

고분자 나노복합체 제조 기술의 소개

글 _ 김용경, 안경현, 이승중 || 서울대학교 화학생물공학부
ahnnet@snu.ac.kr

1. 기술의 개요

고분자수지는 지난 수십년간 많은 산업분야에서 주요 부품소재로 이용되어 왔다. 고분자수지의 기능을 강화하고 부가가치를 높이기 위하여, 또는 산업사회의 변화에 따른 새로운 소재의 개발요구에 부응하기 위하여 많은 연구가 수행되어 왔으며, 그 핵심은 무기나노입자를 혼합하여 성능향상을 도모하고 이를 통하여 새로운 제품과 부가가치를 창출하고자 하는 것이다. 고분자 나노복합체는 고분자 매트릭스에 나노 크기(10^{-9} m)의 무기물이 분산된 나노복합체이며, 기존의 고분자 소재에 비해 내충격성, 인성 및 투명성의 손상 없이 강도와 강성도, 가스 및 액체 투과 억제능, 내마모성, 고온안정성 등이 대폭 향상된 차세대 복합소재이다. 나노 소재로서 최근 매우 큰 중량비 (500~1000)를 갖는 점토-층상구조 실리케이트(layered silicate)를 중심으로 한 고분자 나노복합체 연구가 활발히 진행되고 있다. 층상구조 실리케이트의 큰 중량비로 인해 고분자 나노복합체는 매우 큰 접촉 면적(surface area)을 가진다. 따라서 기존의 혼합 복합체에 비해 적은 양(5% 미만)의 충전으로도 비약적인 물성의 향상을 기대할 수 있다. 이 경우 기술적 이슈는 각각의 점토층을 분리하여 고분자 매트릭스에 분산시키는 방법이다. 층상구조 실리케이트와 이를 고분자 매트릭스에 분산시키는 방법에 대해서 뒤에 자세히 다루도록 하겠다.

나노기술이 고분자 소재산업에 접목되는 초기단계의 성과가 점토질을 이용한 것이라면, 이러한 개념은 다양한 무기나노입자를 활용하는 것으로 확장될 필요가 있다. 특히 탄산칼슘과 같은 무기물은 나노 수준에서 입자의 모양과 크기를 제어할 수 있어 점토질을 이용한 나노복

합체 제조의 기술적 어려움을 극복할 가능성이 있으며 이를 통하여 새로운 제품과 부가가치를 창출할 가능성이 높다고 판단된다. 이는 또한 국내 광물자원의 고부가가치화 및 친환경소재의 개발이라는 또다른 이점을 갖는바, 국내 관련 산업의 진흥 및 경제성장에 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 이에 본 고에서는 친환경 무기소재를 이용하여 고분자 나노복합체를 개발하고, 이를 부품 산업에 적용하여 산업적 활용을 도모하기 위한 최근의 노력들을 소개하고자 한다.

2. 층상구조 실리케이트를 이용한 나노복합체 제조 기술

Fig. 1은 몬모릴로나이트의 결정구조를 보이고 있다. 2개의 사면체 층이 1개의 팔면체 층을 사이에 놓고 서로 연결되어 하나의 단일층을 형성하는데, 이러한 연속된 단일층들은 반데르발스힘(van der Waals force)에 의해서

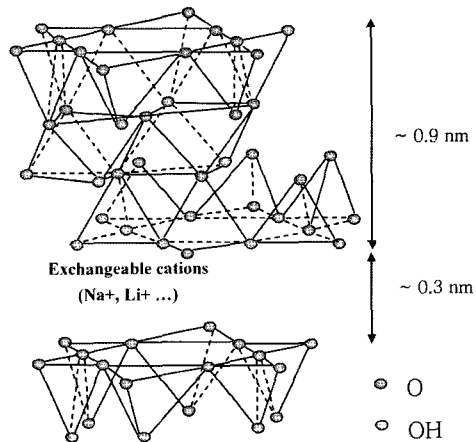


Fig. 1. Structure of layered silicates(monmorillonite).

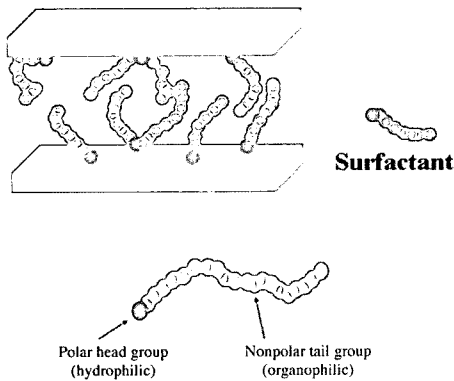


Fig. 2. Organically modified MMT.

갤러리(gallery)라고 불리는 일정한 간격을 가지고 떨어져 있게 된다. 하전수를 서로 맞추기 위해서는 팔면체 층에 각각의 Si_4O_{10} 단위당 6개의 양하전이 필요한데, 이 6개의 양하전은 2개의 3가로 된 양이온이나, 또는 3개의 2가로 된 양이온으로부터 얻을 수 있다. 팔면체 층에서는 대부분 3가의 양이온 (Al^{3+} , Fe^{3+})이 2가의 양이온(Mg^{2+} , Fe^{2+})으로 치환되나, 때때로 2가의 양이온이 1가의 양이온으로 치환되기도 한다. 사면체 층에서는 Si^{4+} 가 Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 로 치환되고, 이로 인해 과잉의 음전하가 생기게 된다. 이렇게 생긴 과잉의 음전하는 층 사이의 공간에 있는 1가 또는 2가의 교환 가능한 양이온, 즉 층간 양이온에 의해 상쇄된다. 이러한 층간의 양이온은 암모늄이온 염과 이온교환이 가능하며 알킬암모늄 양이온과의 이온교환 반응을 통하여 실리케이트 표면을 친유성(organophilic)으로 바꾸어 고분자와의 친화성을 향상시킨다.

Fig. 2는 교환 가능한 양이온(exchangeable counterbalance cation)을 다른 유기 치환체(surfactant)로 이온교환을 시킨 모식도이다. 실리케이트 표면은 음전하 성질을 띠므로, 알킬암모늄 이온에서 양전하를 띠는 머리부분은 실리케이트층 표면에 위치하고 지방족 특성을 띤 꼬리부분은 실리케이트 표면으로부터 멀리 떨어져 있게 된다.

이러한 나노입자를 고분자와 혼합하여 고분자 나노복합체를 제조하는 방법으로는 일반적으로 모노머에 점토를 섞어 중합하는 방법(*in-situ* polymerization)과 용액 혼합법(solution mixing)이 사용되고 있으나 이 두 가지 방법

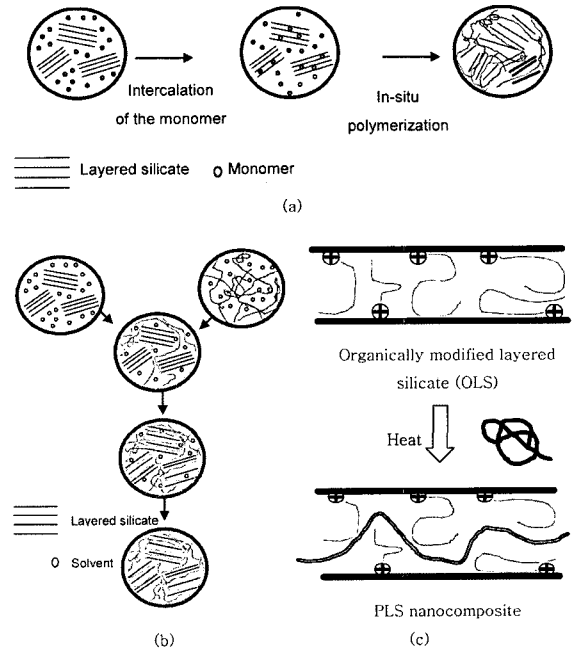


Fig. 3. Preparation methods of polymer/layered silicate nanocomposites: (a) In-situ polymerization, (b) Intercalation of the polymer from a solution, (c) Direct intercalation of the molten polymer.⁷⁾

은 모노머와 상용성이 있는 고분자-점토 용매의 조합이 매우 드물기 때문에 사용에 제약이 따르는 단점을 가지고 있다. 더욱이 후자의 경우에 사용되는 용매는 친환경적인 기술을 요하는 현대 과학기술에서 치명적인 제약을 가지고 있다. 따라서 기존의 고분자 제조공정에의 적용이 용이하고 친환경적인 고분자 용융 층간삽입 혼련법(polymer melt intercalation compounding)을 사용한 고분자 나노복합체의 제조가 선호되고 있다. Fig. 3은 대표적인 고분자 나노복합체의 제조 방법들을 보여주고 있다. 고분자 용융 층간 삽입 혼련법은 기존의 공정을 그대로 사용할 수 있고 연속공정이 가능하다는 장점이 있는 반면 극도의 물성향상을 야기하는 구조로 알려진 점토의 박리구조(exfoliated structure)를 얻기에는 많은 제약이 있다. 이런 제약을 해결하기 위해서 실리케이트 층 내부에 존재하는 교환 가능한 이온들을 고분자와 유사한 유기 치환체로 치환하여 사용한다. 또한, 폴리프로필렌과 같이 극성 분자를 갖지 않는 고분자의 경우, 매트릭스 고분자의 화학적 특성을 고려하여 상용화제(compatibilizer)를 사

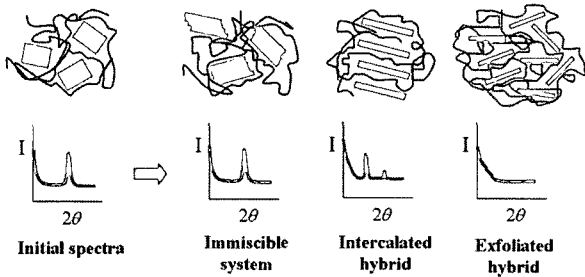


Fig. 4. The structure of layered silicates in the polymer matrix (above) and their X-ray diffraction patterns with each case(below).

용해야 한다. 이 경우 매트릭스가 제한 될 뿐만 아니라 상분리에 의한 계면의 생성은 충격강도 등 중요한 물성을 떨어뜨리는 치명적인 요인이 될 수 있다.

Fig. 4는 고분자에 실리케이트를 첨가하여 고분자 용융 층간삽입 혼련법(polymer melt intercalation compounding)을 사용했을 때 얻어지는 구조에 대한 모식도이다. 고분자와 실리케이트가 친화성이 없을 경우에는 다층구조의 실리케이트가 초기 구조와 비교 시 변화가 없음을 보여주고 있으며, 두 물질간 친화성이 어느 정도 있어서 층간 삽입(intercation)이 일어날 경우 X-ray 회절 특징을 살펴보면 피크가 낮은 각도 영역으로 전이된 것을 확인 할 수 있다. 이는 고분자가 실리케이트 속으로 삽입이 되었다는 증거(층간 거리가 증가함)이지만, 여전히 실리케이트 층의 구조는 가지고 있다는 것을 의미한다. 마지막으로, 박리구조(exfoliation)의 경우에는 고분자와 실리케이트간의 친화성이 큰 경우에 일어나는 현상이며, 각 실리케이트 층들이 고분자의 삽입에 의해서 크게 분리가 되고 고분자 상에서 무질서 하게 분산이 되어 있으므로 X-ray 회절 결과 실리케이트 고유의 피크가 사라지는 것을 알 수 있다.

고분자 매트릭스에 층상 실리케이트가 박리구조(exfoliated structure)를 가지게 된다면 치수안정성, 열적 안정성, 내마모성, 기계적 물성 등이 기존의 충전제와 비교했을 경우 극소량의 첨가로도 효과를 극대화 시킬 수 있기 때문에 이런 구조를 가지는 나노 복합체를 제조하는 것이 최근의 나노 복합체 제조 과정에서 가장 중요한 과정이라고 할 수 있다.

3. 기술개발의 필요성

3.1 기술적 측면

이러한 기술은 매우 다양한 산업군에 적용될 수 있겠으나, 단일 산업으로서 가장 중요한 비중을 차지하는 자동차 산업의 예를 들어보자. 자동차 소재의 고기능 플라스틱으로의 대체는 경제적, 환경적 요인을 고려할 때 자동차 업계가 반드시 해결해야 할 과제이다. 최근의 나노 기술의 발전으로 인하여 자동차 소재의 경량화, 고기능화는 플라스틱 소재를 이용한 나노복합체의 개발에 그 초점이 맞추어져 있으며, 선진 자동차 업체에서도 이에 대한 연구 및 개발에 경쟁적으로 매진하고 있는 실정이다. 더욱이 최근 영국에서 개발된 수륙양용 자동차의 경우를 생각해 보면 기존 자동차 부품의 고기능 경량 고분자로의 대체 없이는 생존할 수 없는 자동차 산업의 현실을 보여주는 극명한 예라고 할 수 있다. 자동차 산업은 기능성 중심의 재료 집약적인 산업인 동시에 다양한 소비자의 요구 또한 만족시켜야 하는 서비스 사업이기도 하다. 튼튼한 자동차이어야 하는 동시에 예쁘고 멋진 자동차이어야 한다. 이를 위해 지금까지 많은 금속 부품들이 플라스틱으로 대체되어왔으며 강도와 내열성 등의 한계를 극복하기 위해 구조 플라스틱(structural plastics), 경량화용 금속 합금, 유리섬유 고분자 복합재료 등이 사용되어왔다. 그러나 복합재료는 많은 양의 무기 충전제(30~50%)를 사용하여야 하기 때문에 무게가 무거워지고 비용의 문제를 야기할 뿐만 아니라 착색이 용이하지 않고 표면성질이 좋지 않은 치명적인 단점을 가지고 있다. 구조 플라스틱의 경우 표면 처리를 위한 후성형 공정이 필요하여 공정 시간이 길어지고 상당한 비용의 증가를 예상해야 한다. 경량화용 금속이나 합금의 경우 또한 가공 공정의 어려움과 비용의 증가를 예상해야 한다. 따라서 이러한 재료들을 나노복합체로 대체할 경우, 후처리 공정이 불필요하기 때문에 제조 시간을 단축할 수 있으며, 첨가제의 사용을 줄일 수 있어 환경친화적이며, 리사이클링에 유리하게 되는 긍정적인 측면, 에너지 측면, 그리고 물성적인 측면에서 매우 높은 잠재성을 가지고 있어 상당한 경제적 이득을 예상할 수 있다. PP

(Polypropylene)의 경우를 예로 들면 PP 매트릭스에 점토를 잘 분산시키기 위해서는 점토와 PP의 상용성을 높이기 위한 상용화제로서 고가인 말레인산 개질 폴리프로필렌을 사용해야 한다. 이는 비용 상승의 문제와 매트릭스와 상용화제 간의 상분리를 야기할 수 있으며 이는 충격강도 등의 물성에 직접적인 결점을 주게 된다. 또한 이런 화학적인 방법에 의한 고분자 나노복합체의 제조는 매트릭스의 화학적인 특성에 의해 많은 제약을 받게 된다. 이를 극복하기 위하여 전기장의 부여 등 다양한 노력이 필요하다. 한편 PP 수지의 고부가가치화를 위해서는 점토질 외에도 입자구조가 제어된 다양한 나노입자들이 적용될 수 있다. 여기에는 탄산칼슘 및 다양한 환경친화적인 세라믹 재료들이 적용될 수 있을 것이나, 아직까지 이에 대한 연구는 극히 미진한 실정이다. 나노기술이 산업화되기 위해서는 아직도 넘어야 할 기술적 장벽들이 많이 있으며, 최근 이를 위한 다양한 기술적 노력들이 시도되고 있다.

3.2 경제적 측면

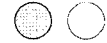
수많은 자동차 재료 가운데에서, 수지가 차지하는 비율이 해마다 높아지고 있다. Recycle성의 장점이나 연비 향상을 목적으로 한 경량화 요구가 배경에 있지만, 성형성이나 디자인성의 장점 등 수지를 채용하는 것에 의한 코스트다운 효과도 크다. 폴리프로필렌(Polypropylene)이나 염화비닐(Poly vinyl), 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 우레탄(Urethane), ABS 같은 범용수지로부터, 나일론(Poly amide), 폴리부틸렌테레프탈레이트(Poly butylene terephthalate), 폴리아세탈(Poly acetal) 등의 엔지니어링 플라스틱까지 다채롭다. 1대당의 수지 사용량은 100 kg 전후에까지 달하고 있고, 내장재로부터 범퍼등의 외장재, 엔진 회전의 각종 부품에까지 사용 범위는 확대되고 있다. 특히 최근에는 PP 및 나일론수지의 채용 확대와 PE의 연료 탱크에의 전개 등에 주목이 모이고 있다. 자동차에는 1대 당 2만~3만점이라고도 하는 수많은 부품이 사용되고 있다. 소재는 철이나 알루미늄, 유리, 고무, 수지 등 다양하지만, 이 중 수지 부품의 비율은 차체 중량의 대략 10% 정도로 되어 100 kg 전후의 사용량이 된다고 한다.

그 가운데서도 PP의 사용량이 가장 많다. 컴파운드 기술의 고도화를 배경으로 범퍼나 계기판(Instrument Panel) 등의 대형 부품으로부터 내장재에 이르는 폭넓은 분야에서 이 수년, 급속히 채용이 확대되고 있다. 경량화도 그러한 일이지만, 자동차 각사가 진행하고 있는 Recycle 대응에서의 PP의 평가가 높아지고 있기 때문이다. 최근의 신형차나 풀 모델 체인지차에서는 Recycle성이 뛰어난 PP로 통일한다고 하는 환경친화 자동차의 개발 경향이 두드러진다. 닛산은 PP의 채용 확대를 통하여 90%의 Recycle 가능률을 달성했다고 하고 있으며, 도요타는 PP 메이커와 공동으로 개발한 신소재를 범퍼 소재로서 실용화했다. PP는 자동차 소재의 표준 재료가 되고 있고, 자동차 리사이클법의 시행을 앞두고, 트럼류나 계기판, 필러 등 내장재까지를 포함한 통합 재료로 크게 진화하고 있다. PP의 채용은 Recycle성과 동시에, 경량화에 따르는 연비의 향상, 나아가서는 탄산가스의 배출 억제에도 기여할 수 있다는 인식이다. 이러한 시장 환경의 진화로 예상되는 PP 사용량은 2010년까지 자동차 총중량의 20% 이상으로 확대될 것으로 예상되며, 여기에 사용될 무기소재의 사용량도 폭발적으로 증가될 것으로 예상된다. 본 과제에서 목표로 삼고 있는 무기소재가 충전된 PP의 사용량은 2010년 기준 국내 H사의 경우에만 90만톤을 넘게 되고 세계적으로는 약 12억 달러 정도가 될 것으로 예상된다.

4. 관련 기술의 국내·외 현황

4.1 국내의 경우

무기물을 사용한 나노복합체의 개발은 최근의 많은 연구에도 불구하고 아직 국내에서는 상업화에 성공하지 못하고 있다. 기술적인 면에서는 나노입자의 구조제어 및 입자 분산에 어려움이 많기 때문이다. 또한 대부분의 연구가 입자의 화학적 개질에만 초점이 맞추어져 있고, 새로운 무기재료의 적용이나 가공공정에 대한 연구는 매우 미진한 실정이다. 최근 전자정보산업의 발달과 함께 코팅제를 비롯한 접착제, 잉크, 페이스트 등의 정밀화학소재는 점차로 특수기능화, 고성능화 하는 추세로 발전하



고 있으며, 정밀화학제품 제조업체들에서는 나노입자 분산기술을 이용한 기존 제품의 한계 물성의 극복 및 신규 제품의 개발을 위하여 노력하고 있다. 대표적인 투명전도성 코팅제인 ITO, ATO 등의 경우 기재에의 도포가 가능하도록 나노입자의 응집체들을 premixing과 분산과정을 거쳐 아주 작게는 50 nm-100 nm, 조금 크게는 200-300 nm 정도의 입자를 포함하는 안정한 분산액을 제조하는 시도를 하고 있다. TFT-LCD의 컬러구현은 컬러필터레지스트라는 부품이 필수적인데 이를 구성하는 것이 red, green, blue pigment를 나노크기로 분산하여 만든 액상 안료분산체가 핵심재료이며, 나노크기의 균일한 입도분포와 휘도 및 열안정성 등 패턴 안정성을 나타내도록 하는 것이 주요기술이다. 광촉매기능 TiO₂ 나노입자를 환경정화물질로 사용하기 위한 정밀화학제품제조가 시도되고 있으며, 또한, 항균, 탈취기능 및 도전성 기능성을 갖는 나노 실버입자를 분산시킨 정밀화학제품도 최근 상품화되어 판매되고 있다. 판상의 나노 점토광물입자를 고분자수지내에 박리 분산시킨 나노복합체 코팅재료는 우수한 기체차단성을 비롯하여 내열성, 기계적강도, 내구성, 난연성 등의 물성발현이 가능하여 스포츠용품, 전자재료용 특수 필름, 자동차 부품 등에 적용이 시도되고 있다. 국내외의 기존 페인트업계에서는 무기나노입자와 수분산 고분자입자를 하이브리드화시킨 유무기 하이브리드계 입자의 개발을 통하여 항균성, 도전성, 내마모성, 차단성 등의 기능성을 갖는 페인트를 제조하려는 시도가 활발히 이루어지고 있는 추세이다. 실리카, 티타니아, 층상점토광물 등의 무기나노입자는 고무, 플라스틱 등에 균일 분산시키게 되면, 기존의 마이크론 크기의 충전제에 비해 소량의 첨가로도 강도, 난연성, 내열성 등에 있어 획기적인 물성의 향상을 가져올 수 있어 국내외에서 이들의 상업화시도가 활발히 이루어지고 있는 기술이다.

4.2 국외의 경우

일본 토요타 자동차에서는 최초로 나일론6을 이용한 나노복합체를 이용하여 time-belt에 적용한 바 있으며, 미쓰비시 자동차에서도 나일론 6을 이용하여 engine

cover에 적용하였으나, 경제성 면에서 문제가 있어 현재 적용하고 있지 않다. 하지만 기체 차단 특성이 우수한 특성을 이용하여 연료라인 및 연료시스템에 나일론12를 이용한 제품이 적용되고 있다. 미국 GM에서는 폴리프로필렌을 이용한 나노복합체를 van의 step-assist에 적용하였 다(2002년). 이는 범용 수지를 이용하여 외장재에 적용한 첫 사례로서 GM과 폴리프로필렌 생산업체, clay생산업체의 공동 연구에 의한 성과로 알려져 있다. Dow Chemical에서는 NIST와 함께 ATP(Advanced technology program)를 통하여 새로운 자동차용 소재를 개발 중인 것으로 알려져 있다. 2004년에 GM에서 차체 몰딩을 나노 복합체를 사용한 모델을 출시한 바 있는데 이 자동차는 나노 복합체를 사용하여 차체 무게의 7%를 감소시켰으며 표면 특성도 크게 증가시킨 제품으로 평가 받고 있다.

나노입자 중 층상실리케이트 점토광물을 고분자수지에 나노 크기로 박리 분산시킨 나노복합체 코팅제는 난연성, 기계적 물성을 향상시키고 가스 투과성을 대폭 저하시킬 수 있는 특성이 있어 이들을 상업화시키기 위한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 스포츠용품을 생산하는 Wilson사에서는 점토를 나노 크기로 분산시켜 가스 투과율을 저하시킨 나노복합체 코팅제를 테니스볼에 적용하여 테니스볼의 탄성과 사용수명을 증가시켰으며, Honeywell사에서는 나일론-6을 모재로 한 나노복합체 코팅제를 개발하여 내구성을 필요로 하는 식품의 포장용지, 사무용지 등에 적용하였다. 도료회사인 PPG에서는 나노 크기의 무기입자를 분산시킴으로써 뛰어난 내스크래치성, 내칩핑성, 내산성 등을 갖는 자동차외장용 도료를 제조할 수 있음을 보고한 바 있다. 이외에도, 일본에서는 식물성 오일에 나노입자를 하이브리드화시킨 환경친화형 생분해성 유무기 하이브리드 코팅제의 공학적인 활용 가능성에 관해 연구하고 있으며, 링거액 백 등으로 사용되는 PVC에서 가소제의 침출을 억제하기 위한 차단코팅제로써도 나노입자를 분산시킨 유무기 하이브리드 코팅제가 적용될 수 있음이 보고되고 있다. 또한, 무기나노입자의 유기물질에의 친화성을 제어하고 분산성을 향상시키기 위해서는 무기나노입자의 표면을 개질하여야 하

는데, 이러한 방법으로써 종래의 유기실란처리법 외에도 나노입자의 표면에 특정 고분자를 중합시키는 방법, 자기조립법을 이용하여 특정 유기물질이 나노입자 표면에 단분자층으로 흡착하도록 하는 방법 등에 관한 연구가 호주의 Caruso 교수 연구팀을 비롯한 많은 선도적인 연구그룹에 의해 수행되고 있다. 최근에는 수 마이크로 또는 수십 나노 크기의 고분자입자로 구성되는 콜로이드를 이용하여 고분자입자의 표면에 무기물생성에 필요한 전구체를 흡착시킨 후 졸-겔법 또는 산화환원법을 이용하여 무기나노입자를 생성시킨 형태의 유무기 하이브리드 입자에 관한 연구가 보고되고 있다. 다양한 무기나노입자와 고분자입자를 조합시킨 유무기하이브리드 입자는 코팅, 촉매, 광학재료, 자성재료, 의약품 재료, 센서 등에 이르기까지 응용가능성이 매우 넓어 향후 실용화를 위한 연구가 이루어져야 하는 분야이다.

5. 현존 기술의 문제점 및 해결방안

점토질 나노복합체의 경우 나노구조 제어에 어려움이 있으며, 특히 층간간격을 일정 수준이상으로 늘리는 것은 대부분 화학적 방법에 의존하고 있다. 하지만 화학적 방법들은 PP와 같은 비극성고분자의 경우 고가의 상용화제를 사용하여야 하기 때문에 상업적인 관점에서 충분히 매력적이지 못한 실정이다. 이를 극복하기 위해서는 점토질이 아닌 새로운 무기나노소재의 적용이 고려되어야 하지만, 아직 이에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. 이에 대한 대안으로 다양한 나노구조를 갖는 무기입자계들을 사용하고 이를 표면처리하여 매트릭스와 입자간의 상호작용을 제어하여 새로운 기능을 구현할 필요가 있다. 다양한 형태의 나노입자 구현이 용이한 탄산칼슘의 경우 현재 고품질 석회석의 고갈로 인한 고품위 중질 탄산칼슘의 제조가 어려우며, 결정질 석회석을 기계적으로 분쇄·분급하는 건식 생산방식을 채택하여 페인트 및 플라스틱 충전제만으로 사용되고 있으며, 대부분 저급품을 생산하고 있는 실정이다. 중질탄산칼슘의 정밀분급기술, 과립화 및 제품 규격화 기술의 확보가 어려우며 현재 석회석을 이용한 침강성 탄산칼슘 제조에 필요한 다형제어

와 입도 균일성 제어에 대한 연구는 일부 연구소와 학계에서 추진되고 있으나 산업화에는 직접적인 적용을 하지 못하고 있는 실정이다. 또한 나노 입자 크기의 침강성 탄산칼슘의 생산 및 적용 기술 및 유/무기 복합소재의 활용에 대한 기술을 확보하기 어려운 실정이다.

무기 나노입자에 대한 연구가 국내에서도 최근 많이 수행되어 왔으나, 대부분 소재의 합성과 화학적 접근법에 의존하여, 많은 학술적인 성과에도 불구하고 실용화 및 산업화의 관점에서는 큰 진전이 없는 실정이다. 실용화를 위해서는 소재의 화학적 접근 외에도 입자 분산과 유동제어기술이 함께 확보되어야 하며, 실용화를 위한 본 과제의 핵심도 결국 무기 나노입자를 고분자 매트릭스에 어떻게 분산시키고, 이들 입자의 표면을 고분자와 최상의 상호작용을 할 수 있도록 개질할 수 있는 가에 달려있다. 또한 관련 기술과 특허는 대부분 선진국에 의하여 독점되고 있는 실정으로 이를 극복할 수 있는 우리 고유의 기술을 개발하는 것이 매우 중요하다. 이미 미국, 일본 등에서는 무기 나노소재를 이용한 상업적 제품이 시험적으로 출시되고 있는 실정으로, 독점적인 기술특허의 장벽을 넘어서기 위한 고유기술 개발이 필요한 실정이다. 이를 극복하기 위한 다양한 노력이 시도되어야 하겠으며, 한 예로 전기장을 이용하여 고분자 나노복합체를 제조하는 새로운 접근방법을 간단히 소개하기로 한다.

6. 전기장을 이용한 고분자 나노복합체의 미세구조 제어

층상구조의 실리케이트를 사용하여 고분자 나노복합체를 제조하는데 있어서 그 특성을 극대화 시키는 방법으로 기존의 가공공정에서 전기장을 사용하여 점토층의 분산정도와 구조를 전기장의 세기와 주파수, 시간을 변화시킴으로써 조절할 수 있는 새로운 개념의 고분자 나노복합체 제조 기술을 소개하고자 한다. 직류 전기장을 부여할 경우 분산된 점토층을 일정 방향으로 배향시킬 수 있기 때문에 특정 물성이 필요한 경우 예를 들면 일정 방향으로의 강한 연신강도가 필요한 경우 특화된 성질을



갖는 복합체의 제조가 가능하다. 또한 부가적인 상용화제가 필요 없기 때문에 일반적으로 계면 생성으로 인해 복합소재가 갖는 낮은 충격강도의 단점을 최소화 할 수 있다. 전기장에 의한 물리적인 공정이기 때문에 특정 고분자 매트릭스의 화학적 특성과 무관하게 광범위한 고분자를 고분자 나노 복합체의 매트릭스로 사용할 수 있으므로 현대 산업에서 이용할 수 있는 적합한 대체 재료 제조법이라고 할 수 있다. 유기 치환된 실리케이트는 정전기적, 구조적 특징을 가지고 있기 때문에 전기장을 이용한 나노복합체를 만드는데 수월하게 사용할 수 있다. 유기 치환된 점토에 전기장을 가할 경우 실리케이트 층에 쌍극자가 형성되는데, 이는 정전기적 전의(electrostatic potential)가 실리케이트 표면에 3개에서 8개의 산소 원자에 걸쳐서 퍼져 있음으로 인해 알킬 암모늄 이온이 실리케이트 표면에서 움직일 수 있기 때문이다. 따라서 직류전압을 가할 경우 일정 방향으로의 쌍극자 생성을 야기시키며, 교류전압을 가할 경우에는 일정한 전위와 주파수를 가지고 이온들이 앞뒤로 움직임으로 인해 연속적으로 쌍극자의 방향이 바뀌면서 분극화 현상이 유발된다. 전압을 가하기 위해서 High voltage amplifier를 사용하였고 signal을 생성하기 위해서 Function generator를 사용하였다. 또한, 생성된 signal을 확인하기 위해서 Digital oscilloscope를 활용하였다. 인텐시브믹서에서 제조된 PP/점토 복합체를 레오미터에서 전기장을 가하여 미세구조 변화에 따른 유변물성을 측정하였다. Fig. 5를 참조하여 보면, 레오미터하에서 시간에 따라 물성을 관찰해보면 전기장을 가하기전 일정한 물성값을 보이게 되나 전기장(AC 1KV/mm 60Hz)을 가하는 순간 유변물성이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이 경우 저장계수(G' , storage

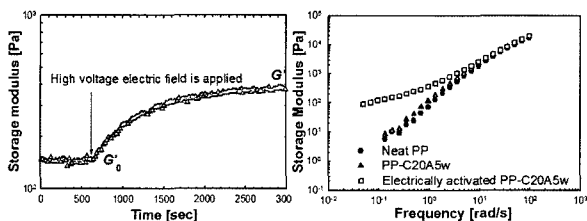


Fig. 5. Time sweep result of PP/clay composites & Frequency sweep results.

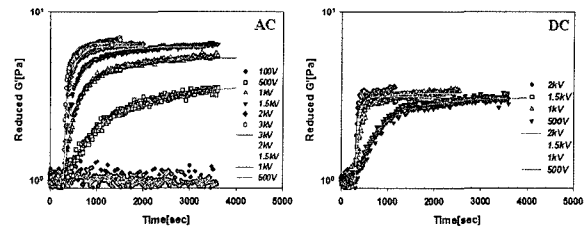


Fig. 6. Growth storage modulus with increasing electric filed intensity, AC and DC filed.

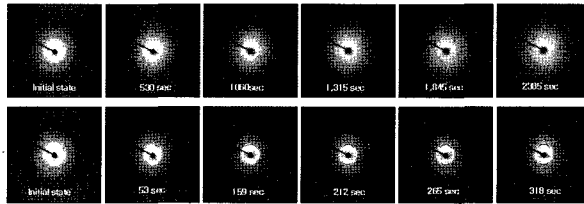


Fig. 7. AC filed 60Hz(above) and DC 60Hz(below) time evolution of In-situ 2D-WAXS.

modulus)를 관찰 하게 되는데 이는 충전제에 의한 물성의 보강효과(reinforcement effect)가 G' 에서 가장 두드러지기 때문이다.

또한, 전기장의 종류와 세기를 조절함으로써 충전층의 배열과 박리구조의 정도를 변화시킬 수 있으며 궁극적으로 최종 제품이 갖는 물성을 생산자가 설계하고 예측할 수 있다. Fig. 6은 교류와 직류 전기장의 세기에 따른 유변물성의 거동을 보여준다. 두 경우 모두 전기장의 세기가 증가함에 따라서 G' 의 증가가 증대되는 것을 보여준다. 전기장의 세기가 커짐에 따라서 유도되는 쌍극자와 분극화 현상이 가속화 되고 결과적으로 미세구조에 민감하게 발현되는 유변물성이 이를 대변한다고 볼 수 있다.

Fig. 7은 포항 가속기를 이용하여 2D-WAXS 실험을 통해 전기장 효과를 관찰한 결과이다. 초기 단계에서 매트릭스 고분자 내에 점토층이 무작위적으로 분산되어 있음을 나타내는 등방성의 링 패턴을 나타내고 있으며, 이는 전기장의 종류와 가해진 시간에 따라서 다른 형태의 링 패턴으로 변하는 것을 보여주고 있다. 교류의 경우 점차 패턴의 등방성 링 패턴은 점차 패턴의 가운데로 이동하게 되며 그 세기가 점차 감소하게 된다. 이러한 변화는 교류전압에 의해 PP/점토 복합체가 박리구조(exfoliat-

ed structure)를 갖는 나노 복합체구조를 형성하는 경향으로 볼 수 있다. 반면 직류전압을 가하게 되면, 등방성의 링 패턴은 수직방향으로 세기가 점차 강해지며 수평방향으로는 패턴의 세기가 감소함을 알 수 있는데, 이 경우 전기장이 점토층을 전기장과 수평방향으로 배열 시키는 효과를 확인 할 수 있다.

7. 나노복합체 제조기술의 활용 영역

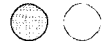
점토질 과 비점토질 무기나노입자를 이용하여 확보되는 나노복합체 분자설계기술은 지속적으로 다양한 부품소재에 확대 적용할 수 있으며, 그 대상은 다음과 같으며 잠재적으로 무한한 가능성을 가지고 있다.

- 자동차 부품 소재 개발: 타이어용 고무소재, 범퍼재료, 엔진탱크 등
- 항공기 엔진 및 내부소재개발
- 전기전자: EMC 및 디스플레이 부품소재 개발
- 코팅: 하드코팅, 도전성코팅 및 응용부품소재 개발
- 기타 전자기 차폐용코팅, 수술용 접착제, 방음, 내충격소재, 증점제, 스페이서 등 부품소재 개발

아울러 21세기에는 환경문제 및 에너지문제가 인간사회에 크게 대두될 것으로 예상되는 바, 나노복합체는 이러한 문제들을 해결할 수 있는 소재로서 충분한 특성을 발휘하므로 모든 산업분야에서 크게 각광받을 것으로 기대된다. 특히 국내의 경우 화학 및 자원산업은 어느 정도 성숙되어 새로운 성장동력이 필요하고, 기술적인 뒷받침이 된다면, 이를 산업화할 충분한 여력을 보유하고 있다. 나노복합체 제조기술의 개발은 이처럼 국내 산업의 지속적 성장을 위한 토대가 될 것으로 기대되며, 이의 보급을 위한 사회적 환경은 비교적 성숙되어 있는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Krishnamoorti, R., R.A. Vaia and E.P. Giannelis, "Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites," *Chem. Mater.* 1996, 8, 1728.
2. D.H. Kim, J.U. Park, K.H. Ahn and S.J. Lee, "Electrically activated polypropylene/clay nanocomposites," *Macromol. Rapid Commun.* 2003, 24, 388.
3. Koerner, H., D. Jacobs, D.W. Tomlin, J.D. Busbee and R.D. Vaia, "Tuning Polymer Nanocomposite Morphology: ACElectric Filed Manipulation (Clay) Suspensions," *Adv. Mater.* 2004, 16, 297.
4. Krishnamoorti, R. and K. Yurekli, "Rheology of polymer layered silicate nanocomposites," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2001, 6, 464.
5. Wang, M.S. and T.J. Pinnavaia, "Clay-Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin" *Chem. Mater.* 1994, 6, 468.
6. Lan, T. and T.J. Pinnavaia, "Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites," *Chem. Mater.* 1994, 6, 2216.
7. J.M. Garces, D.J. Moll, J. Bicerano, R.F. Fibiger and D.G. McLeod, "Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications," *Adv. Mater.* 2000, 12, 23.
8. Vaia, R.A., H. Ishii and E.P.Giannelis, "Synthesis and properties of two-dimensional nanostructure by direct intercalation of polymer melts in layered silicates," *Chem. Mater.* 1993, 5, 1694.
9. Vaia, R.A., S. Vasudevan, W. Krawiec, L.G. Scanlon and E.P. Giannelis, "New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly(ethylene oxide)inmica-type silicate," *Adv. Mater.* 1995a, 7, 2628.
10. Aranda, P. and E. Ruiz-Hitzky, "Polymer-salt intercalation complexes in layer silicate," *Adv. Mater.* 1990, 2, 545.
11. Masaya Kawasumi, Naoki Hesegawa, Makoto Kato, Arimitsu Usuki, and Akane Okada, "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids", *Macro.* 1997, 30, 6333-6338
12. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T.C. Chung, "Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties," *Chem. Mater.* 2001, 13, 3516



●● 김용경



- 2005. 성균관대학교 고분자공학과 졸업
- 현재. 서울대 화학생명공학부 석사과정

●● 안경현



- 1991. 서울대학교 화학공학과 박사
- 1991.-1993. 미국 위스콘신대학교
- 1993.-1994. 일본 교토대학 화학연구소
- 1994.-2000. 제일모직(주) 화성연구소
- 2000.-2004. 서울대 응용화학부 계약부교수
- 2004.-현재. 서울대화학생명공학부 부교수

●● 이승종



- 1974. 서울대학교 화학공학과 학사
- 1982. 미국 University of Delaware 화학 공학과 박사
- 1982.-1983. 영국 University of Wales 응용 수학과
- 1999.-1992. 서울대화학공학과 학과장
- 1984.-현재. 서울대화학생명공학부 교수
- 2006.-현재. 서울대화학생명공학부 학부장

세라미스트 원고 의뢰

세라미스트 제9권에 회원 여러분의 다양한 원고 및 소식 투고를 기대하오니,
회원 여러분의 많은 참여를 부탁드립니다.