

고분자 나노복합재료의 가공조건 및 물성 최적화

남 병 옥*¹⁾ · 홍 채 환²⁾ · 황 태 원²⁾

한국기술교육대학교¹⁾ · 현대자동차²⁾

Optimization of Processing Conditions and Mechanical Properties in Polymer Nanocomposite

Byeong Uk Nam*¹⁾ · Chaehwan Hong²⁾ · Taewon Hwang²⁾

¹⁾Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology Education, Cheonan 330-708, Korea

²⁾Hyundai-Kia Motors Co. Ltd., 772-1 Jangduk-dong, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-706, Korea

(Received 27 March 2007 / Accepted 10 August 2007)

Abstract : Nanocomposites are used as a new class of polymer system and many researchers have been interested in the clay nanocomposite because of its good mechanical properties, heat resistance, flame retardancy, and barrier property. Modified layered silicates as fillers are dispersed at a nanometer-level within a polymer matrix and then new extraordinary properties are observed. In this study, polypropylene/clay nanocomposites were prepared in a twin screw extruder by the melt compounding method. In order to increase the compatibility of PP with the clay, the MAPP was used as a compatibilizer. And organic modified clays were used as a nanometric filler during the melt extrusion. Through the analysis of SAXS, WAXS, the dispersion of clay was investigated. These nanocomposites compared with a neat polypropylene/talc composite have high modulus, low toughness, and reduced shrinkage at the stable dispersion.

Key words : Nanocomposite(나노복합재료), Polypropylene(폴리프로필렌), Clay(클레이), Compatibilizer(상용화제), Twin screw extruder(이축압출기)

1. 서 론

Clay 분산 유/무기 나노 복합재 제조 기술은 실리케이트 층상 구조의 점토 광물을 나노 스케일의 시트상의 기본 단위로 박리(Exfoliation)하여 고분자수지에 분산시킴으로써 범용성 고분자의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱수준으로 까지 올리고자 하는 기술이다. 점토 광물의 기본단위인 판상 실리케이트는 강력한 반데르발스(Van der waals)인력으로 인하여 고분자 수지에 박리, 분산시키기가 매우 어려운데, 저분자량의 유기화제(Intercalant)를 실리케이트 층상구조 사이에 삽입시킨

후 고분자 수지의 침투를 용이하게 하여 줌으로써 박리, 분산시키는 기술이다.^{1,2)}

이에는 용액법, 중합법, 컴파운딩(Compounding) 법 등이 있는데, 중합법과 컴파운딩법은 각각 80년대, 90년대 기초 연구가 진행되어 현재 미국, 일본을 비롯한 서구 선진국에서는 상업화 단계까지 와있는 공업기반 기술이다. Fig. 1은 clay 분산 유/무기 나노 복합재 제조 기법을 보여주는 그림으로써 용액법은 유기화 clay를 고분자 용액에 침지시켜 용매가 clay의 층간을 침투하여 clay 시트를 분산시키고 건조 과정 중에 고분자 수지에 clay가 분산되도록 하는 방법이며, 중합법은 유기화 clay 시트 층간에 단량체를 삽입시키고 층간 중합을 거쳐 clay 시트를 분

*Corresponding author, E-mail: bunam@kut.ac.kr

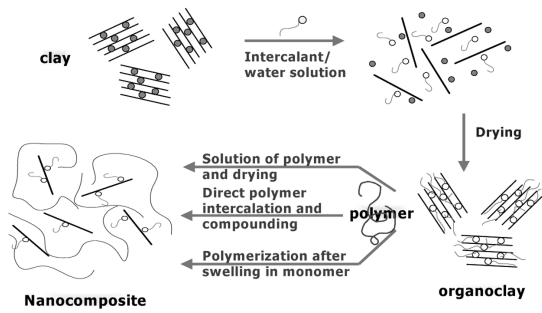


Fig. 1 Preparation of clay nanocomposites

산시키는 기술이다. 1987년 일본 Toyota 연구진들에 의해 적절한 방법으로 나일론 단량체를 실리케이트 층 사이에 삽입시키고 이를 층간 중합을 유도함으로써 층간 거리가 100 Å 가까이 증가하는 현상이 보고된 이래 이에 대한 연구가 일본, 미국 등 선진국에서 활발히 진행 중이다.^{3,4)} 그러나 중합법은 주로 양이온 중합이 가능한 경우만 이용될 수 있기 때문에 제한적이라 할 수 있다.⁵⁾

반면 컴파운딩법은 용융상태의 고분자 쇄를 clay 실리케이트층 사이에 삽입시키고 이를 기계적 혼합에 의하여 clay 시트를 분산시키는 기술이다. 1993년 코벨대 연구팀이 폴리스티렌 용융체를 직접 삽입시켜 층간 복합체를 제조하였고, 1997년 일본 Toyota Central R&D Lab Inc.에서 컴파운딩법에 의해 박리형 폴리프로필렌 나노 복합재료의 개발 성공을 발표함으로써 이에 대한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다.⁶⁻¹²⁾

이 기술들은 기존의 무기 충전제/강화제의 입자 크기(>1 μ m)를 나노 스케일까지 분산시켜 기존의 무기물 충전 복합체의 단점을 한층 보완하고자 하는 목표를 갖고 있으며, 성능, 원가 면에서 매우 유리한 방법으로 21세기의 복합재료 생산시장의 판도에 상당한 변화를 가져오게 할 수 있는 핵심기술이다. 이러한 시트상의 실리케이트를 이용한 고분자 나노 복합재료는 두 가지로 분류되는데 실리케이트 층을 완전히 분산시키는 박리형(Exfoliation) 나노 복합재료와 실리케이트 층 사이에 고분자를 삽입시키는 삽입형(Intercalation) 나노 복합재료이다. 현재 박리형 나노 복합재료에 관한 국제적인 연구개발 상황은 주로 고분자 수지의 내충격성, 인장물성 및 투명

성의 손상이 없이 강도와 강성도, 개스와 액체의 투과 억제능, 방염성, 내마모성, 고온 안정성을 한층 높은 열가소성수지, 엘라스토머(Elastomer), 코팅제, 선진복합재료의 개발을 위한 신소재 개발에 초점이 맞추어져 있다.

본 연구에서는 나노복합재료 제조방법으로 일차적으로 MAPP(Maleic anhydride grafted polypropylene)와 clay를 사용하여 마스터배치(Master Batch)를 만들고 폴리프로필렌(PP) 수지 및 엘라스토머 등과 이차 용융 블렌드를 통하여 clay가 박리 분산된 나노복합재료 제조 공정변수의 영향연구 및 최종 복합재료의 기계적 물성에 관하여 고찰하였다.

2. 나노복합재료 제조

2.1 시약 및 기기

2.1.1 복합재료 제조

Clay 분산 유/무기 나노복합재료를 만드는 것은 Fig. 2에서와 같이 L/D가 40 이상인 이축압출기(Twin screw extruder)를 사용하였고 Fig. 3에서와 같이 MAPP를 이용한 가공 프로세싱 기법을 사용하였다. 한편 MAPP를 압출공정에서 반응시켜 나노복합재료를 제조하고자 했던 반응압출법은 현재 안정된 분산성을 얻기가 매우 어려워 거의 사용하지 않고 세계적으로 상용화제인 MAPP를 이용한 나노복합재료 제조법이 중요한 연구개발 추세이다. Fig. 3에서와 같이 MAPP를 이용한 압출 공정을 보게되면 먼저 MAPP와 clay를 혼합하여서 M/B(Master Batch)를 만들고 나서 이것을 PP 및 기타 수지들과 2차 혼합을 통하여 박리된 나노복합재료를 얻는 공정이다.

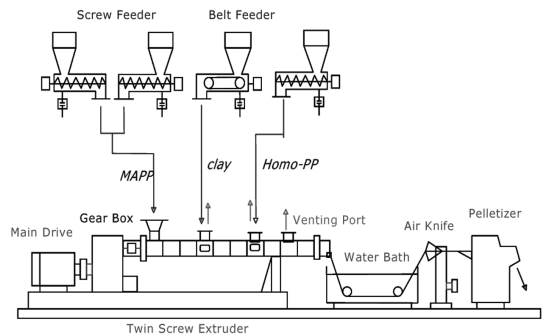


Fig. 2 Twin screw extruder(W&P, 25Ø)

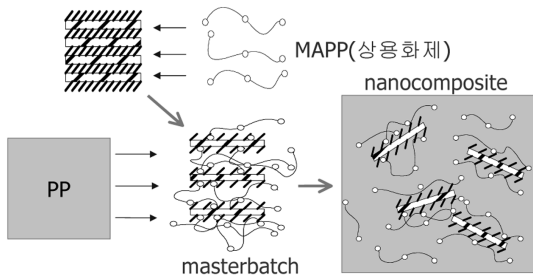


Fig. 3 Polypropylene nanocomposites process using MAPP

Table 1 Master batch formulations for selecting MAPP

	PH-200	Epolene-43	Cloisite 20A	Polybond 3002	Polybond 3200
MB-06	70	-	30	-	-
MB-07	-	70	30	-	-
MB-08	-	52.5	30	17.5	-
MB-09	-	35	30	35	-
MB-10	-	17.5	30	52.5	-
MB-11	-	-	30	-	70

조하였다. 이는 문헌에 근거하여 가정 안정된 나노 분산 모폴로지를 갖는 조성과 경제성을 고려한 것이다.^{7,9)} 여기서 MB-08에서 MB-10까지의 조성은 Epolene-43의 용융점도가 매우 작기 때문에 이를 보완하기 위하여 상대적으로 분자량이 큰 Polybond 3002로 일정 부분 블렌드하여 가공성을 개선하였다.

2.1.3 Processing Condition 선정

1) 체류시간(RPM)

나노복합재의 M/B를 만들 때 체류시간에 대한 영향을 알아 보고자 이축 압출기 상에서 다른 조건은 고정시키고 스크류의 RPM만 조정하여 나노 분산 모폴로지 변화를 X-ray로 조사하였다. 이 실험에서는 MB-06을 만들 때 체류시간을 300 RPM(65sec), 200 RPM(75sec), 100 RPM(95sec)으로 향상시켜가면서 체류시간에 영향을 받는 지에 관해서 실험하였다. 각각을 MB06-01, MB06-02, MB06-03이라 명하여 실험하였다.

2) 스크류 조합(screw configuration)

M/B 제조시 원료인 MAPP, clay, PP의 투입방법에 따라 혼합이 제한되어짐에 따라 이축 압출기 장비의 스크류 조합이 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 하였다. 원료를 넣는 곳에 따라서 혼합 부분이 달라지게 됨으로 스크류 조합도 또한 달라지게 된다. 그래서 이 실험에서는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 이축 압출기 상에서 3군데 원재료 투입이 가능한 스크류 조합 SC-2와 2군데 원재료 투입만 가능하게 하여 혼합구역(Kneading zone)이 강화된 스크류 조합인 SC-1과 같이 두 가지를 사용하였다.

이 실험에서는 SC-2와 혼합구역이 강화된 SC-1을 사용하여 clay 분산성 비교 평가를 위하여 다른 조건을 동일하게 하고 MAPP와 clay를 60 : 40의 중

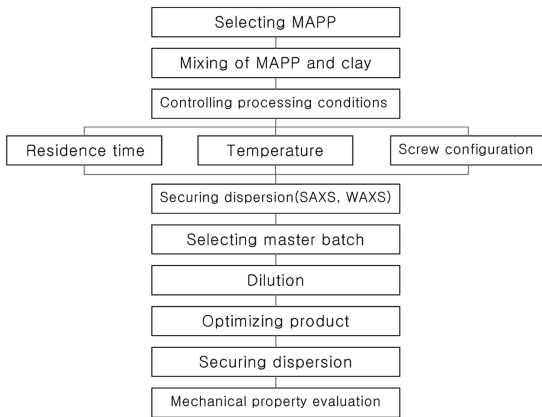


Fig. 4 Flow chart for the experimental procedure

MAPP를 이용한 압출장치로는 W&P사 Twin screw extruder (25Ø)를 사용했다. MAPP는 4개 회사의 제품을 사용 하였는데 PH-200 (MA=2.6%, Mw=49,600, 호남석유화학)과 Epolene-43 (MA=4.2%, Mw=18,700, Eastman-kodak) 그리고 Crompton사의 Polybond 3002 (MA=0.2%, MI=7.0 at 230°C/2.16kg)와 Polybond 3200 (MA=1.0%, MI=110 at 190°C/2.16kg)을 사용하였다. Clay는 Southern clay사의 Cloisite 20A라는 제품을 사용하여 M/B 제조시 사용하였다. 최종 나노복합재료를 만들 때 M/B의 2차 혼합용으로 사용한 폴리프로필렌 수지로 EP641P (MI=20 at 230°C Block-PP, Basse)를 사용하였다.

본 실험의 개략적인 공정과정은 Fig. 4에 흐름도로 나타내었다.

2.1.2 MAPP 선정

최적의 MAPP를 찾기 위해서 4가지 MAPP를 Table 1에 나타난 것처럼 Cloisite 20A (d spacing=24 Å)와 종류를 바꾸어 가면서 70:30 비율로 M/B를 제

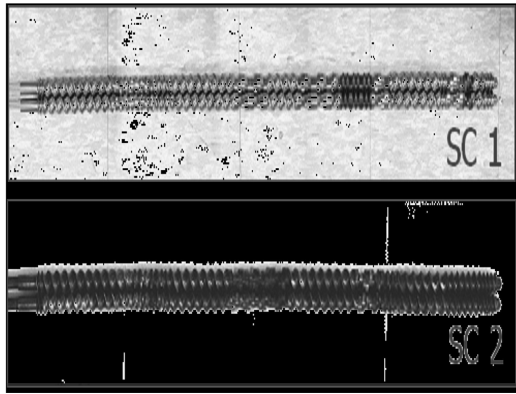


Fig. 5 Screw configurations for mixing

량비로 제조된 MB-16을 각각 제조하여 clay의 분산성을 같은 방식으로 조사하였다.

2.1.4 Master Batch의 최적화

최적화된 가공조건, 즉 체류시간과 온도 그리고 스크류 조합으로 M/B 조성을 최적화하기 위해서 Table 2와 같이 M/B 조성비 실험을 수행하였다.

Table 2 Formulations for optimizing master batch's composition

	MAPP (PH200)	Clay	Homo-PP
MB-14	60	30	10
MB-16	60	40	-
MB-17	50	50	-
MB-20	40	60	-

사용한 Homo-PP는 현대석유화학의 MI=8.0 (at 230°C/2.16kg)인 제품을 사용하였고 PP 도입에 따른 성능을 보기 위함이다. 위의 M/B를 WAXS(Wide Angle X-ray Spectroscopy) 또는 SAXS(Small Angle X-ray Spectroscopy)로 분석하여 MAPP 매트릭스에 clay가 나노 분산 모폴로지를 가지면서 잘 분산되었는지를 조사하였다. 아울러 Table 3과 같이 EP641P (Block-PP)를 2차 혼합 폴리프로필렌 수지로 고정하고, 최종 나노복합재료 내 clay 함량은 10%로 고정 되도록 한 후 MAPP 함량은 19.8%, 15.0%, 10.0%, 6.7%로 감소 시켜가면서 제조한 P-14, P-16, P-17, P-20 나노 복합재료에 대해서도 WAXS 또는 SAXS 분석을 통하여 나노 분산 모폴로지가 형성되었는지

Table 3 Final product formulations for selecting master batch

Grade	P-14	P-16	P-17	P-20
Ratio (wt %)	MB-14 : 33	MB-16 : 25	MB-17 : 20	MB-20 : 16.7
	Block-PP : 67	Block-PP : 75	Block-PP : 80	Block-PP : 83.3
Clay content	10%			
MAPP content	19.8%	15%	10%	6.7%

분석하였다. 또한 각 최종 나노 복합재료에 대한 기계적 물성(Mechanical properties)을 평가하여 클레이 나노 분산 모폴로지와 상관관계를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MAPP 영향

Table 1 같은 조성비로 M/B를 제조하여 X-ray 분석을 하였고 그 결과는 Fig. 6과 같다. Fig. 6 결과로부터 PH-200을 사용한 것이 클레이의 나노 분산 모폴로지 형성에 가장 효과적임을 알 수 있고, 이는 PH-200가 갖는 특성(MA= 2.6%, Mw=49,600)에 따른 것으로 저분자량이며 높은 극성 단량체를 함유하고 있기 때문으로 판단된다. 이러한 특성은 나노 복합재료 제조에 있어서 상용화제 특성 중 무수말레이산(MA)의 적절한 범위가 있음을 의미한다고 할 수 있다. 또한 MA 함량이 높은 것과 낮은 것을 혼합하여 적절한 MA 함량을 맞추어 상용화제로 사용한 MB-09에서는 MB-06과는 달리 클레이의 나노 모폴로지가 잘 형성되지 않아 적절한 MA의 범위가 있음을 뒷받침하고 있다. 한편 MB-07의 경우는 용융 점도가 매우 작아 이축 압출기로 복합재료를 정상적으로 제조할 수 없었다. 이는 이축 압출기 용융 혼련 가공시에 고분자 재료의 분자량이 임계값 이상이 되어야 함을 의미하는데, 일반적으로 분자량 값이 30,000 이상 되어야 하는 것으로 보고되어진 바 있다.¹²⁾ 따라서 MB-07 상용화제는 극성 모노머 함량이 높지만 그에 따른 분자량 값이 임계값 이하이기 때문에 정상적인 용융 압출 제조가 불가능한 것으로 판단된다.

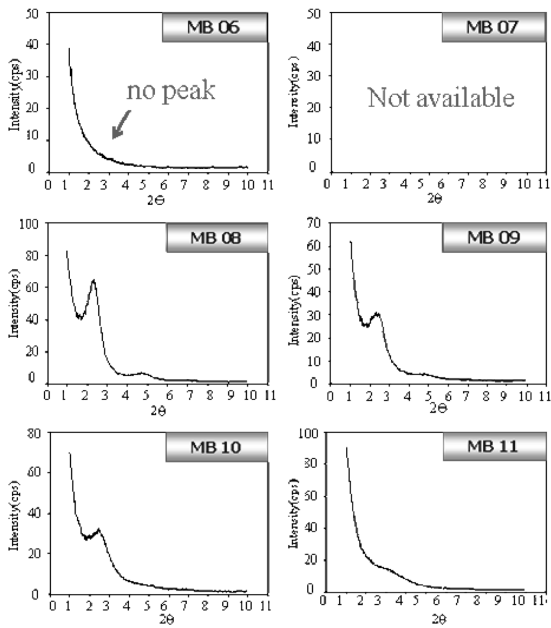


Fig. 6 M/B's SAXS pattern for selecting MAPP

3.2 Processing Condition 영향

3.2.1 압출기내 체류시간(RPM)

Fig. 7의 SAXS 분석결과에서 클레이가 층상으로 존재시 나타나는 특성 피크 부분이 없는 것으로 보아서 주어진 체류시간 내에서 혼련성의 차이는 없는 것을 알 수 있었다. 즉 M/B 제조시의 체류시간은 300 RPM(65sec)에서 가공하여도 성능상의 문제가 없는 상태에서 생산성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

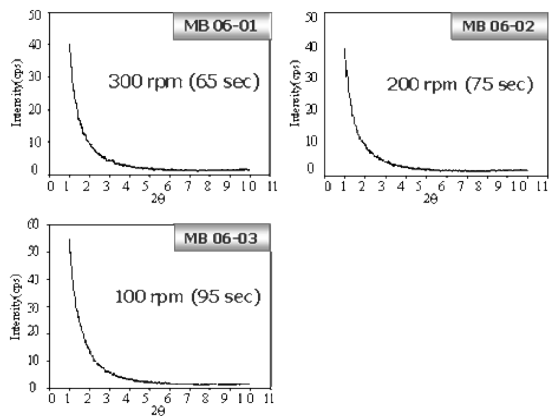


Fig. 7 SAXS pattern for selecting residence time of MB-06

3.2.2 스크류 조합

Fig. 5에서 혼합구역(Kneading zone)을 강화시킨 SC-1 스크류 조합으로 용융혼합을 증가시킨 나노복합재료의 X-ray 분석결과는 Fig. 8의 MB16-02이다. SC-2를 사용하여 제조한 MB16-01 대비 클레이 특성 피크가 나타나지 않는 것은 clay 층간이 고분자에 의해 더 분리되어 clay 층간 d-spacing 증가에 따른 2 theta 값이 작은 쪽으로 사라졌음을 의미한다. 이는 정량적으로 d-spacing이 80 Å 이상임을 알 수 있었다. 결론적으로 스크류 조합이 나노 분산 모폴로지를 조절하는데 있어 매우 중요한 조건임을 확인하였다.

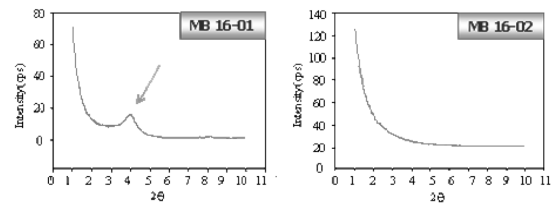


Fig. 8 SAXS pattern for selecting screw configuration

3.3 Master Batch 최적화

현재까지 고찰된 가공조건(체류시간, 스크류 조합)을 최적화 조건으로 하여 Table 2와 같이 M/B의 조성에 따른 분산성을 조사하였고 이를 Fig. 9에 나타내었다.

MAPP/clay 조성변화에 따른 M/B를 SAXS로 분석한 결과 MB-20에서 피크가 약하게 관찰되었고 나머지 M/B에서는 MAPP 매트릭스에 clay가 잘 분

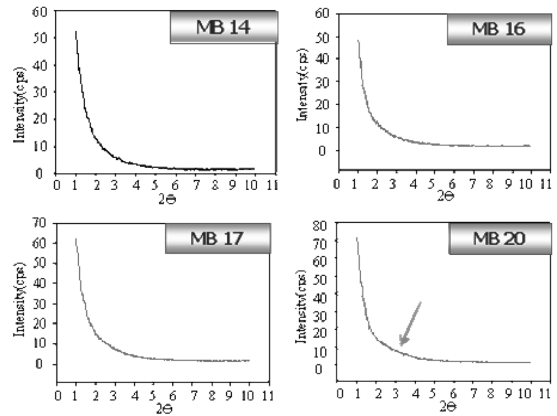


Fig. 9 SAXS pattern for selecting M/B(Master Batch)

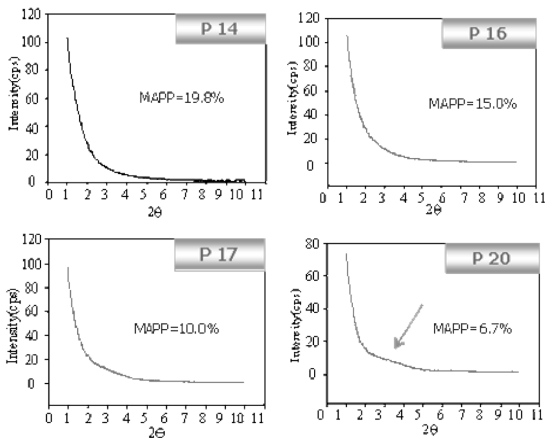


Fig. 10 SAXS pattern of products according to MAPP content

산되어 있음을 확인하였다. 즉 M/B내의 clay 함량이 50%를 넘어서면서 안정된 나노 모폴로지가 파괴되기 시작함을 의미한다고 할 수 있다. 그래서 성능과 원가적 측면을 고려한 최적 M/B는 MB-17임을 알 수 있었고, MAPP : Clay 비율이 50 : 50일 때까지 분산이 원활하게 이루어진다는 것을 알 수 있다.

아울러 이러한 M/B 나노복합재료가 최종 나노복합재료에서도 분산이 잘 이뤄지는지 고찰하기 위하여 Table 3과 같이 M/B를 EP641P(Block-PP) 폴리프로필렌 수지를 사용하여 clay 함량은 10%로 고정되도록 각각의 M/B를 배합하여 MAPP를 19.8%, 15.0%, 10.0%, 6.7%로 함유된 최종 나노복합재료의 SAXS 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다.

그 결과 M/B에서 분석된 SAXS 피크 패턴이 최종 나노복합재료에서도 거의 일치된 결과를 보이고 있고 P-20만 피크가 다소 분명하게 관찰되었다. 이는 M/B에서 최종 나노복합재료 제조까지의 과정에서 2차 분산에 의한 나노 모폴로지의 개선 측면이 거의 없고 M/B의 모폴로지에 의해서 최종 복합재료의 모폴로지가 결정됨을 뒷받침해주는 새로운 결과라고 판단된다.

Table 3에 나타낸 조성비로 제조한 최종 나노복합재료에 대한 기계적 물성 값을 비교하였다. 인장강도(TS) 및 굴곡탄성율(FM) 측정은 ASTM 규격에 의거하여 Instron 4202 장비를 사용하여 측정하였다. 용융흐름지수(MI)는 Melt Indexer 장비를 사용하여

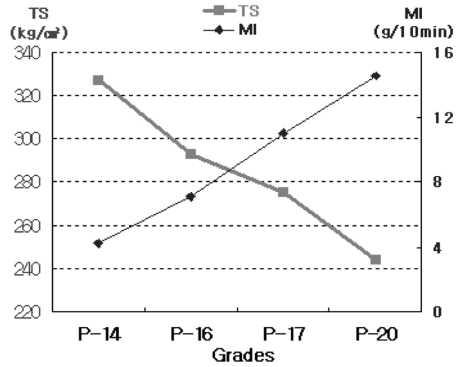


Fig. 11 Tensile strength and melt index of products

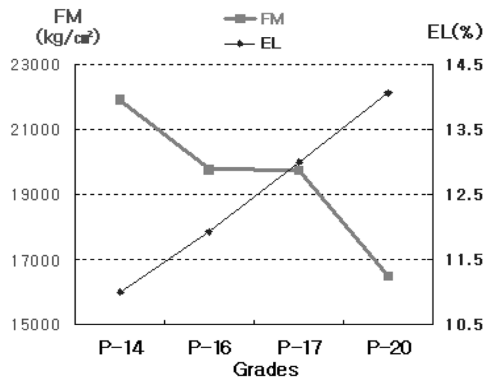


Fig. 12 Flexural modulus and elongation of products

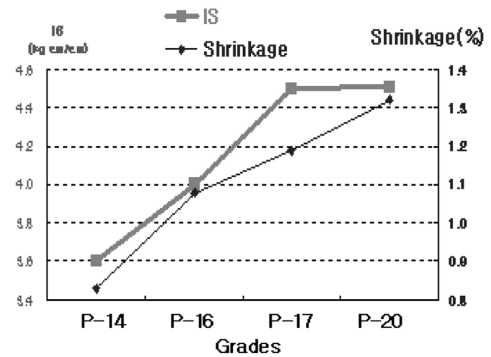


Fig. 13 Impact strength and material shrinkage of products

190°C, 2.16kg 하중 조건에서 측정하였다. 충격강도 (IS)는 노치 타입 시편을 제조하여 Zwick, model 5102 충격강도 테스트기를 사용하여 측정하였다. 수축율은 시편 제조 금형에 복합재료를 사출하여 제조한 후 일정시간 후 사출물의 사이즈를 측정하여 금형 사이즈와 비교하는 방법으로 측정하였다.

Fig. 11, Fig. 12, 그리고 Fig. 13의 분석결과를 보았을 때 MAPP 함량이 증가되면 나노 모폴로지가 보다 안정화됨으로 인하여 흐름성(MI, Melt Index), 수축률(Shrinkage), 신율(EL, Elongation), 충격강도(IS, Impact strength)는 감소하였지만 굴곡탄성율(FM, Flexural Modulus)과 인장강도(TS, Tensile Strength)는 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. 즉 MAPP 함량이 증가할수록 취성 특성이 강해지고 연성 특성은 감소함을 알 수 있었다. 또한 흐름성은 매우 감소함을 알 수 있었는데 이는 실제 성형성에 어떻게 영향을 주는지는 추후 유변 특성 연구를 통하여 밝히고자 한다. 반면 재료의 수축율이 크게 감소하는 것으로 보아 나노복합재료는 치수 안정성 측면에서 큰 장점이 있음을 알 수 있다.

4. 결론

- 1) 본 연구를 통하여 상용화제(MAPP)를 이용한 폴리프로필렌 나노복합재료 제조 공정을 사용하여 clay 분산이 잘 된 나노복합재료를 얻을 수 있었다.
- 2) 제조 공정상의 가장 중요한 변수는 스크류 조합으로 조사되었다. M/B의 최적조성은 MAPP와 clay 함량이 50대 50일 경우임을 확인하였다.
- 3) M/B에서 정해진 분산 모폴로지가 최종 나노복합재료에도 그대로 이어짐을 확인하였고 추가의 2차 분산이 이루어지지 않는 것을 X-ray 분석으로 알 수 있었다.
- 4) 최종 나노복합재료 조성물 중 MAPP의 함량이 증가됨에 따라 나노복합재료는 취성 특성이 증가하고 연성 특성은 감소되었다. 한편 소재의 수축율은 나노 모폴로지가 강해질수록 크게 작아짐을 확인하여 치수 안정성도 개선됨을 확인하였다.

References

- 1) S. D. Burnside and E. P. Giannelis, "Nano-structure and Properties of Polysiloxane-layered Silicate Nanocomposites," J. Polym. Sci., Polym. Phys., Vol.38, No.12, pp.1595-1599, 2000.
- 2) M. B. Go and J. K. Kim, "Preparation Technology of Organic-Inorganic Nanocomposite by Clay Dispersion," Polymer Science and Technology, Vol.10, No.4, pp.451-459, 1999.
- 3) T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, Polymer-clay Nanocomposite, John Wiley & Sons Ltd., New York, p.111, 2000.
- 4) J. M. Garcs, D. J. Moll, J. B.icerano, R. Fibiger, and D. G. Mcleod, "Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications," Adv. Mater., Vol.12, No.23, pp.1835-1840, 2000.
- 5) C. K. Narula, J. E. Allision, D. R. Bauer and H. S. Gandhi, "Materials Chemistry Issues Related to Advanced Materials Applications in the Automotive Industry," Chem. Mater., Vol.8, pp.984-988, 1996.
- 6) E. P. Giannelis, "Polymer Layered Silicate Nanocomposites," Adv. Mater., Vol.8, No.1, pp.29-37, 1996.
- 7) M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kata, A. Usuki, and A. Okada, "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-clay Hybrids," Macromolecules, Vol.30, pp.6333-8340, 1997.
- 8) M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, "Synthesis of Polypropylene Oligomer-clay Intercalation Compounds," J. Appl. Polym. Sci., Vol.66, No.9, pp.1781-1789, 1997.
- 9) M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kata, A. Usuki, and A. Okada, "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-clay Hybrids Using a Maleic Anhydride-modified Polypropylene Oligomer," J. Appl. Polym. Sci., Vol.67, No.7, pp.87-91, 1998.
- 10) A. Usuki, M. Kato, A. Okada and T. Kurauchi, "Synthesis of Polypropylene-clay Hybrid," J. Appl. Polym. Sci., Vol.63, No.4, pp.137-141, 1997.
- 11) L. E. Nielsen and R. F. Landel, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, Germany, pp.358-361, 1994.

- 12) M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj and P. Varadan, "Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials," *Macromolecules*, Vol.34, No.6, pp.1864-1870, 2001.
- 13) M. Lyu, "A Study on the Performance Improvement in the Intake System of a Large-sized Commercial Bus," *Transactions of KSAE*, Vol.13, No.2, pp.16-21, 2005.