

전기장을 이용한 고분자 나노복합체의 미세구조 형성

박준욱 · 안경현 · 이승종

1. 서론

고분자 나노복합체는 고분자 매트릭스에 나노 크기 (10^{-9} m)의 점토(clay)가 분산된 나노복합체이며, 기존의 고분자 소재에 비해 내충격성, 인성 및 투명성의 손상 없이 강도와 강성도, 가스와 액체 투과 억제능, 내마모성, 고온안정성 등이 대폭 향상된 차세대 복합소재이다. 최근에는 매우 큰 중횡비(500~1000)를 갖는 점토-층상구조 실리케이트(layered silicate)를 중심으로 한 고분자 나노복합체 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁶ 층상구조 실리케이트의 큰 중횡비로 인해 고분자 나노복합체는 약 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 매우 큰 겹적 면적(surface area)를 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.

일반적으로 모노머에 점토를 섞어 중합하는 방법

(*in-situ* polymerization) 과^{1,2} 용액혼합법(solution mixing)^{3,4}이 사용되고 있으나 이 두 가지 방법은 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 제조공정에서의 적용이 용이하고 친환경적인 고분자 용융 충전삽



안경현

1986 서울대학교 화학공학과(학사)
1991 서울대학교 화학공학과(박사)
1991~ 미국 University of Wisconsin
1993 Post-Doc.
1993~ 일본 Kyoto University
1994 Post-Doc.
1994~ 제일모직, Senior Researcher
2000
2000~ 서울대학교 응용화학부, BK교수
2004
2004~ 서울대학교 화학생물공학부,
현재 부교수



박준욱

1993~ 서울대학교 화학공학과(학사)
2000~ 서울대학교 화학생물공학부
현재 (석박사 통합과정)



이승종

1974 서울대학교 화학공학과(학사)
1982 미국 University of Delaware
(박사)
1982~ 영국 University of Wales
1983 Post-Doc.
1984~ 서울대학교 화학공학과, 조교수
1988
1988~ 서울대학교 화학공학과, 부교수
1994
1994~ 서울대학교 화학생물공학부, 교수
현재

Microstructure Formation of Polymer/Clay Nanocomposites under Electric Field.

서울대학교 화학생물공학부 (Jun Uk Park, Kyung Hyun Ahn, and Seung Jong Lee, School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, San 56-1, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-747, Korea) e-mail: ahnnet@snu.ac.kr

입 혼련법(polymer melt intercalation compounding)의 방법을 사용한 고분자 나노복합체의 제조가 선호되고 있다.^{5,6} **그림 1**은 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. 박리정도를 조절할 수 없을 뿐만 아니라 박리구조 형성에 영향을 미치는 압출공정 중 면찰응력(shear stress)면에서 보면 강한 면찰응력을 가할 수 있는 인텐시브 믹서에 비해 그 한계를 가지고 있다. 또한 일반적으로 순수한 점토는 친수성 무기물이기 때문에 고분자와의 상용성을 부여하기 위해 유기치환체로 치환된 점토를 사용하게 되는데 폴리프로필렌과 같이 극성 분자를 갖지 않는 고분자의 경우, 매트릭스 고분자의 화학적 특성을 고려하여 상용화제를 사용해야 한다. 이 경우 매트릭스가 제한 될 뿐만 아니라 상분리에 의한 계면의 생성은 충격강도 등 중요한 물성을 떨어뜨리는 치명적인 요인이 될 수 있다.

이에 본 고에서는 기존의 가공공정에 전기장을 가

하여 점토층의 분산정도와 구조를 조절할 수 있는 새로운 개념의 고분자 나노복합체 제조 기술을 소개하고자 한다. 기존의 고분자 용융 층간 삽입 혼련법에 전기장을 가하는 신기술은 지금까지의 공정을 획기적으로 개선하여 보다 특화된 고분자 나노복합체를 제조하는 방법이라고 할 수 있다. 단순 압출에 의한 낮은 면찰응력을 전기장을 가함으로써 보완할 수 있으며 박리정도 또한 전기장의 세기와 주파수, 시간을 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 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 나노 복합체의 매트릭스로 사용할 수 있으므로 현대 산업에 가장 적합한 대체 재료 제조법이라고 할 수 있다.

2. 본론

2.1 층상구조 실리케이트

본 연구에 사용된 점토는 몬모릴로나이트로 결정 구조는 **그림 2**와 같다. 2개의 사면체 층이 1개의 팔면체 층을 사이에 놓고 서로 연결되어 하나의 단일층

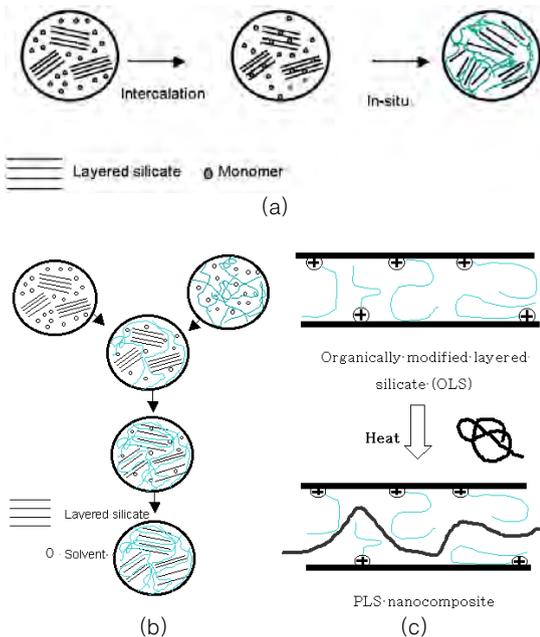


그림 1. Preparation methods of polymer/layered silicate nanocomposites : (a) *in-situ* polymerization, (b) intercalation of the polymer from a solution, and (c) direct intercalation of the molten polymer.⁷

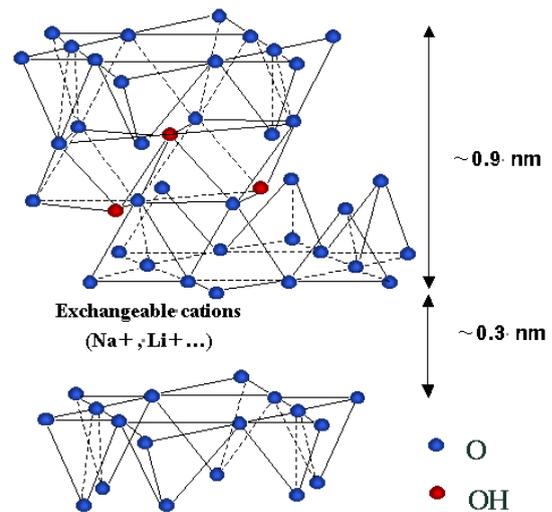


그림 2. Structure of layered silicates (monmorillonite).

을 형성하는데, 이와 같이 3개의 부분층이 연결되어 하나의 단일층을 이루고, 이러한 연속된 단일층들은 반데르발스힘에 의해서 서로 겹거리라 불리는 일정한 간격을 두고 분리되어있다. 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 음하전은 층 사이의 공간에 있는 1가 또는 2가의 교환 가능한 양이온, 즉 층간 양이온에 의해 상쇄된다.

이러한 층간의 양이온은 암모늄이온염과 이온교환이 가능하며 알킬암모늄 양이온과의 이온교환 반응을 통하여 실리케이트 표면을 친유성으로 바꾸어 고분자와의 친화성을 향상시킨다. 실리케이트 표면은 음전하 성질을 띠므로, 알킬암모늄 이온에서 양전하를 띠는 머리부분은 실리케이트층 표면에 위치하고 지방족 특성을 띤 꼬리부분은 실리케이트 표면으로부터 멀리 떨어져 있게 되는데 유기치환된 실리케이트의 이러한 정전기적, 구조적 특징이 전기장을 이용한 나노복합체 형성의 발원이라 할 수 있다.

유기 치환된 점토에 전기장을 가할 경우 실리케이트 층에는 쌍극자가 형성되게 되는데, 이는 정전기적 전위 (electrostatic potential)가 실리케이트 표면에 3개에서 8개의 산소 원자에 걸쳐서 퍼져 있으므로 인해 알킬암모늄 이온이 실리케이트 표면에서 움직일 수 있기 때문이다.⁸ 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.⁹

2.2 전기장을 이용한 고분자 나노복합체의 제조

실�험실 규모에서 전기장에 의한 고분자/실리케이트 나노복합체의 거동을 관찰하기 위하여 **그림 3**과 같은 방법을 사용하였다. 인텐시브믹서에서 제조된 폴리프로필렌/점토 복합체를 레오미터에서 전기장을 가하며 그 미세구조 변화에 따른 유변물성을 측정하였다.

직류전압을 가하기 위하여 high voltage amplifier를 사용하였으며, 교류전압을 가하기 위하여 function generator와 정확한 교류전압의 생성여부를 확인하기

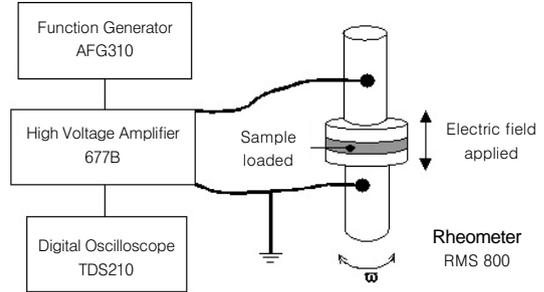


그림 3. Schematic view of experimental apparatus.

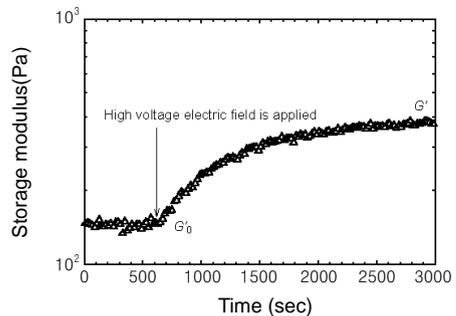


그림 4. Time sweep result of polypropylene/clay composites before and after applying AC 1 kV/mm 60 Hz electric field at 180 °C (frequency of 1 rad/s and strain of 10%).

위하여 digital oscilloscope를 이용하였다. 좀 더 정확한 구조변화 관찰을 위한 샘플은 레오미터하에서 전기장을 받은 복합체를 액체질소를 이용한 급냉으로 얻을 수 있었다.

믹서하에서 제조된 복합체를 레오미터하에서 시간에 따라 물성을 관찰해보면 전기장을 가하기전 일정한 물성 값을 보이게 되나 전기장(AC 1 kV/mm 60 Hz)을 가하는 순간 유변물성이 증가하는 것을 관찰할 수 있다(**그림 4**). 이 경우 저장계수(G' , storage modulus)라는 유변물성을 관찰하게 되는데 이는 복합체의 경우 충전제에 의한 물성의 보강효과(reinforcement effect)가 G' 에서 가장 두드러지기 때문이다.¹⁰⁻¹² 이렇게 전기장을 받은 복합체로 frequency sweep test를 하게 되면 순수한 폴리프로필렌과 전기장을 가하지 않은 복합체에 비하여 한 차수이상 물성이 증가함을 관찰할 수 있고, 전기장에 의하여 복합체 내부의 구조가 변한다는 것을 유추할 수 있다.

2.3 전기장에 의한 고분자 나노복합체의 구조 변화

고분자/실리케이트 나노복합체 구조 관찰을 위하여 일반적으로 사용되는 XRD는 좀더 정확한 나노복합체의 미세구조 정보를 제공하지만 연속적으로 변화하

는 전기장하에서의 나노복합체의 구조관찰에는 그 한계를 가지고 있기 때문에 본지에서는 포항 가속기를 이용한 2D WAXS 실험을 통해 전기장의 효과를 이해하고자 한다.

그림 6에서와 같이 가속기를 이용한 관찰을 위해 샘플에 열과 전기장을 동시에 가할 수 있는 블록을 만들어 실험한 결과, a, b, c와 같은 패턴의 변화를 관측할 수 있었다. **그림 6(a)**는 매트릭스 고분자 내에 점토층이 무작위적으로 분산되어 있음을 나타내는 등방성의 링패턴을 나타내고 있으며, 이는 전기장의 종류에 따라서 b와 c의 서로 다른 패턴으로 변화하게 된다.

교류전압을 가하게 되면, 등방성의 링 패턴은(**그림 6(b)**) 점차 패턴의 가운데로 이동하게 되며 그 세기가 점차 감소하게 된다(**그림 6(c)**). 이러한 변화는 교류전압에 의해 폴리프로필렌/점토 복합체가 층박리구조(exfoliated structure)를 갖는 나노 복합체구조를 형성하는 경향으로 볼 수 있다. 반면 직류전압을 가하게

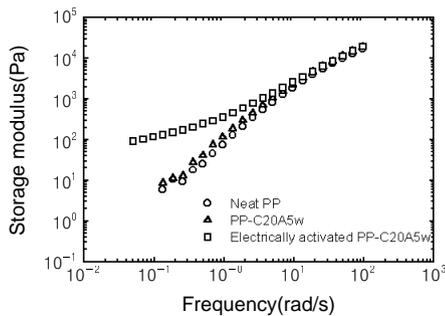


그림 5. Frequency sweep results of polypropylene/clay composites after the time sweep test (strain=10%, temperature=180 °C).

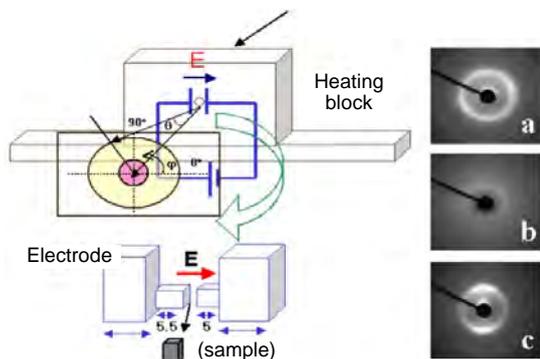


그림 6. Experimental apparatus and in-situ 2D WAXS images under electric field: (a) initial state, (b) electrically activated ones in AC field at 2385 sec, and (c) DC field at 318 sec.

되면, 등방성의 링 패턴은(**그림 6(a)**) 수직방향으로 세기가 강해지며 수평방향으로는 패턴의 세기가 감소함을 알 수 있는데, 이 경우 전기장이 점토층을 전기장과 수평방향으로 배열시키는 효과를 확인 할 수 있다.

점토층 박리구조와 배열 구조는 고분자 나노복합체가 기존의 마이크로복합체에 비하여 월등한 물성을 갖는 주요한 원인이 되며, 전기장을 이용하여 그 선택적인 미세구조의 형성이 가능함을 확인 할 수 있다. 직류에 의한 유기치환된 실리케이트의 배열은 전기장에 의하여 유도된 쌍극자에 의한 현상인 전기유변현상(electro-rheological phenomenon)과의 유사성에서 그 원인을 찾을 수 있다. 일반적으로 전기유변현상을 설명하기 위하여 사용되는 simple polarization model에서 특성 시간($t_s = \eta_s / 2\epsilon_r \epsilon_0 \beta^2 E^2$)은 전기장에 의해서 입자들이 배열하는 시간을 나타낸다. 위의 모델을 이용하여 특성 시간을 계산해보며, 전기유변 유체의 경우에는 수밀리초에 해당하는 특성시간을 갖는 반면 폴리프로필렌/점토 복합체의 경우에는 300초 정도의 특성시간을 갖는다. 이는 현탁액 상태의 전기유변 유체에 비하여 폴리프로필렌은 매우 높은 점도를 가지고 있고 따라서 점토층의 운동성이 상당히 제약을 받기 때문이라고 생각할 수 있다. 전기장에 의한 유변물성의 증가가 포화되는 시간과 XRD패턴 변화가 완료되는 시간이 300초 정도인 것을 생각해 보면, simple polarization model에 의해 계산된 특성시간은 직류에 의한 배열효과가 전기유변현상을 야기하는 원인과 같음을 보여준다. 교류에 의한 박리구조는 실리케이트 층간에 존재하는 양전하를 띠는 알킬암모늄 이온들의 거동에서 그 원인을 찾을 수 있다. 2.1에서 언급한대로 알킬암모늄 이온들은 교류전압을 가하게 되면 실리케이트 층간에서 앞뒤로 움직이며 분극화 현상을 야기시키게 되며 매트릭스 고분자의 높은 점도에 의해 실리케이트 표면을 따라 움직이는데 제약을 받게 되며 결국 실리케이트 표면에서 떨어져 나와 실리케이트 층간의 정전기적인 균형을 깨뜨리게 된다. 이러한 불균형으로 인해 실리케이트 층간에 반발력이 우세하게 되고 층간 박리현상이 초래된다. 떨어져 나온 이온들은 고분자 내에서 자유롭게 움직이거나 전극에서 방전되어 복합체의 전도도를 높이게 된다. 오실로스코프에 의해 확인된 실험간에 전류가 증가하는 현상은 이를 뒷받침해준다.

2.4 시간-전기장 세기 겹쳐짐(Time-Electric Field Superposition)

지금까지 전기장에 의하여 폴리프로필렌/점토 복합

체가 박리구조 혹은 배열된 구조를 가질 수 있다는 것을 확인하였다. 이는 외부에서 가해진 전기장에 의한 점토내 이온들의 거동에 기인한 쌍극자 및 분극화 현상에 의한 것이며 따라서 전기장의 세기에 따른 영향을 배제할 수 없다. **그림 7**은 직류와 교류 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. 두 경우 모두 증가되는 G' 의 절대값은 커지고 있으나 경향은 모두 지수 함수 형태를 보여 주고 있다. 즉, 지수 함수에 의한 비선형 회기분석에 의하여 전기장에 의한 유변물성의 증가를 예측할 수 있음을 시사하고 있다. **그림 7**에서의 회기선은 아래의 식에 의한 비선형 회기분석 결과이다.

$$\frac{G(t)-G_0}{G_\infty-G_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (1)$$

위 식에서 좌변은 **그림 7**에서의 reduced G' 을 나타내며, 우변의 λ 는 superposition시 사용된 shift factor이며, 물리적으로 전기장에 의한 복합체의 특성시

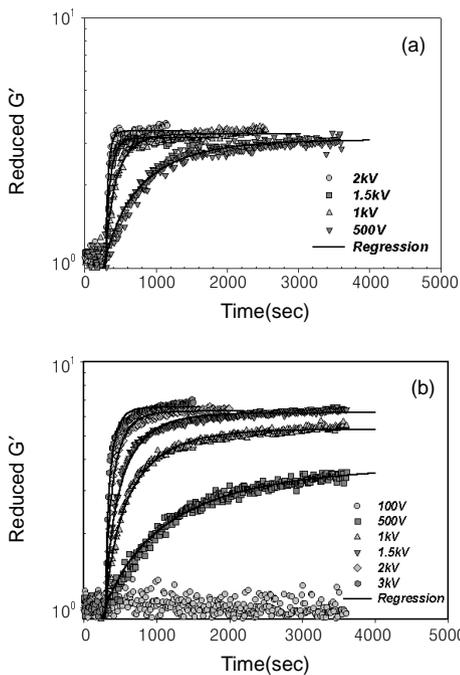


그림 7. Growth of storage modulus with increasing electric field intensity: (a) DC and (b) AC.

간 혹은 retardation time을 나타낸다.

Superposition결과 직류와 교류 모두 식(1)에 의해 superposition이 성립되는 것을 확인 할 수 있다 (**그림 8**). Superposition이 성립한다는 것은 각각의 경우에 하나 이상의 과정이 동시에 일어나는 것이 아닌 각각 하나의 메커니즘에 의한 영향이라는 것을 나타내는 것이며, 이는 직류의 경우 배열효과에 의해, 교류의 경우 박리효과에 의해 복합체의 미세구조가 변화한다는 것이고, 이 효과에 의한 미세구조가 보여주는 유변물성을 간단한 지수 함수로 예측할 수 있다는 것이다.

Superposition시 사용된 λ 즉 shift factor는 직류와 교류가 복합체에 야기하는 다른 두 가지 효과를 구분하는데 중요한 정보를 제공한다. **그림 9**는 전기장의 세기에 따른 shift factor의 변화를 보여준다. 이는 아래와 같은 식으로 생각할 수 있다.

$$\lambda \propto E^{-n} \quad (2)$$

직류의 경우 $n=2$ 이고 교류의 경우 $n=1.5$ 임을 알 수 있는데, 이는 각각의 전기장이 복합체의 구조에 서로 다른 영향을 준다는 것을 설명한다. 또한 직류의 경우 $n=2$ 인 것은 2.3에서 언급한 simple polariza-

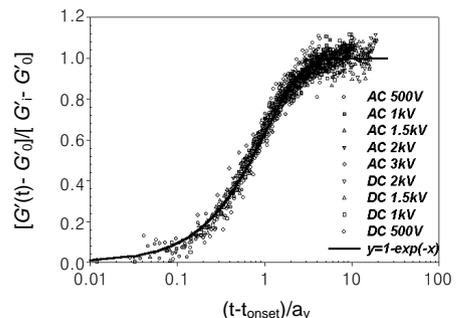


그림 8. Time-electric field superposition.

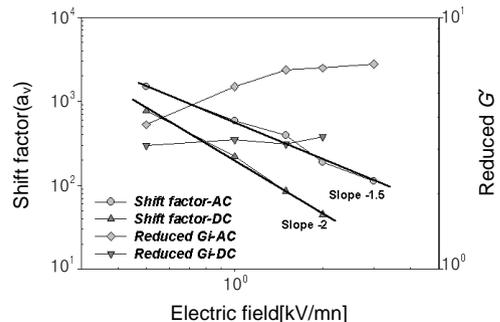


그림 9. Superposition parameters.

tion model에서 특성시간이 전기장의 제곱에 반비례 하는 것과 같은 물리적 의미를 갖는다는 것을 알 수 있고 다시 한번 직류전기장에 의한 배열 효과는 전기 유변 현상과 같이 직류에 의해 유발된 쌍극자에 의한 것임을 확인할 수 있다.

3. 결론

고분자/점토 나노복합체는 기존의 고분자와 금속이 가지고 있는 낮은 물성과 중량의 문제를 해결할 수 있는 차세대 소재로서 최근 많은 연구진의 관심을 끌고 있다. 주로 물성을 극대화 시키기 위한 박리구조 형성과 기계적인 후처리 과정(post processing)을 통한 실리ケート층의 배열 등 끊임 없는 연구를 통해 실용화 단계에 가까워 가고 있는 실정이다. 본 고에서는 전기장을 이용하여 폴리프로필렌/점토 복합체가 선택적인 미세구조를 가질 수 있도록 하는 기술에 대하여 설명하였다. 직류에 의한 점토층의 배열, 교류에 의한 박리구조의 형성은 단순한 나노복합체의 제조라는 의미를 넘어 복합체의 미세구조를 디자인하는 하나의 도구로서 큰 의미를 갖는다고 하겠다. 전기장의 종류와 세기를 조절함으로써 점토층의 배열과 박리구조의 정도를 변화시킬 수 있으며, 궁극적으로 최종 제품이 갖는 물성을 생산자가 설계하고 예측할 수 있다. 또한 실제 고분자 생산 공정에 전기장을 적용할 경우 시간-전기장 세기 겹쳐짐 거동은 최적화된 공정 조건을 찾는 데 좋은 정보를 제공할 수 있다. 비록 아직까지는 실험실 단계의 초보적인 기술이지만 그 가능성을 제시한다는 의미에서 본 연구가 좀더 국내 나노 복합체 연구 활성화에 기여하기를 기대한다.

참고문헌

1. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
2. T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
3. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, **2**, 545 (1990).
4. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992).
5. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
6. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **7**, 154 (1995).
7. M. Zanetti, S. Lomakin, and G. Camino, *Macromol. Mater. Eng.*, **1**, 279 (2000).
8. W. F. Bleam and R. Hoffman, *Inorg. Chem.*, **27**, 3180 (1988).
9. T. Ishida, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, Inc., p.1385, 2002.
10. P. Potschke, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 3247 (2002).
11. C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli, J. M. Tour, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, **35**, 8825 (2002).
12. R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 4097 (1997).
13. D. H. Kim, J. U. Park, K. H. Ahn, and S. J. Lee, *Macromol. Rapid. Comm.*, **24**, 388 (2003).