

Layered silicate에 따른 올레핀계 나노복합소재의 모폴로지 및 기계적 특성

강영구 · 송종혁*

호서대학교 안전시스템공학과 · *리싸이텍코리아(주) 부설연구소

1. 서 론

고분자 나노복합소재는 고분자 수지에 1~100nm 크기의 고분자, 무기물 또는 금속 입자를 분산시킨 재료를 의미하며, 마이크로상의 충전제(filler)를 고분자 수지 내에 분산시킨 전통적인 고분자복합재료와 비교해 동일 함량에서 입자의 표면적이 매우 크고 입자간 거리가 짧아 소량의 충전제 함량으로도 인장강도, 인장탄성률, 치수안정성 등의 기계적 물성과 열적 특성, 난연성 향상을 기대할 수 있다.^{1)~6)} 최근 플라스틱 재활용기술의 발전과 함께 토목분야에서 단순 용도로만 사용되던 폐플라스틱 재활용소재들은 전자 및 선박, 고속철도, 자동차산업, 건축소재 등으로 용도가 확대되고 있다. 이러한 특수용도에 사용될 수 있는 고분자소재는 안정된 물리·화학적 특성이 요구되며 경우에 따라서는 내열성 및 난연특성 등이 요구되기도 한다. 대부분의 나노복합소재 연구가 신재 플라스틱에 한정되어 있기 때문에 본 연구에서는 올레핀계 혼합폐플라스틱의 나노복합소재화가 혼합폐플라스틱 성형체의 기계적 물성 및 모폴로지(morphology) 특성에 미치는 영향을 평가하였으며 기계적 특성 및 내열특성을 동시에 향상시킨 안전소재로의 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실 험

재료. 폐플라스틱은 폴리프로필렌(PP)과 고밀도폴리에틸렌(HDPE)이 75/25 비율로 혼합되어 있는 것을 사용하였으며 무기나노입자로는 layered silicate 구조의 natural sodium montmorillonite(Cloisite Na⁺)와 유기화 처리된 layered silicate인 Dimethyl dehydrogenated tallow ammonium montmorillonite(Cloisite 15A, 20A), Dimethyl (2-ethylhexyl) ammonium montmorillonite(Cloisite 25A)를 Southern Clay Products사에서 구입하여 사용하였다. 고분자 blend matrix의 상용성 및 layered silicate와의 상용성을 위해 상용화제로서 PE-g-MAH(EM-520M, 호남석유화학)와 PP-g-MAH(CM 1120, 호남석유화학)를 최적비율(2.5/7.5)로 혼합하여 사용하였다.

시편제작. 고분자 수지 및 상용화제는 70℃에서 layered silicate는 100℃ 온도에서 24시간 건조시킨 후, 폐폴리프로필렌/폐폴리에틸렌/상용화제가 22.5/67.5/10 비율로 혼합된 상용화 블렌드 91, 95wt(%)에 각각 layered silicate 9, 5 wt(%)를 혼합하고 160~

215°C의 이축압출기(Rheocord RC90, Haake)를 사용하여 컴파운딩한 후 펠렛 형태로 가공하고 이를 200×200mm의 금형이 부착된 열압착 성형기(DAKE, USA)를 이용해 190±5°C에서 200kgf/cm²의 압력으로 성형하였다.

구조특성 측정. 페플라스틱 상용화 블렌드와 무기입자인 layered silicate가 복합화된 nanocomposite의 형태구조 확인을 위해 XRD(X'pert Pro MRD, Phillips) 측정을 수행하였다. 상온에서 2θ scan을 1.2~10°로 하였으며 30kV의 가속전압과 35mA의 전류 조건하에서 X-ray source로 CuKα(λ=1.54056 Å)를 사용하였다.

기계적 강도 측정. 나노복합소재의 기계적 강도는 ASTM D638의 규격에 의한 인장 강도와 ASTM D790에 의한 굴곡강도를 UTM tester(Hounsfield)를 이용해 측정하였다.

모폴로지 측정. Layered silicate에 따른 morphology 특성을 관찰하기 위해 시편을 액체질소 내에서 냉각 후 파단 시켜 그 파단면을 gold sputtering하고 5,000배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

가. Nanocomposite의 구조특성

층상 구조를 갖는 화합물의 층간거리(d)는 결정에서 회절이 일어나기 위한 조건을 나타내는 Bragg's Law를 이용하여 나타낼 수 있다. 본 실험에 사용된 Cloisite Na⁺의 경우 12.2 Å(2θ=7.23°)의 층간거리를 나타내었으며 유기물로 치환된 다른 layered silicate의 경우는 Cloisite 15A가 31.9 Å(2θ=2.76°), Cloisite 20A가 25.6 Å(2θ=3.45°), Cloisite 25A가 21.9 Å(2θ=4.05°)를 각각 나타내었다.

Table 1. 2θ and d spacing for layered silicate and olefinic blend/layered silicate composites.

Sample	2θ(deg)	d spacing(Å)
Cloisite 15A	2.76	31.9
Cloisite 20A	3.45	25.6
C-Blend*(95)/Cloisite 15A(5)	2.71	32.6
C-blend*(95)/Cloisite 20A(5)	2.55	34.6

* : R-PP(67.5)+R-PE(22.5)+PE-g-MAH(2.5)+PP-g-MAH(7.5)

이들 layered silicate를 고분자 matrix와 혼합한 경우 Cloisite Na⁺와 Cloisite 25A는 특정한 peak를 확인할 수 없었는데 이것은 박리형 나노복합재료의 경우 일반적으로 관찰되는 특성으로서 고분자 매트릭스에 실리케이트 층이 단일층으로 분산되기 위해서는 실리케이트 층과 층사이의 간격이 100 Å 이상 떨어져야 하기 때문에 XRD로 관찰할 경우 실리케이트의 특성peak는 나타나지 않으며, 이는 박리형 나노복합재료가 제조되었

음을 의미한다. Cloisite 15A와 20A를 5wt(%) 첨가한 시편의 경우 층간거리가 32.6Å($2\theta=2.71^\circ$)과 34.6Å($2\theta=2.55^\circ$)으로 각각 확인되어 Cloisite 20A는 고분자 matrix가 layered silicate 층간에 삽입된 것으로 사료되며 Cloisite 15A의 경우는 layered silicate 자체와 고분자와 혼합되었을 때의 층간거리 차이가 없어 나노복합화 되지 않고 고분자 matrix 내에 마이크로상으로 분산되었음을 알 수 있었다.

나. Nanocomposite의 기계적 특성

인장강도와 굴곡강도 측정을 통한 기계적 특성 시험 결과 layered silicate를 첨가하지 않은 상용화 고분자 blend의 경우 인장강도 160.8kgf/cm², 굴곡강도 198.6kgf/cm²를 나타내었다. layered silicate를 5wt(%) 첨가한 나노복합성형체의 경우 Cloisite Na⁺, 15A, 25A의 경우는 기계적 물성이 크게 향상되지는 않았으며 XRD 측정 결과 삽입형 나노복합성형체가 제조된 것으로 확인된 Cloisite 20A의 경우는 인장강도 188.7kgf/cm², 굴곡강도 243.9kgf/cm²를 나타내어 15% 이상 향상된 결과를 나타내었다. Layered silicate를 9wt(%) 첨가한 나노복합성형체의 경우 5wt(%) 첨가한 성형체에 비해 오히려 인장강도특성이 감소하는 결과가 나타났는데 이는 고분자 matrix에 분산되어 있는 layered silicate가 일정 함량 이상에서는 올레핀계 수지의 결정화도 등에 영향을 미치는 것으로 추측되며 앞으로 열분석 등을 이용해 이들 물성간의 상관관계에 대한 연구가 추가로 수행되어야 할 것으로 사료된다. Table 2.에 layered silicate의 종류와 함량에 따른 nanocomposite의 기계적 특성 결과를 나타내었다.

Table 2. Mechanical Strength of Nanocomposites

c-blend(wt.%)	Layered silicate(wt.%)	Tensile Strength (kgf/cm ²)	Flexural Strength (kgf/cm ²)
100	-	160.8	198.6
95	5(Cloisite Na ⁺)	163.2	202.4
91	9	158.9	204.6
95	5(Cloisite 15A)	168.9	210.9
91	9	162.4	208.2
95	5(Cloisite 20A)	188.7	243.9
91	9	168.3	239.7
95	5(Cloisite 25A)	165.2	230.4
91	9	162.1	231.2

다. 모폴로지(Morphology) 특성

X-선 회절도는 layered silicate의 분산 형태를 어느 정도 관찰할 수 있고, 고분자 matrix 내에 분산된 layered silicate의 층간거리인 d값을 측정하는 가장 좋은 방법이지만, layered silicate가 분산된 정도를 직접 알아내는 데에는 한계가 있다. 전자현미경(SEM이나 TEM)을 통한 모폴로지의 관찰은 XRD의 결과를 보완할 수 있는 장점이 있

다.^{7),8)} 본 연구에서는 상용화 blend에 각각의 layered silicate를 첨가하고 SEM을 이용해 이들의 분산상을 확인하였으나 분산된 layered silicate가 고분자 matrix에 싸여 있기 때문에 확실한 분산도나 점토의 크기를 알 수 없었다. 하지만, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 layered silicate가 첨가되지 않은 상용화 blend(a)의 경우 고분자 matrix에 있어 페PP와 분산상인 페HDPE간의 계면이 확연히 관찰되었으나 layered silicate가 첨가된 성형체(b~d)는 페HDPE 분산상이 균일하게 분산되거나 거의 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이 결과는 layered silicate가 상이 다른 두 고분자 matrix간에 첨가된 상용화제와 함께 두 고분자 계면의 상용성(compatibility)에 관여하는 것으로 사료된다. 가장 안정된 고분자 matrix를 나타낸 Cloisite 20A 시편(d)의 경우 가장 우수한 기계적 특성을 나타낸 이유가 상용성 향상에 따른 고분자 matrix의 안정화에 기인한다고 사료된다.

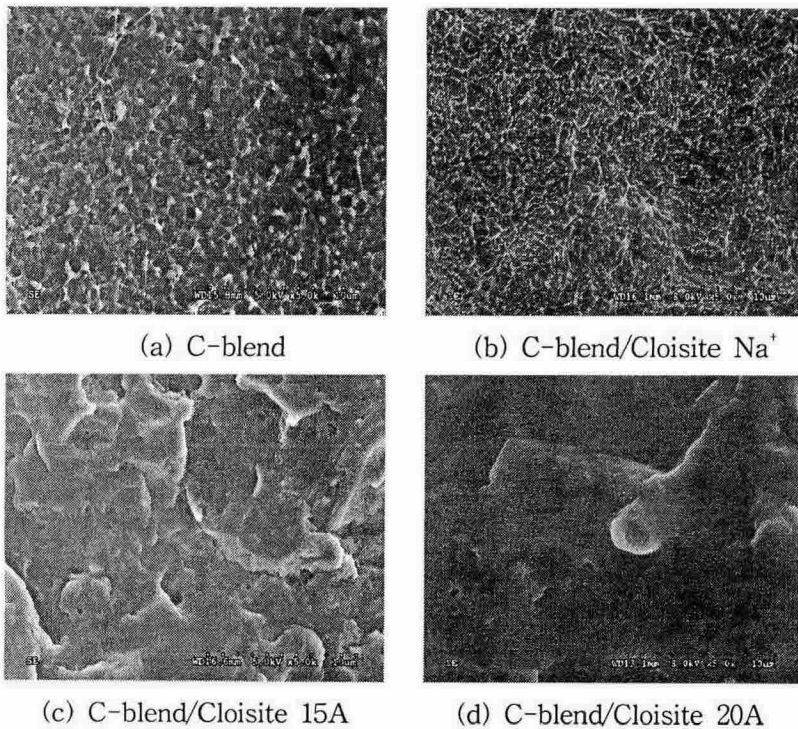


Fig. 1. SEM micrographs of nanocomposites

참고문헌

1. E.P. Giannelis, *Adv. Mater.*, 8, pp.29~35, 1996.
2. E.P. Giannelis, R. Krishnammorti, E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, 138, pp.107~147, 1999.
3. P.C. LeBaron, Z. Wang, T.I. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, 15, pp.11~29, 1999.
4. R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, J. Lichtenhan, *Appl. Clay Sci.*, 15,

pp.67~92, 1999.

5. M. Biswas, S. Sinha Ray, *Adv. Polym. Sci.*, 155, pp.167~221, 2001.
6. R.K. Bharadwaj, *Macromolecules*, 34, pp.337~339, 2001.
7. A.B. Morgan and J.W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, p.808, 2003.
8. C.H. Davis, L.J. Mathias, J.W. Gilman, D.A. Schiraldi, J.R. Shields, P. Trulove, T.E. Sutto, and H.C. Delong, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, 40, p.2661, 2002.