Seong-Soo Park

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**Division of Screen and Information Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

(Manuscript received 6 October, 2003; accepted 25 March, 2004)

The purpose of this study was to investigate the possibility of application of microwave energy for the fabrication of polymer/clay nanocomposite. APES/Clay nanocomposites were prepared at 130°C for 30min with various content of clay by melt-intercalation method under classical and microwave heating source. APES/Clay samples were characterized by the means of X-ray diffractometry(XRD), thermal gravimetric analysis(TGA), and rheometric dynamic analysis(RDA). It was found that intercalated or exfoliated state was obtained in the samples according to the condition of organic modification, clay content, and heating source.

Key Words : Nanocomposite, Biodegradable, Microwave, Melt, Intercalation

1. 서 론

최근, 나노기술에 대한 관심이 집중되는 가운데 고분자 재료 분야에서는 글라스 또는 탄소섬유로 보강된 고분자 복합체에 비해 우수한 물성을 지닌 신소재를 개발하기 위하여 나노 구조층을 가진 점토광물을 고분자 기지내에 소량 분산시켜서 유·무기 나노복합체를 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾. 유·무기 나노복합체의 제조에 널리 사용되는 층상구조 실리케이트류는 매우 큰 표면적을 제공할 수 있으므로 기존의 유·무기 복합체와 비교하여 높은 인장 강도 및 인장 모듈러스, 높은 열변형 온도, 낮은 열팽창 계수, 낮은 기체 투과도, 높은 내용제성, 높은 이온 전도도, 높은 투명성 등의 물성들이 제공된다고 보고된다²⁾. 고분자/점토 나노복합체의 제조법은 실리케이트 층간에 고분자 수지를

삽입하는 방법에 따라 중합법, 용액법 및 용융삽입법 등으로 크게 나눌 수 있으며, 미국과 일본을 비롯한 서구 선진국에서는 이에 관한 기초 연구가 상당히 진행되었고, 상업화 단계까지 도달한 실정이다³⁻⁵⁾. 따라서, 신물질의 특성을 나타내는 나노복합체를 상업화하기 위해서는 신물질의 개념, 제조 및 응용에 관한 많은 기초 연구가 요구된다.

마이크로파는 적외선과는 달리 선택적 가열, 내부 가열, 신속한 가열을 할 수 있는 특성을 보유하므로 짧은 시간과 높은 에너지 효율을 제공하는 마이크로파 공정의 설계가 가능하다. 따라서, 에너지 절약 및 공정시간의 단축 등의 차원에서 오래 전부터 식품의 제조, 광석·펄프의 건조, 고무의 가황 등에 상업적으로 이미 적용되고 있다⁶⁾. 또한, 1980년경부터는 마이크로파를 폐기물 처리, 유기물의 합성, 무기물의 분해, 세라믹의 소결과 접합, 글라스의 용융 분야 등에 광범위하게 연구하고 있다⁷⁾. 특히, 고분자 분야에 대한 마이크로파 응용 연구는 1986년에 소수 연구자들에 의하여 유기반응이 가속화된다는 발표이후, 유기 합성에 마이크로파를 적용하는 연구

Corresponding Author : Seong-Soo Park, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1688
E-mail : sspark@pknu.ac.kr

들이 집중적으로 진행되고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

고분자 분야에서 가열 특성 및 마이크로파와 물질간의 상호작용을 규명하기 위한 기초 가설로서 온도 상승으로 나타난 열적효과와 향상된 확산효과와 급속한 반응현상과 같은 비열적효과로 많은 연구자들이 구별하고 있다¹¹⁾. 열적효과는 극성 분자들과 전자기장 사이에서 쌍극자들이 매우 강한 진동수에서 전기장의 교환으로 서로 방향이 바뀔 때마다 분자들의 상호 분자간 마찰과 교반의 결과로서 열이 방출되는 것이다. 한편, 용액에서 극성 분자들은 마이크로파를 흡수하고, 비극성 분자들은 마이크로파를 흡수하지 않는 마이크로파의 선택적 흡수 특성에 기인하여 마이크로파 가열의 경우에 용매는 상대적으로 높은 온도에서 끓는 과열효과가 일어나고, 이 과열효과는 교반, 핵 형성, 결정 성장 등에 영향을 미친다고 보고된다¹¹⁾. 마이크로파의 비열적효과는 Arrhenius 식인 $k=A \exp(-\Delta G / RT)$ 에 의해 설명되고 있다. 여기서, k 는 반응속도, A 는 상수, ΔG 는 깁스 자유에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도를 나타낸다. 분자들의 충돌 가능성을 나타내는 상수 A 는 반응 경계면에서 원자들의 떨림 진동수의 함수이므로 마이크로파에 의해 상수 A 가 증가하거나 마이크로파의 쌍극자 분극화 연속성에 기인하여 엔트로피가 증가됨에 따라 ΔG 가 감소되어 반응속도가 증가되는 것으로 비열적 효과를 설명한다.

지방족 폴리에스테르는 미생물 또는 존재하는 산소에 의해 에스테르 결합에 가수분해 반응이 일어나는 생분해성 합성고분자의 일종으로서 환경 친화적인 재료에 속하지만, 상대적으로 용점이 낮아지고 물성이 떨어지는 단점을 갖고 있다. 이 문제를 극복하기 위하여 많은 연구자들이 블렌딩을 통하여 물성의 향상을 얻지만, 완전한 생분해성의 특성을 얻지 못하고 있는 실정이다¹²⁾. 따라서, 지방족 폴리에스테르의 물성을 향상시키기 위하여 나노 기술의 접목이 요구되어진다. 한편, 마이크로파를 이용한 기능성 나노물질의 제조는 시간과 에너지 비용의 절감, 선택적인 결정물질의 합성, 개선된 특성을 지니는 물질의 합성을 통하여 새로운 신소재의 합성 및 성능이 향상된 물질의 효율적인 제조가 가능하다고 사료된다. 따라서, 본 연구에서는 재래식 및 마이크로파 열원을 이용하여 용융삼입법으로 지방족 폴리에스테르/점토 나노복합체를 제조하고, 제조된 나노복합체의 물성들을 상호 비교하고자 하였다. 특히, 나노복합체에 형성되는 층간삽입 및 층간분리 상태에 마이크로파가 영향을 미쳤는지를 조사하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에서는 고분자 기지로서 지방족 폴리에스테르(aliphatic polyesters: APES)인 Skygreen SG-2109(Sunkyuong Chemical사)를 구입하여 사용하였다. 특히, Skygreen SG-2109는 isocyanate를 함유하지 않으며 diol과 diacid의 축중합에 의해 향상된 물성을 지니면서도 완전하게 분해되며 약 6.0×10^4 g/mol의 분자량을 갖고 있었다. 또한, 유기화 처리되지 않은 점토로서 montmorillonite(MMT)의 일종인 Closite Na⁺(Southern Clay사)를 사용하였고, 유기화 처리된 점토로서 organo-montmorillonite(OMMT)의 일종인 Closite 30B(Southern Clay사)를 사용하였다. 특히, Closite 30B는 Na⁺-MMT를 methyl tallow bis-2-hydroxyl ammonium으로 양이온 치환 반응시켜서 친유기성 점토로 만들어졌고, 양이온 교환능은 95 meq/100g 이었다.

2.2. 시편 제조

마이크로파를 이용한 고분자/점토 나노복합체를 제조하기 위하여 APES와 MMT(Closite Na⁺) 또는 OMMT(Closite 30B)를 진공 오븐에서 약 70°C, 24시간 이상 충분히 건조한 후, 분리용 삼구 Pyrex 용기에 0~15wt%의 중량비로 충분히 혼합하였다. 이 혼합된 시료들을 재래식 및 마이크로파 가열 장치에서 130°C, 30분 동안 약 200rpm의 교반 속도로 용융 혼합시켜서 시편들을 제조하였다. 재래식 합성 장치로서 500ml용 heating mantle(Hana Co.)을 사용하였고, 마이크로파 합성 장치로서 개조된 가변식 마이크로파 가열장치(주파수; 2.45GHz, 최대가변출력; 700W)를 사용하였다. 한편, 제조된 용융혼합물로부터 mini-max mold와 hot press를 이용하여 APES의 용점(90°C)보다 조금 높고 열분해 온도보다는 낮은 온도인 110°C에서 압축 성형하여 측정용 시편들을 제작하였다.

2.3. 특성 분석

시편들의 층간삽입 또는 층간분리 상태를 조사하기 위하여 X선 회절 분석법(XRD: Rigaku Co., RINT2000)을 이용하여 실리케이트 층상구조의 층간 거리 변화를 조사하였다. 약 2mm의 두께를 가진 필름상으로 시편들을 제작한 후, 니켈 필터된 CuK α 선을 이용하여 40kV, 40mA, 약 0.2°/min의 주사속도와 약 2~10°의 회절각 범위에서 측정하였다. 시편들의 열적 특성을 조사하기 위하여 열중량 분석기(TGA; Perkin-Elmer)를 이용하였고, 질소분위기하에서 약 10°C/min의 승온속도로 약 50~500°C의 온도범위에서 시편들의 중량변화를 측정하였다. 시편들의 유동학

적 특성을 조사하기 위하여 rheometric dynamic analyzer(RDA II; Rheometrics Co.)를 이용하여 130℃, 약 $10^{-3} \sim 10^3 s^{-1}$ 의 shear rate에서 전단점도를 측정하였다. 측정용 시편은 약 110℃에서 hot press를 이용하여 직경이 약 25mm이고 두께가 약 2mm인 원판형으로 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 특성

재래식 및 마이크로파 열원에 의한 용융삽입법으로 약 30분 동안 130℃에서 제조된 APES/MMT 시편들의 X선 회절패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, MMT 단독에서는 (001) 회절 피크만이 약 7.4°에서 존재하였지만, 사용된 열원과는 무관하게 APES/MMT 시편들에서는 (001) 회절피크가 약 6.4°에서 존재함을 확인할 수 있다. 이는 MMT 단독에서는 실리케이트의 층간거리가 약 1.19nm이고, APES/MMT 시편들에서는 실리케이트의 층간거리가 약 1.38nm임을 나타낸다. 즉, APES/MMT는 유기화 미처리되었으므로 층간분리 상태가 형성되지 않았고, 사용된 열원과는 무관하게 실리케이트의 층간거리가 약 0.19nm가 증가된 층간삽입 상태만이 형성된 것을 알 수 있다.

재래식 및 마이크로파 열원에 의한 용융삽입법으로 30분 동안 130℃에서 제조된 APES/OMMT 시편들의 X선 회절패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, OMMT 단독에서는 (001) 회절 피크가 5.03°에서 존재하였다. 재래식 용융된 시편의 경우, OMMT의 함유량이 5wt% 이상인 시편들에서

는 (001) 및 (002) 회절 피크가 각각 2.51°과 5.60°에서 각각 존재하였고, OMMT의 함유량이 증가할수록 (001) 및 (002) 회절 피크의 강도가 증가하였지만, OMMT의 함유량이 3wt% 이하인 시편들에서는 (001) 및 (002) 회절 피크가 존재하지 않았다. 마이크로파 용융된 시편의 경우, OMMT의 함유량이 15wt% 이상인 시편들에서 (001) 및 (002) 회절 피크가 각각 2.51°와 5.60°에서 각각 존재하였지만, OMMT의 함유량이 10wt% 이하인 시편들에서는 (001) 및 (002) 회절 피크가 존재하지 않았다. 이들의 주어진 XRD 분석 결과들을 정리해 보면, Table 1과 같은 결론을 얻을 수 있다. 즉, OMMT 단독에서는 실리케이트의 층간거리가 약 1.75nm이지만, APES/OMMT 시편들에서는 OMMT의 함유량 또는 사용된 열원의 조건에 따라 실리케이트의 층간거리가 약 3.52nm 또는 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

상기의 결과들을 분석해 보면, APES/Clay 나노복합체의 제조에 사용되는 점토의 유기화 상태, 함유량 및 사용된 열원에 따라 실리케이트의 층상구조가 층간삽입 또는 층간분리 상태로 존재하는 것을 알 수 있다. 즉, APES에 존재하는 C=O기와 OMMT에 존재하는 OH기 사이에서 수소결합으로 인해 층간 삽입이 용이해져서 실리케이트 층상구조의 층간삽입 또는 층간분리가 쉽게 일어난다고 판단되어진다. 유기화되지 않은 MMT는 APES에 존재하는 C=O기와 상호 작용할 수 있는 관능기의 부족으로 인하여 층간삽입은 일어나지만 층간분리는 일어나지 않는다고 판단되어진다. 한편, OMMT를 10wt% 함유한 경우, 재래식 용융삽입법에서는 층간삽입 상태

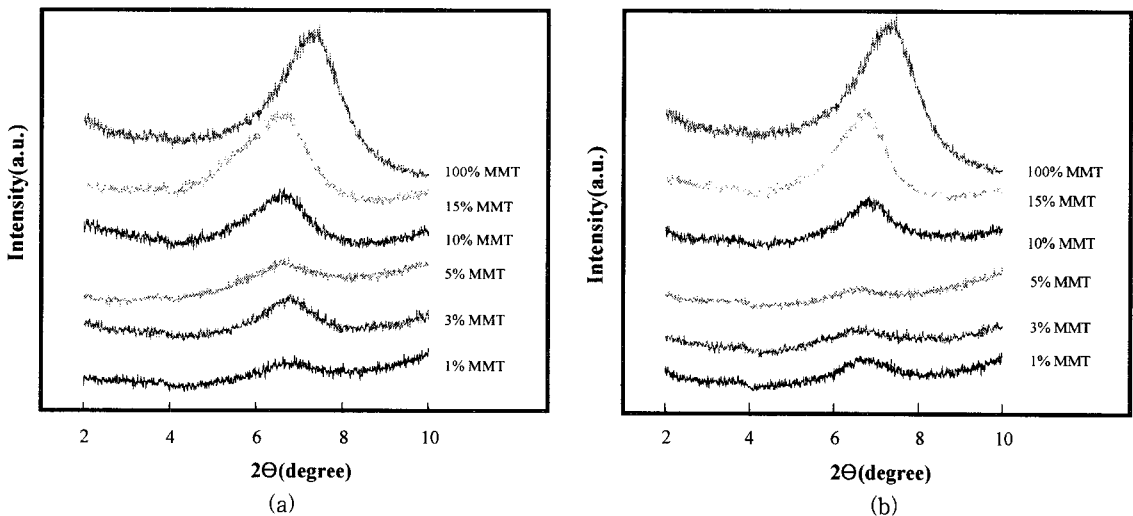


Fig. 1. XRD patterns of APES/MMT containing various amounts of Colsite Na⁺ fabricated at 130℃ for 30min by melt intercalation method with (a) conventional and (b) microwave heating.

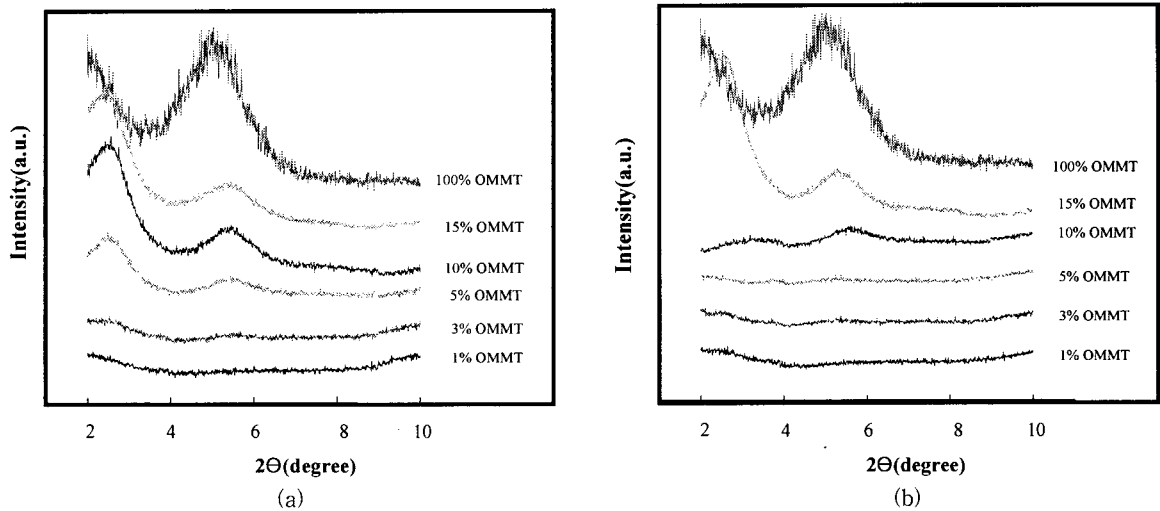


Fig. 2. XRD patterns of APES/OMMT containing various amounts of Colsite 30B fabricated at 130°C for 30min by melt intercalation method with (a) conventional and (b) microwave heating.

Table 1. Intercalated or exfoliated state of APES/OMMT fabricated by melt intercalation method with conventional and microwave heating

Heating source	Content of OMMT(wt%)	$2\theta_{001}$	d_{001}	State
Conventional	1	none	unknown	exfoliated
	3	none	unknown	exfoliated
	5	2.51	3.52	intercalated
	10	2.51	3.52	intercalated
	15	2.51	3.52	intercalated
Microwave	1	none	unknown	exfoliated
	3	none	unknown	exfoliated
	5	none	unknown	exfoliated
	10	2.51	3.52	intercalated
	15	2.51	3.52	intercalated
Reference	100	5.03	1.75	-

로만 제조할 수 있었지만, 극성인 물질에서는 마이크로파에 의해 이온분극 또는 배향분극이 발생하여 쉽게 가열되므로 마이크로파 용융삽입법에서는 층간분리 상태로 제조할 수 있었다고 말할 수 있다. 즉, APES에 존재하는 C=O기 및 OMMT에 존재하는 OH기는 마이크로파에 의해 분극화가 발생되므로 APES/Clay 나노복합체의 제조시 실리케이트 층상구조의 층간삽입 및 층간분리가 일어날 때 마이크로파의 비열적 효과가 영향을 미쳤다고 사료되어진다.

3.2. 열적 특성

재래식 및 마이크로파 열원에 의한 용융삽입법으로 30분 동안 130°C에서 제조된 APES/OMMT 시편들의 TGA 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Nylon, polyimide 등과 같은 극성 고분자에 유기화 점토가 첨가된 나노복합체에서는 실리케이트 층상구조의 층간삽입 또는 층간분리 상태가 형성되었을 때, 유기화 점토의 첨가량이 증가되면 열분해 온도가 증가된다고 보고된다¹²⁾. 따라서, 주어진 그림을 살펴보면, 사용된 열원과는 무관하게 OMMT의 함유량이 증가할수록 열분해 온도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 APES/OMMT 시편들에서 실리케이트 층상구조의 층간삽입 또는 층간분리 상태가 형성되었지만, 온도가 증가될 때 분자 내에서 화학반응이 일어나면서 분자량이 저하되는 지방족 폴리 에스테르의 특성에 의해 기인하여 OMMT의 함유량이 증가되면 열분해 온도가 감소되었다고 사료되며, Lim 등¹³⁾이 얻은 결과와 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

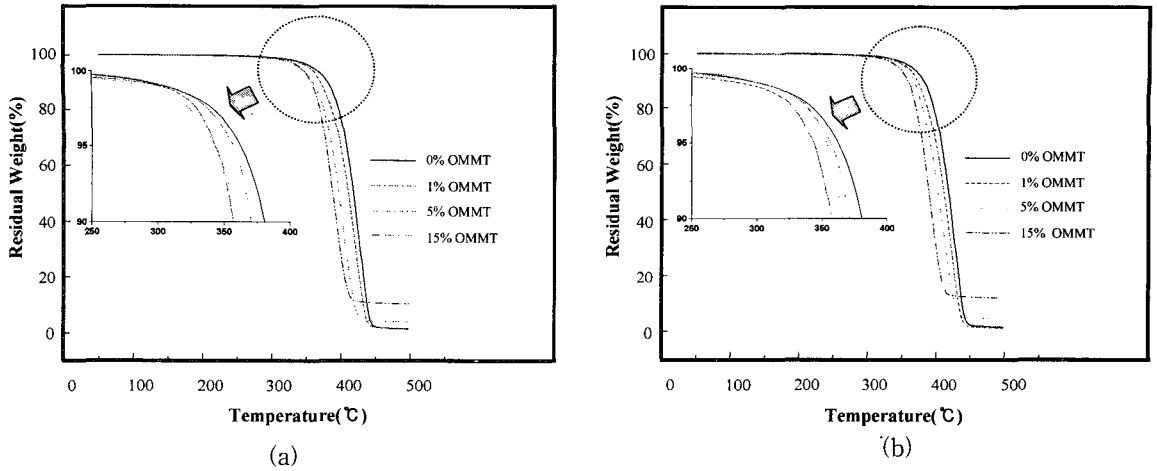


Fig. 3. TGA curves of APES/OMMT containing various amounts of Colsite 30B fabricated at 130°C for 30min by melt intercalation method with (a) conventional and (b) microwave heating.

3.3. 유동학적 특성

재래식 및 마이크로파 열원에 의한 용융삽입법으로 30분 동안 130°C에서 제조된 APES/OMMT 시편들의 유동학적인 특성을 고찰하기 위하여 약 $10^{-3} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 의 shear rate에서 각 시편들의 전단점도 값을 측정하여 RDA 곡선들을 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 고분자 기지 단독에서는 shear rate를 증가시켜도 전단점도 값에는 변화가 거의 없었지만, 유·무기 복합체에서는 shear rate를 증가시키면 전단점도 값이 감소하는 shear thinning 거동을 나타내고 있다¹³⁾. 따라서, Fig. 4를 살펴보면, 재래식 및 마이크로파 용융 시편들은 모두 shear rate가 증가

할수록 전단점도 값이 감소하는 shear thinning 거동을 나타내었고, OMMT의 함유량이 증가할수록 전단점도 값이 증가하는 경향을 나타내는 것을 볼 수 있다. 한편, OMMT의 함유량이 5%인 경우, 재래식 용융 시편에 비하여 마이크로파 용융 시편의 전단점도 값이 상대적으로 훨씬 크다는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 시편들의 XRD분석 결과와 mean field theory에 의해 설명이 가능하다¹³⁾. 즉, 재래식 용융 시편에서는 고분자 기지내에 층간삽입된 실리케이트층이 존재하는 상태이지만, 마이크로파 용융 시편에서는 고분자 기지내에 층간분리된 실리케이트층이 존재하는 상태이므로 실리케이트 층상구

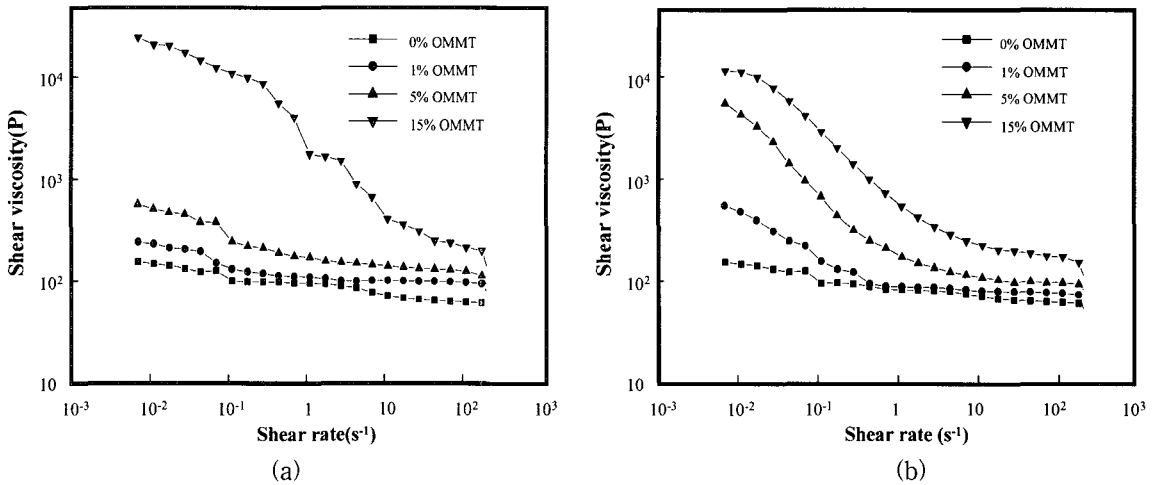


Fig. 4. Shear viscosity vs shear rate for APES/OMMT containing various amounts of Colsite 30B fabricated at 130°C for 30min by melt intercalation method with (a) conventional and (b) microwave heating.

조의 층간삽입 또는 층간분리 상태의 존재 유무에 기인하여 전단점도 값에 차이가 났다고 추론된다.

4. 결 론

재래식 및 마이크로파 가열원을 이용하여 용융삽입법으로 여러 제조 조건에서 APES/Clay 나노복합체를 제조하였고, 제조된 시편들의 특성들을 상호 비교한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) APES/MMT 시편에서는 실리케이트 층상구조의 층간삽입 상태만이 형성되었지만, APES/OMMT 시편에서는 Cloisite 30B의 함유량에 따라 층간삽입 및 층간분리 상태가 형성되었다.
- 2) APES/OMMT 시편들 가운데 OMMT의 함유량이 5%인 경우, 재래식 용융 시편에서는 실리케이트 층상구조의 층간삽입 상태로 존재하였지만, 마이크로파 용융 시편에서는 층간분리 상태로 존재하는 차이점을 확인하였다.
- 3) APES/OMMT 시편에서는 실리케이트 층상구조의 층간삽입 또는 층간분리 상태와는 무관하게 OMMT의 함유량이 증가할수록 열분해 온도가 감소하는 경향을 확인하였다.
- 4) 재래식 및 마이크로파 용융 APES/OMMT 시편들은 모두 shear thinning 거동을 나타내었고, OMMT의 함유량이 증가할수록 전단점도 값이 증가하는 경향을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2003학년도 부경대학교 기성회 학술연구비 및 Brain Busan 21 사업에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- 1) Ishida, H., S. Campbell and J. Blackwell, 2000, General approach to nanocomposite preparation, *Chem. Mater.*, 12, 1260-1267.
- 2) LeBaron, P. C., Z. Wang and T. J. Pinnavaia, 1999, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci.*, 15, 11-29.
- 3) Vaia, R. A. and E. P. Giannelis, 1997, Lattice model of polymer melt intercalation in or-

- ganically-modified layered silicates, *Macromolecules*, 30, 7990-7999.
- 4) Suh, D. J., Y. T. Lim and O. O. Park, 2000, The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods, *Polymer*, 41, 8557-8563.
- 5) Choi, Y. S., C. K. Wang, M. Xu and I. J. Chung, 2002, Synthesis of exfoliated polyacrylonitrile/Na-MMT nanocomposites via emulsion polymerization, *Chem. Mater.*, 14, 2936-2939.
- 6) Sutton, W. H., 1988, Microwave processing of ceramic materials, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 67, 1656-1660.
- 7) Metaxas, A. C. and R. J. Meredith, 1993, Industrial microwave heating, Peter Peregrinus Ltd., United Kingdom, 7pp.
- 8) Kingston, H. M. and S. J. Haswell, 1997, Microwave enhanced chemistry, *Amer. Chem. Soc.*, Washington D.C., 17pp.
- 9) Caddick, S., 1995, Microwave assisted organic reactions, *Tetrahedron*, 51, 10403-10432.
- 10) Strauss, C. R. and R. W. Trainor, 1995, A new microwave reactor for batchwise organic synthesis, *J. Org. Chem.*, 60, 2456-2460.
- 11) Perreux, L. and A. Loupy, 2001, A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic consideration, *Tetrahedron*, 57, 9199-9223.
- 12) Lee, S. R., H. M. Park, H. Lim, T. Kang, X. Li, W. J. Cho and C. S. Ha, 2002, Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites, *Polymer*, 43, 2495-2500.
- 13) Lim, S. T., Y. H. Hyun and H. J. Choi, 2002, Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites, *Chem. Mater.*, 14, 1839-1844.