

<총설>

고분자-점토 나노복합체에 관한 계면활성제의 개질 영향

김홍운[†] · 방윤혁 · 최수명 · 임경희*

(주) 효성기술원 생산기술연구소 타이어보강재연구팀[†]

*중앙대학교 화학·신소재공학부

(2006년 4월 7일 접수 ; 2006년 11월 10일 채택)

Modified Effects of Surfactants with Polymer-Clay Nanocomposites

Hong-Un Kim[†] · Yun-Hyuk Bang · Soo-Myung Choi · Kyung-Hee Lim*

[†]*Tire Reinforcement Team, Production R&D Center, Hyosung Corporation,
Kyonggi 431-080, Korea*

**School of Chemical Engineering & Material Science, Chung-Ang University,
Seoul 156-756, Korea*

(Received Apr. 7, 2006 ; Accepted Nov. 10, 2006)

Abstract : This article investigated to polymer-clay nanocomposite, especially in interfacial respect clay structure, its dispersion into polymer matrix, and clay modification is studied. The cationic exchange of surfactants with clay gallery results in preparing organo-clay capable of compatibilizing to monomer or polymer and increasing interlayer adhesion energy due to expansion of interlayer spacing. The orientation of surfactant in clay gallery is affected by chemical structure and charge density of clay, and interlayer spacing and volume is increased with alkyl chain length of surfactant or charge density of clay. Also, the interaction between clay and polymer in preparing polymer-clay nanocomposite is explained thermodynamically. In the future, the study and development of polymer-clay nanocomposite is paid attention to the interfacial adhesion, clay dispersion within polymer, mechanism of clay intercalation or exfoliation.

Keywords : *polymer-clay nanocomposite, organo-clay, interlayer spacing, intercalation, exfoliation.*

1. 서론

일반적인 고분자 복합체는 건설, 운송, 전자, 소비재와 같은 다양한 분야에서 응용된다. 고분

자 복합체는 순수한 고분자에 비해 강도(strength)와 딱딱함(stiffness)을 더 좋게 하여 향상된 물성을 나타낸다[1]. 이러한 물성은 분산상의 차원과 미세 구조에 많은 영향을 받는다.

나노 복합체는 적어도 하나의 극미세 차원, 전형적으로 수 나노 미터의 분산상을 가지는 새

[†]주저자 (e-mail : hukim@hyosung.com)

로운 복합체 분야이다. 나노 복합체는 주로 단위 부피 또는 분산상의 무게 당 계면 넓이가 크기 때문에 일반 복합체가 가지지 않는 특이한 물성을 나타낸다. 고분자 매트릭스에서 나노 크기로 분산된 점토층은 유/무기 나노 복합체의 중요 분야인 고분자-점토 나노 복합체를 형성하여 강도를 보충하는 보강상으로 작용한다. 이러한 나노 복합체는 고분자-규산염과 유/무기 하이브리드로 간주되기도 한다. 고분자-점토 나노 복합체는 역학적으로는 강도를 보충하고 높은 온도에 견디는 성질을 상당히 향상시키며, 더 나아진 경계(barrier) 물성을 나타내고 인화성을 줄인다. 규산염 나노층의 높은 종횡비(aspect ratio=길이:지름 비)를 가진 점토는 고분자 보강을 위해 바람직하다. 이렇게 물성이 향상되는 것은 점토 평판들이 층박리되어 고분자 매트릭스에 임의로 분산되어서 이들 사이의 계면에서 서로 작용이 있기 때문이다[2,3].

일반적으로 고분자-점토 나노 복합체는 두 가지 형태, 즉 층간 삽입(intercalated)과 탈 라멜라(delaminated)/층박리(exfoliated)가 있다. 층간 삽입은 고분자 사슬이 층 사이의 공간에 삽입되어 이루어지는 잘 정돈된 규산염트 다층 구조이고, 탈 라멜라/층박리 구조는 개개의 규산염 층이 잘 분산되어 서로 작용할 만큼 충분히 가깝게 접근하지 못하는 것을 말한다[4,5].

층박리된 고분자-점토 나노 복합체를 제조하는 방법에는 본래(*in situ*) 중합, 용융 공정[6], 용액 블렌드[7]가 있다. 그 중에서 본래 중합법이 가장 좋은데, 층을 이룬 규산염이 중합을 이루기 전에 단분자 용액에 의해 부풀기(swollen) 때문이다.

콜로이드 계면과학은 고분자-점토 나노 복합체의 합성에 중요한 역할을 한다. 고분자에 점토층이 분산되면 층간의 높은 부착(cohesive) 에너지 때문에 회합된 택토이드(tactoid)들의 면들이 차곡차곡 쌓이게 되는 고유 경향이 방해받는다. 점토 택토이드가 개개 나노층으로의 나노 크기로 분산되면 층박리 또는 탈 라멜라화(delamination)가 일어난다. 층박리는 친수성 점토와 소수성 고분자가 서로 섞이지 않으면(incompatible) 더 방해를 받는다. 유기 분자를 흡착시켜 점토를 처리하거나 작용기를 치환하여 층간의 부착 에너지를 약하게 할 수 있다. 층간 삽입 즉 유기 분자들의 점토 층간의 침투는 점토와 고분자 매트릭스 사이의 융화성을 증가시

킨다. 점토 표면의 음 전하로 인해 양이온성 계면활성제와 고분자들은 보통 층간 삽입을 위해 사용된다. 점토 갤러리(gallery)에서 무기 양이온을 유기 양이온으로 교환하면 점토가 유기계와 친하게 된다. 그러한 유기 점토는 화장품, 굴착 진흙(drilling mud), 페인트, 코팅, 잉크, 폐수 처리 등에 수십 년간 널리 응용되어왔다. 특정 단분자, 고분자 전 상태(prepolymer)와 고분자 용융을 사용하여 나노 복합체를 합성하는 점토 표면 화학에 관심이 증대되고 있다.

본 논문은 고분자-점토 나노 복합체에 대한 전반적인 사항들을 고찰하였으며, 점토 구조와 이들의 고분자로의 분산 그리고 점토의 개질에 대하여 다루었다. 또한 개질된 점토들을 사용하여 여러 고분자와 나노 복합체를 합성하는 방법들과 이로 인한 물성 변화를 소개하고 나노 복합체를 형성하는 점토와 고분자 사이의 서로 작용을 열역학적으로 설명하여 이론적인 면을 접목시키고자 하였다. 그리고 이러한 고분자-점토 나노 복합체의 응용 분야와 전망도 살펴보았다.

2. 점토 구조와 종류와 고분자에의 분산도

점토는 알칼리(alkalis, 주기율표 1A족)와 알칼리 토금속(alkaline, 주기율표 2A족) 원소에 의해 철(Fe)과 마그네슘(Mg) 치환체로서 여러 조성을 가진 알루미늄규산염(aluminosilicate)으로 이루어진 작은 결정 입자들로 구성되어 있다. 기본 규소-산소 단위는 사면체로서 가운데 규소를 4개의 산소가 둘러싸고 있다. 사면체는 육각형 고리를 형성하도록 연결된다. 이 경향은 2차원에서 반복되어 종이와 같은 얇은 판막(sheet)을 형성한다. 알루미늄은 산소와 결합하여 가운데 알루미늄이 존재하는 8면체를 형성하며 8면체는 더 밀집하게 충전된 2차원의 얇은 판막을 형성하도록 연결된다. 두 가지 기본 형태의 점토 구조 (1:1과 2:1)가 있는데, 카올리나이트(kaolinite)는 부풀지 않은(nonswelling) 두 8면체 점토의 1:1 형태이다. 카올리나이트 결정은 실리카 4면체의 판각 꼭대기에 앉아있는 알루미늄 8면체의 판각이다. 실리카에서 꼭대기(apical)에 있는 산소 원자는 위층의 알루미늄 원자들과 공유된다. 점토의 또 다른 기본 형태는 2:1(두 판각 실리카: 하나의 알루미늄, 또는

두 판막 실리카: 하나의 산화마그네슘)이다. 두 쌍의 물질은 가운데층에 알루미늄과 마그네슘을 각각 가지고 있는 엽랍석(pyrophyllite)과 활석(talc)이다.

고분자-점토 나노 복합체를 형성하는데 사용되는 점토는 2:1 층상 구조 형에 속한다. 2:1 군에 속하는 몬트모릴로나이트(montmorillonite)는 고분자 나노 복합체에 대하여 가장 관심을 끌고 널리 고찰되는 점토이다. 몬트모릴로나이트의 구조에서 2:1 층상 구조는 Fig. 1과 같이 두 4면체 실리카 판막 사이에 샌드위치된 하나의 8면체 알루미늄 판막으로 이루어진 층을 구성하고 있기 때문이다.

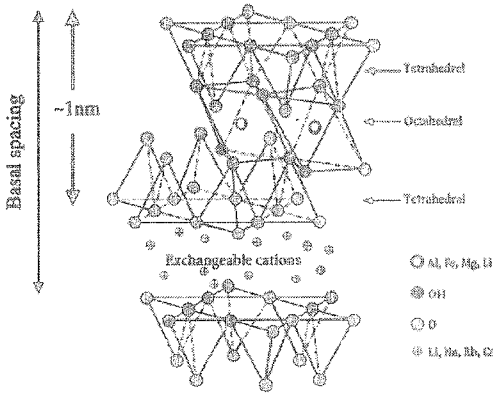


Fig. 1. An idealized structure of a montmorillonite layer showing two tetrahedral-site sheets fused to an octahedral-site sheet (2:1 type) [2].

규산염 층이 겹쳐 쌓이면 층들 사이에 정규적인 반 데어 발스(van der Waals) 간격(gap)이 생긴다. 8면체 층의 몬트모릴로나이트에 있는 6개의 알루미늄 이온 중의 하나가 마그네슘 또는 다른 2가 이온과 이소(iso) 구조체 형태로 치환된다. 이소 형태 치환은 층 사이에 머무르고 있던 양이온들과 균형 평형을 이루는 음 전하를 만들어 낸다. 순수 점토는 Na^+ , K^+ 와 Ca^{2+} 와 같은 무기 양이온을 포함하고 있다. 이러한 무기 양이온들이 계면활성제와 다 전해질로부터 나오는 유기 양이온으로 교환될 때, 점토 표면은 친수성에서 소수성 또는 유기 친매성으로 바뀌게 된다. 유기 양이온은 표면 에너지를

낮추고 층간 거리를 확장함으로써 부착 에너지를 감소시켜 단분자 또는 고분자의 젖음이나 층간 삽입을 유리하게 해준다. 또한 유기 양이온들은 점토 나노층과 고분자 매트릭스 사이에 계면 접촉을 향상시키는 단분자 또는 고분자 수지와 반응하는 여러 작용기를 포함할 수 있다.

점토 택토이드가 단분자 또는 고분자 매트릭스에 완전히 분산되거나 층박리되는 것은 액체에 분말이 분산되는 것과 비슷하게 3 단계를 거친다. 첫 단계는 점토 택토이드 표면이 단분자 또는 고분자로 젖는 것이고, 두 번째 단계는 단분자 또는 고분자가 점토 겔러리에 층간 삽입되는 것이며 세 번째 단계는 점토층의 층박리이다. 첫 번째와 두 번째 단계는 열역학에 의해 결정되지만 세 번째 단계는 역학적이고 반응 구동력에 의해 조절된다. 점토 택토이드가 고분자 매트릭스에 분산되면 Fig. 2와 같은 4가지 형태의 복합체를 형성한다.

제 1 형은 층간 삽입이 안된 면과 면 사이에 회합된 나노층을 가진 점토 택토이드를 포함하는 것(층간 길이=1.31 nm)으로 완전히 섞인 형태로 존재하며, 점토 택토이드는 분리된 상으로 분산되어 혼합체의 역학 물성을 나쁘게 한다. 제 2 형은 부분적으로 층간 삽입되고 층박리된 형태이고, 제 3 형은 완전히 층간 삽입되어 분산된 고분자-점토 나노 복합체(층간 길이 =1.6-1.8 nm)로서 고분자의 한 개 이상의 분자층이 점토 주(host) 겔러리로 삽입되어 형성되는 것이다. 마지막 형은 완전히 층박리된 고분자-점토 나노 복합체(층간 길이 ≥ 6 nm)로서 점토 농도가 낮고 단일결정(monolithic) 구조이며 복합체의 고분자 농도에 영향을 받는 점토 층 사이에 분리가 나타나는 특징을 가지고 있다. 층박리는 특히 분산도에 의해 영향을 받는 특정 물성과 고분자와 점토 나노층 사이에 계면의 넓이를 향상시키는데 바람직하다. 점토 나노층이 고분자 매트릭스에 균일하게 분산되면 적용된 하중(load)의 결과로 나타나는 응력(stress)의 분배와 틈(cracks)의 비침(deflection)을 통하여 가장 큰 보강을 얻을 수 있다. 계면 넓이가 크고 고분자 매트릭스로 둘러싸인 층박리된 나노층 사이의 서로 작용은 더 높은 인장강도 개수와 열적 안정성을 나타낸다. 마이크로 크기의 회합된 택토이드를 포함하고 있는 일반적인 고분자-필러 복합체도 단단함을 향상시키지만 강도, 신장(elongation)과 질감도

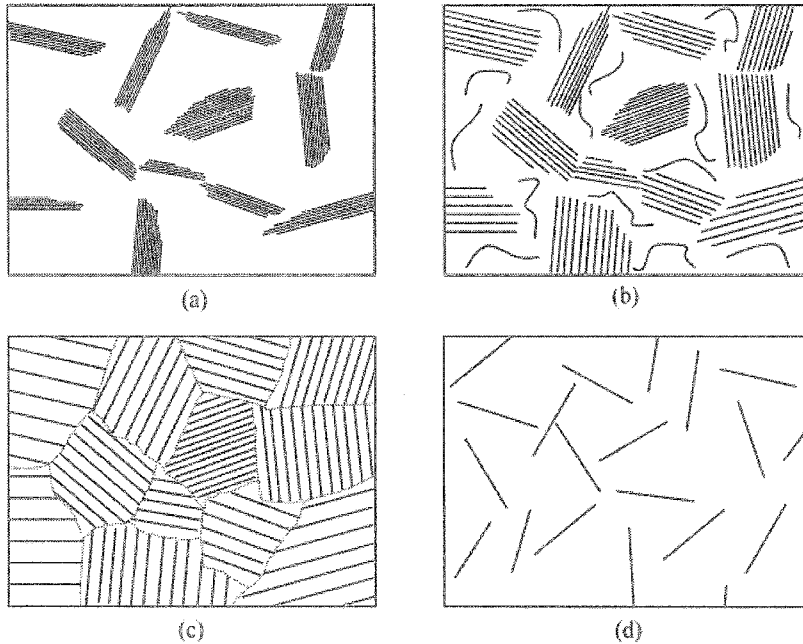


Fig. 2. Types of polymer/clay composites: (a) conventional miscible, (b) partially intercalated and exfoliated, (c) fully intercalated and dispersed and (d) fully exfoliated and dispersed [8,9].

(toughness)는 희생된다. 그러나 나일론(Nylon) 6과 에폭시의 층박리된 점토 나노 복합체는 열역학적 거동의 모든 면에서 향상을 보인다. 높은 중형비를 가진 규산염 나노층의 층박리는 또한 일반 복합체가 얻지 못하는 향상 효과는 나타낸다. 침투가 어려운 점토 나노층은 침투제가 나노 복합체를 통하여 확산되도록 구불구불한 길을 만들어 준다. 나노 복합체에서 방해받는 확산은 경계 물성을 향상시키고 용매에 의한 부품을 감소시키며 화학 안정성과 인화 지연의 효과를 제공한다.

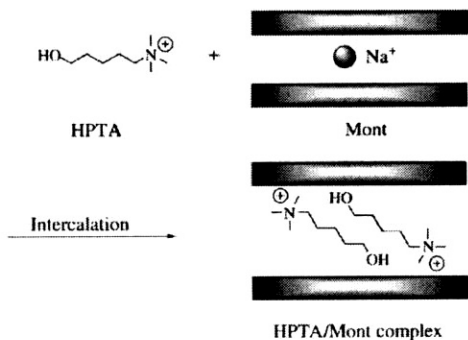
3. 점토와 계면활성제의 양이온 교환

유기 점토를 산업에 응용하기 위하여 계면활성제 이온 교환과 흡착의 메커니즘을 이해하려는 노력들이 있었다[10,11]. 양이온성 계면활성제를 물에 분산되어 있는 같은 이온의 몬트모릴로나이트에 흡착하는 것은 계면활성제의 친수성 머리 그룹의 크기와 무관하다고 알려졌다[12].

단층으로 흡착되는 양이온성 계면활성제의 양은 양이온 교환 능력(cationic exchange capacity, CEC)과 거의 같다. 또한 임계 응집(coagulation) 농도도 CEC에 가깝다. 무기 양이온들이 양이온성 계면활성제로 완전히 교환되는 것과 계면활성제-점토 혼합물의 화학 흡착 안정성은 유기 점토의 적용에 상당한 영향을 준다 [13,14]. 부푼 점토의 갤러리에서 양이온성 계면활성제의 흡착 층 구조는 최초의 점토 분산도에 크게 의존한다. 부푼 점토(예를 들어 Na-포화 점토와 낮은 이온 강도)의 균일한 분산에 해당하는 초기 조건은 층간에서 임의의 유기 양이온이 분배되게 하는 결과를 가져온다. 또한 흡착된 계면활성제 층은 유기 양이온 농도가 낮은 영역에서 느슨한 구조를 가지게 된다 (Scheme 1).

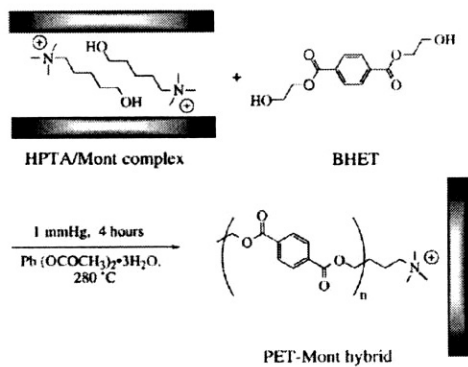
흡착 등온선과 면밀한 열량 실험은 다른 형태의 흡착을 균일화하고 양이온성 계면활성제와 점토 사이의 서로 작용을 양적으로 측정할 수 있는데 사용된다[15,16]. 점토와 계면활성제의 알킬 사슬 길이는 흡착 양과 엔탈피(발열반응인

경우)에 상당한 영향을 준다. 여러 모델들이 고체 표면 위에 계면활성제 흡착을 설명하기 위하여 제안되었지만, 이들 모델들은 흡착된 계면활성제 층의 구조에 대한 가정들에 의존한다 [17-19].



(a)

[HPTA : hydroxypentyltrimethylammonium iodide.]



(b)

BHET : bis(hydroxyethyl) terephthalate

Scheme 1. (a) Intercalation of HPTA into Mont interlayers, (b) The BHET and HPTA/Mont [8].

보머(Bohmer)와 쿠팔(Koopal)은 자가 일치 격자 모델을 사용한 부풀지 않은 점토 표면 위의 계면활성제 흡착에 대하여 조사하였다 [20,21]. 그 모델은 계면활성제 농도에 따른 흡착 층의 구조와 계면활성제의 흡착에 증가가 있음을 예측한다. 선행 모델들을 뒷받침하는 대부

분의 실험 자료는 부풀지 않은 고체를 가지고 얻어졌다. 부푼 층 점토는 흡착 거동에 약간의 차이를 보이는데, 흡착 계면활성제의 구조가 부풀지 않은 점토와 완전히 다르기 때문이다.

Scheme 1에서 알킬암모늄 이온은 고분자와 점토 사이의 반 데어 발스 작용을 방해하며, 층간 간격을 증가시키고, 단분자 또는 고분자의 삽입을 용이하게 하는 역할을 한다. 알킬암모늄 이온의 알킬기 길이가 길어질수록 점토의 층간 거리는 증가되며, 점토가 완전히 박리되기 위해서는 알킬 사슬의 탄소수가 8개 이상이어야 한다. 이에 대한 한 예로서 계면활성제 *w*-amino acid [(NH₂(CH₂)_{n-1})COOH]를 몬트모릴로나이트에 처리할 경우에 알킬 사슬의 탄소 수에 따른 점토 층간의 길이 변화는 Fig. 3과 같다.

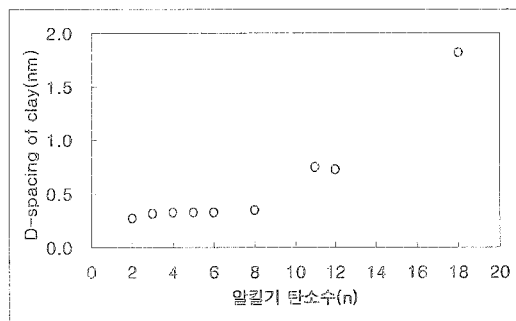
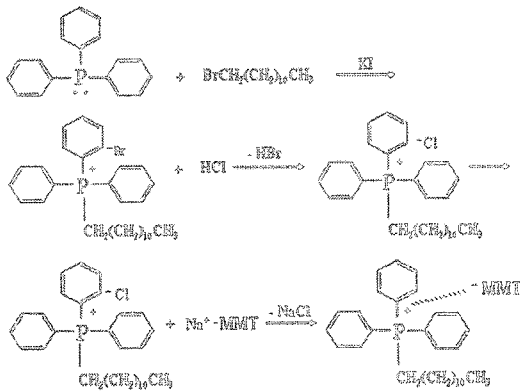


Fig. 3. The d-spacing change of clay layers with the carbon number of alkyl chain in the case of modifying MMT into *w*-amino acid [(NH₂(CH₂)_{n-1})COOH] surfactant [22].

Fig. 3에서 알킬기의 *n*값이 증가함에 따라 층간 길이는 증가되는 경향을 보이며, *n*값이 18일 경우 최대 1.8 nm 정도까지 간격이 벌어진다. 이에 대한 해석으로 알킬사슬 길이 $l = (0.154 + 0.1265n) \times 0.77$ nm로 정의되며[23], *n*=8과 18일 경우, 식에 의한 값은 0.90와 1.87 nm인데, 실제 측정된 길이는 0.34와 1.82 nm로서 *n*=18인 경우, 거의 일치하는 값을 나타낸다. 이는 알킬사슬길이가 짧은 경우에는 이들이 점토의 표면과 이온 결합할 때에 알킬기 사이의 인력에 의해 완전히 펼쳐지지 못하지만, 알킬사슬길이가 충분히 길면 알킬기 사이의 인력이 거의 무시되어 독립적으로 존재하여 층간

에서 완전히 펼쳐진 상태가 되기 때문이다. 알킬사슬길이 뿐만 아니라 알킬그룹의 종류와 치환 정도에 따라 소수성 정도에 차이를 보이므로 계면활성제의 영향으로 점토의 층간 길이는 영향을 받아 고분자와의 복합체 형성에 기여하게 된다.

최근에 아래의 Scheme 2와 같이 dodecyltriphenylphosphonium chloride를 MMT에 이온 교환 반응을 거쳐 XRD로 분석한 결과 유기화 과정을 거쳐 점토간의 층간 길이가 약 3.6 nm까지 확대시킨 결과를 발표하였다[24]. 이는 고분자에 적용될 경우 분산을 더 좋게 하여 물성을 가져오게 된다. 이는 머리그룹에 인화합물이 암모늄보다 MMT와 반응성이 좋은 것으로 해석할 수 있으며, 아울러 내열성도 우수함을 알 수 있다.



Scheme 2. The ion exchange reaction of dodecyltriphenylphosphonium chloride and MMT.

4. 점토 갤러리에 양이온성 계면활성제의 층간 삽입(intercalation)

점토 갤러리에서 계면활성제 이온들을 무기 이온들로 교환하면 단분자 혹은 고분자 매트릭스와 반응할 수 있는 유기 점토를 만들뿐만 아니라 d-공간을 확장하여 층간 접촉 에너지를 증가시킨다. 갤러리에서 계면활성제의 방향은 이의 화학 구조와 점토의 전하밀도에 따라 다른데, 계면활성제 사슬 길이 또는 점토의 전하밀도를 늘리면 d-공간과 층간 부피를 더 크게 한

다. 몬트모릴로나이트, 질석(vermiculite)과 같은 부푼 점토에 흡착된 유기 양이온들은 층 사이에서 여러 가지 배열을 할 수 있다. FTIR, XRD와 DSC는 층간 구조와 층간 삽입된 양이온 계면활성제의 층진을 탐지하는데 사용된다. 평평한 단층, 이중층, 유사 삼중층과 기울어진 파라핀 구조가 가능한 배열을 Fig. 4에 보였다.

그러므로 분자 상태는 고체에서 액체까지 다양하다. 계면활성제 사슬들은 층진 밀도 혹은 사슬 길이가 줄어들고 온도가 높아짐에 따라 더 무질서하고 액체에 가까운 구조를 받아들인다. 분자 당 걸림이 중간 영역에 있을 경우에 사슬들은 완전히 임의적이지 않고 액체 결정 상태와 같은 약간의 방향성을 유지한다.

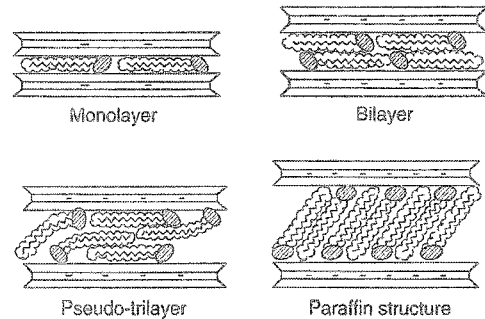


Fig. 4. Orientations of alkylammonium ions in the galleries of clay layers with different layer charge densities [25].

최근의 모델링은 층간 삽입된 점토에서 알킬 사슬의 층진 특성에 대한 정보를 제공하는데, 하케트(Hackett) 등은 밀도 추이, 압력, 사슬 배열과 트랜스(trans)-비대칭(gauche) 형태(conformer) 비와 같은 특성들을 고찰하는 분자 운동(MD) 시뮬레이션을 사용하였다[26]. 내부 갤러리 압력은 Fig. 5에 보인 것과 같이 계면활성제 길이를 달리하면서 세 가지 다른 점토에 대한 유기점토의 d-공간을 결정한다.

사슬에서 액체와 같은 배열은 d-공간이 각각 1.32, 1.8과 2.27 nm인 단(mono)-, 이중(bis), 유사 삼중층의 순서로 진행된다. MD 시뮬레이션은 사슬 길이가 15 이하인 층간 삽입된 계면활성제에 대한 XRD와 FTIR 실험 자료와 매우 잘 일치함을 알 수 있다[26].

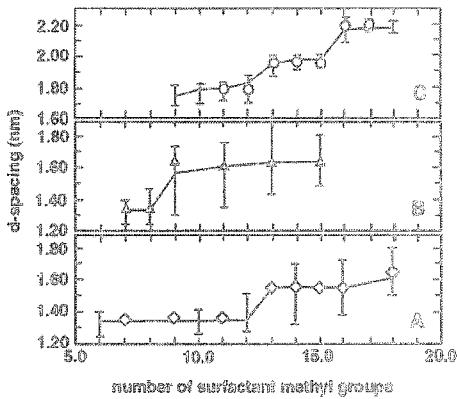


Fig. 5. Experimental and simulated values of the d-spacings for alkyl ammonium-exchanged caly at three different cation exchange capacities : (A) SWy2 montmorillonite (CEC=1.0 meq/g), (B) AMS montmorillonite (Nancacor, CEC=0.8 meq/g), (C) fluorohectorite (Dow-Corning, CEC=1.5 meq/g) [26].

6. 고분자와 유기화된 점토 사이의 서로 작용에 대한 열역학적 해석

고분자-점토 나노 복합체에서 계면에서의 서로 작용은 매우 복잡하며, 세 가지의 메카니즘이 알려져 있다. 즉 고분자가 실리케이트 층의 표면에서 실록산(siloxane) 산소 원자의 움직이지 않는 네트워크에 직접 결합(흡착)하는 것, 오톤(onium) 이온 사슬이 고분자 매트릭스 안으로 녹아 들어가는 것과 규산염 층의 가수분해된 가장자리에 고분자 결합으로 설명된다.

주어진 고분자에 대한 유기 점토의 선택 또는 특정 유기점 토에 대한 고분자의 개조는 기본적으로 중요하다. 고분자 또는 전구체와 점토의 표면 극성은 완전히 젖고 점토 갤러리로 층간 삽입되기 위하여 유사해야만 한다. 또한 특정한 화학반응이 중요한 역할을 한다. 예를 들어 나일론 6-와 에폭시-점토에서 양자화된 알킬아민 양이온들은 비극성 층박리에 대한 구동력을 제공하면서 벌크 고분자에 상대적인 반응에 촉매로 작용한다. 층박리된 PS 나노 복합체에서 양이온 계면활성제는 스티렌 단분자와 공중합할 수 있는 비닐벤질 작용기 그룹을 가지고 있다는

중요한 특징이 있다.

나노 복합체에서 점토 나노층의 완전한 층박리는 가장 높은 보강력을 나타낸다. 층은 층간 삽입된 나노 복합체에서 반복되는 차곡차곡 쌓인 형태로 지속된다. 보강 상의 완전치 않은 분산은 고분자와 점토 사이의 계면 접촉을 줄이고 순수 고분자 영역을 만들어 낸다. 이것은 복합체를 통하여 응력 전이를 제한하고 적정 보강보다 적게 나타나는 결과를 가져온다.

열역학은 유기점토를 설계하고 고분자-유기 점토 나노 복합체의 형성을 예견할 수 있는 중요한 사항이다. 성공적인 열역학 모델의 도입은 어떤 고분자-점토 계는 층간 삽입 나노 복합체 형성이 유리하고, 어떤 형태는 층박리된 혼합체, 또 어떤 것은 아직 섞이지 않은 매크로 (macro)-혼합체로 남아있는지에 대한 이유를 해결할 수 있다. 고분자-점토 나노 복합체 또는 하이브리드의 형성은 유기 점토에서 계면활성제의 층진 밀도와 사슬 길이, 점토의 전하밀도, 고분자의 특정 그룹과 고분자/점토 계면에서의 결합 형태(수소, 쌍극자-쌍극자, van der Waals 혹은 공유결합)에 영향을 받는다. 바이아(Vaia)와 기아넬리스(Giannelis)는 고분자 용융 층간 삽입에 의해 제조된 나노 복합체의 층간 삽입 대 층박리의 유리한 인자를 서술하는 평균 장(mean-field), 격자 모델을 개발하였다[27]. 엔트로피와 에너지 항의 상호 관련성이 고분자 층간 삽입의 결과에 영향을 미친다. 자유에너지 값과 그것이 에너지와 엔트로피에 미치는 의존도가 세 가지의 평형상태, 즉 섞이지 않는 층간삽입과 층박리를 결정한다. 열역학적 계산은 고분자 구속으로 인한 엔트로피 손실이 층이 분리되면서 계면활성제 사슬의 증가된 배향 자유에 의해 보상된다는 것을 의미한다. 전체 엔트로피 변화가 작을 경우에 계의 내부에너지 변화는 층간 삽입에서 작은 값을 가지게 된다 (Fig. 6). 그러나 완전한 층박리가 일어나면 고분자 구속에 의한 엔트로피 손실을 극복할 수 있도록 고분자-점토 서로작용을 매우 유리하게 하는 것으로 영향을 받게 된다.

리아츠카야(Lyatskaya)와 발라즈(Balazs)는 고분자-점토 복합체의 상 거동을 모델화 하는 얇은 디스크인 고분자와 고체 혼합물에 대한 자유 에너지에 대한 표현을 개발하였다[28]. 고분자-점토 혼합물에 대한 상 도해는 자유에너지를 최소화하고 화학 포텐셜을 계산하여 작성되

었다. 그 계산은 고분자와 점토와 같은 디스크의 유리한 혼합은 중합수(N)과 플로리-허긴스(Flory-Huggins) 상호 작용 계수(χ)의 수치(balance)로서 조절된다. 특히 N 을 증가시키면 혼합물의 열역학 안정을 위하여 χ 값을 줄이는 것을 필요로 한다. 또한 수치 해석 조리 정연한 필드(self-consistent field, SCF) 계산은 밀집하게 공간이 차있는 점토 표면과 주변 고분자 사이의 상호작용을 연구하는데 사용되었다. 처음에 고분자가 외부 가장자리에서 점토 갭러리 안으로 층간 삽입된 후 갭러리의 중심으로 확산된다. SCF 계산과 상 도해는 고분자와 판막이 $\chi > 0$ 에 대하여 서로 섞이지 않음을 말해준다. 층간 삽입은 χ 가 실제로 음인 경우, 즉 고분자와 표면이 인력이 작용할 때로 예측할 수 있다(Fig. 7). 고분자가 에너지 면에서 유리한 갭러리로 확산될 때, 두 구속된 층과의 접촉을 최대 할 수 있다. 그렇지만 실제 혼합물의 상거동과 구조는 갭러리를 침투하는 고분자의 운동에 영향을 받는다. 고분자는 층간 사이로 움직일 때 두 표면에 함께 붙게 된다(glue). 이러한 융합된 조건은 운동학적으로 불잡힌(trapped) 상태로 되어 층박리된 구조보다 층간 삽입된 경우가 고분자와 점토 판막 사이의 인력을 높인다.

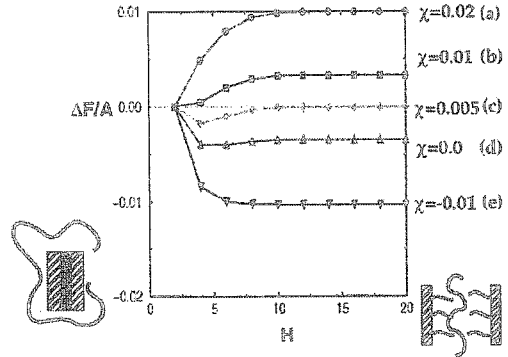


Fig. 7. Free energy per unit area as a function of surface separation for five different values of χ . The parameters are $N_{gr} = 25$, $\rho = 0.04$, $N = 100$, and $\chi_{surf} = 0$. The cartoon on the left shows the reference state, where the grafted chains form a melt between the surfaces. In the cartoon on the right, the surfaces are separated by polymers that have localized between the interfaces [28].

7. 응용분야

나노 복합체는 분산되는 무기물의 크기가 나노미터 수준이기 때문에 유기물과 무기물 사이의 계면에서 상호작용이 크며, 열 안정성과 기계 차단성의 향상, 내마모성의 증가, 수축을 감소, 염색성의 향상 등 여러 가지 우수한 물성이 나타난다. 따라서 우수한 물성이 요구되는 공학적 응용은 물론 투명성과 산소, 이산화탄소, 수분 등에 대한 기체 차단성을 요구하는 식품 포장용 재료로도 활용할 수 있다. 또한 점토 이외의 무기재료, 즉 금속 인산염(metal phosphate), 층상 금속 옥사이드(layered metal oxide) 등을 이용한 나노 복합체의 제조도 가능하다. 예를 들어, 층상 구조를 가진 바나듐 옥사이드 크세로겔(V_2O_5 Xerogel)에 유기물이 삽입된 나노 복합체는 바나듐의 산화, 환원력을 이용하여 유기물의 산화 중합을 유도할 수 있다. 따라서 전도성 고분자를 사용할 경우 나노 복합체의 전도도를 10,000배까지 증가시킬 수 있다.

그 밖에 기존의 고기능성 소재를 대체할 수

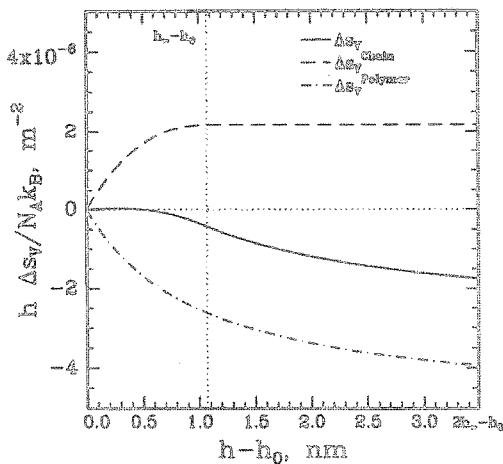


Fig. 6. $h\Delta s_v^{polymer}$, $h\Delta s_v^{chain}$, $h\Delta s_v$ as functions of the change in gallery height for an arbitrary polymer and a silicate functionalized with octadecylammonium groups [27].

있으며, 정밀화학산업, 전자정보산업, 환경산업, 생명공학산업에 널리 활용될 수 있으며, 고분자와 무기물 사이의 박리 문제 등의 해결이 필요한 부분인 항공우주산업에 응용될 수 있다. 또한 자동차산업과 식품포장용 필름(Packaging material, protective film) 그리고 내 굽힘성이나 내마모성을 필요로 하는 고분자 코팅 분야에 나노 복합체는 두각을 나타내게 될 것이다.

폴리에스테르 나노 복합체는 기존 폴리에스테르 수지의 기계적 강도, 치수 안정성, 내약품성, 보향성, 기체 차단성 등을 획기적으로 향상시킬 수 있으며, 이를 통해 기존 폴리에스테르 수지 자체로는 적용이 어려웠던 고기능성 산업용 섬유에 널리 적용될 수 있다. 특히 타이어코드에 적용될 경우 열적 성능에서 폴리에스테르 나노 복합체는 경쟁력 있는 우수한 제품으로 개발될 수 있을 것이다[29].

향후 나노 복합체에 대한 연구개발 동향은 고분자와 점토의 상호작용, 점토의 분산 상태, 점토 층간 삽입에 대한 기전과 사용 가능한 고분자의 종류 선정 등에 대한 연구가 주류를 이룰 것으로 생각된다.

8. 결 론

본 논문은 고분자-점토 나노 복합체를 고찰하였으며, 특히 계면공학적인 측면에서 점토 구조와 이들의 고분자로의 분산 그리고 점토의 개질에 대하여 검토하였다. 점토 갤러리에서 계면활성제 이온들을 무기 이온들로 양이온 교환하면 단분자 혹은 고분자 매트릭스와 반응할 수 있는 유기 점토를 만들뿐만 아니라 층간 공간을 확장하여 층간 접착 에너지를 증가시킨다. 점토 갤러리에서 계면활성제의 방향은 이의 화학 구조와 점토의 전하밀도에 따라 다른데, 계면활성제 사슬 길이 또는 점토의 전하밀도를 늘리면 층간 공간과 층간 부피가 더 확장된다. 또한 나노 복합체를 형성하는 점토와 고분자 사이의 서로 작용을 열역학적으로 설명하였다. 향후 고분자-점토 나노 복합체에 대한 연구개발은 고분자와 점토의 서로 작용, 점토의 분산 상태, 점토 층간 삽입에 대한 기전과 사용 가능한 고분자의 종류 선정 등에 대한 연구가 주류를 이룰 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 '차세대 신기술 개발사업'의 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Qutubuddin and X. Fu, in "Nano-Surface Chemistry (M. Rosoff ed.)", p.653-673, Marcel Dekker, Inc. (2002).
2. M. Okamoto, Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites : A Review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10(7), 1156 (2004).
3. K. G. Sharp, Inorganic/Organic Hybrid Materials, *Adv. Mater.*, 10(15), 124 (1998).
4. X. Fan, C. Xia, and R. C. Advincula, Intercalation of Polymerization Initiators into Montmorillonite Nanoparticle Platelets : Free Radical vs. Anionic Initiator Clays, *Colloid Surf. A*, 219(6), 75 (2003).
5. C. M. Koo, S. O. Kim, and I. J. Chung, Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites, *Macromolecules*, 36(8), 2758 (2003).
6. P. Maiti, P. H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa, and A. Usuki, Influence of Crystallization on Intercalation, Morphology, and Mechanical Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites, *Macromolecules*, 35(6), 2042 (2002).
7. J. Ma, J. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, and Y. W. Mai, A New Approach to Polymer/Montmorillonite Nanocomposites, *Polymer*, 44(16), 4619 (2003).
8. G. Zhang, T. Shichi, and K. Takagi, PET-Clay Hybrids with Improved Tensile Strength, *Mater. Lett.*, 57, 1858 (2003).
9. J.-J. Luo and I. M. Daniel, Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 1607 (2003).

10. T. R. Jones, The Properties and Uses of Clays which Swell in Organic Solvents, *Clay Minerals*, **18**, 399 (1983).
11. S. A. Boyd, J.-L. Lee, and M. M. Mortland, Attenuating Organic Contaminant Mobility by Soil Modification, *Nature*, **333**, 345 (1988).
12. R. Bongiovanni, M. Chiarle, and J. Pelizzetti, Adsorption of Organic Molecules onto Montmorillonite : Cationic, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **14**, 255 (1993).
13. S. Xu and S. A. Boyd, Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates, *Langmuir*, **11**, 2508 (1995).
14. S. Xu and S. A. Boyd, Homostructured Mixed Organic and Inorganic Cation Exchanged Tapered Compositions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**, 1382 (1994).
15. J. Pan, G. Yang, B. Han, and H. Yan, Studies on Interaction of Dodecyltrimethylammonium Bromide with Na- and Al-Montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 276 (1997).
16. G. Chen, B. Han, and H. Yan, Interaction of Cationic Surfactants with Iron and Sodium Montmorillonite Suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, **201**, 158 (1998).
17. P. Somasundaran and D. W. Fuerstenau, in "Adsorption Form Aqueous Solution, *Adv. Chem. Ser.*, No. 79, ACS, Washington DC (1968).
18. J. M. Cases and F. Villieras, Thermodynamic Model of Ionic and Nonionic Surfactants Adsorption-Abstraction on Heterogeneous Surfaces, *Langmuir*, **8**, 1251 (1992).
19. D. Bitting and J. H. Harwell, Effects of Counterions on Surfactant Surface Aggregates at the Alumina/Aqueous Solution Interface, *Langmuir*, **3**, 500 (1987).
20. M. R. Bohmer and L. K. Koopal, Study of the Adsorption of Cationic Surfactants on Aqueous Laponite Clay Suspensions and Laponite Clay Modified Electrodes, *Langmuir*, **8**, 1908 (1992).
21. M. R. Bohmer and L. K. Koopal, Adsorption of Ionic Surfactants on Variable-Charge Surfaces. 1. Charge Effects and Structure of the Adsorbed Layer, *Langmuir*, **8**, 2649 (1992).
22. J. H. Lee, Y. J. Yoo, and K. Y. Choi, Polymer Nanocomposite, *News & Inform. Chem. Eng.*, **21**(3), 376 (2003).
23. C. Tanford, Theory of Micelle Formation in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469 (1974).
24. J. H. Chang, S. J. Kim, and S. S. Im, Poly(trimethylene terephthalate) Nanocomposite Fibers by in situ Intercatalation Polymerization : Thermo-Mechanical Properties and Morphology(I), *Polymer*, **45**, 5171 (2004).
25. G. Lagaly, Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds, *Solid State Ionics*, **22**, 43 (1986).
26. E. Hackett, E. Manias, and E. P. Giannelis, Molecular Dynamics Simulations of Organically Modified Layered Silicates, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7410 (1998).
27. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
28. A. C. Balazs, C. Singh, and E. Zhulina, Modeling the Interactions between Polymers and Clay Surfaces through Self-Consistent Field Theory, *Macromolecules*, **31**, 8370 (1998).
29. Y. H. Bang, S. M. Choi, M. K. Mun, J. H. Chang, Polyester Fibers for Tire Cords Based on Techniques Nano Architecture Control, *Polym. Sci. Technol.*, **16**(2), 212 (2005).