

나노기술을 이용한 나노복합재료 (Nanocomposite)의 합성

방재설비부 책임연구원 이 두 형

1. 머릿말

우리가 살아가고 있는 21세기에는 소위 6T라고 불리는 Nano Technology(NT), Bio Technology(BT), Information Technology(IT), Culture Technology(CT), Environment Technology(ET), Space Technology(ST)를 중심으로 한 새로운 기술환경이 지배할 것이라고 한다.

특히 나노기술은 21세기 산업을 지배할 수 있는 떠오르는 기술분야로 인식되고 있으며, 선진 국가들 사이에서 국가적인 지원을 받는 폭넓은 연구를 바탕으로 세계시장을 지배하려는 경쟁이 치열하게 전개되고 있다.

20세기에는 컴퓨터, 반도체, 유전공학 및 소재 산업에서 마이크로 단위의 기술이 꽃을 피웠다면, 21세기에는 이보다 훨씬 작은 나노기술이 새로운 시대를 열고 있다.

본고에서는 나노기술을 이용한 고분자 나노복합재료의 특성, 합성방법 및 난연특성에 대하여 개괄적으로 고찰하였다.

2. 나노기술과 나노복합재료

가. 나노기술(Nano Technology)이란

나노(nano)란 그리스어의 '난쟁이(Nanos)'에

서 유래한 용어로서 10억 분의 1미터의 크기를 말한다.

사람의 머리카락 굵기(100 μ m 정도)의 1/100,000 정도의 물질 또는 소자를 다루는 극미세 기술로서 재료적인 측면에서 보면 수 개~수백 개의 원자 또는 분자크기를 갖는 소재를 다루는 기술에 해당한다고 할 수 있다.

따라서 나노기술이란 원자 하나 하나를 제어하는 기술로 top-down 방식과 bottom-up 방식이 적용된다. 전자는 가공기술을 통하여 나노 크기의 구조체를 제작하는 것이고, 후자는 원자-원자, 분자-분자의 유기 및 무기 구조체를 만드는 것이다.

나. 나노복합재료(Nanocomposite)

1993년 미국 코넬대학교 연구진이 용융 고분자에 변형 clay를 직접 혼합하는 나노복합재료 합성법을 개발하면서 많은 연구가 진행되고 있다. 나노복합재료는 기존의 재료들에 비해 새롭고 다양한 기능을 갖고 있어 첨단산업기술이 요구하는 다기능성을 갖는 첨단 신재료라고 할 수 있다.

나노복합재료는 clay와 같은 무기물을 수지중에서 나노크기로 박리하여 분산시켜 만든 것으로, 분산 기술과 박리가 되지 않도록 하는 기술 등이 핵심이다.

나노복합재료에 사용되는 clay는 실리카(SiO₂)와 알루미나(Al₂O₃)를 주성분으로 구성된 광물 질이며 대표적인 clay는 Montmorillonites, smectites, kaolinites가 있다.

가장 널리 사용되는 Montmorillonites는 그림 1과 같이 두 장의 사면체 실리케이트판들 사이에 팔면체의 알루미나 판이 샌드위치 되어 있는 구조로 되어 있다.

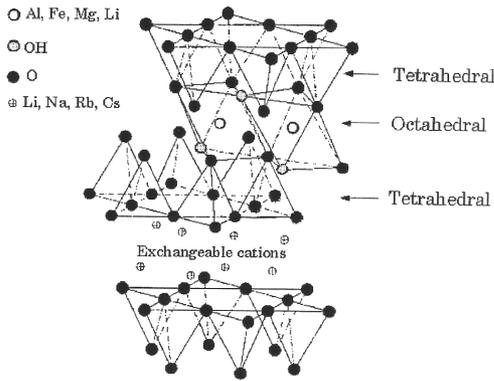


그림 1. Montmorillonite의 구조

다. 나노복합재료의 특성

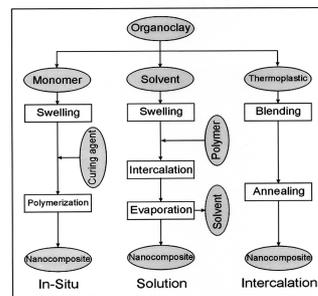
나노복합재료는 범용 수지의 낮은 기계적 물성을 엔지니어링 플라스틱 수준으로 향상시킬 수 있으며, 뛰어난 내열성과 난연성, 재활용성 등 우수한 특성을 갖고 있다. 즉 인장강도, 거칠기, 경도, 충격성, 피로강도 및 굽힘성과 같은 기계적 특성과 유리전이온도, 침투성, 유전특성, 광학적 특성, 열 및 전기적 특성과 같은 물리적 특성은 물론 반응성, 내식성, 고분자반응 및 생화학적 반응과 같은 화학적 특성이 획기적으로 개선된다.

이러한 장점 때문에 현재 나노복합재료를 자동차, 전자통신, 화학, 우주공학, 생명공학, 환경, 에너지분야 등에서 활용하기 위한 연구가

광범위하게 진행되고 있다.

표 1. Polymer-layered silicate 나노복합재료의 대표적 특성

구분	물성	특성변화	기존 고분자에 대한 개선정도
기계적 특성	인장강도 압축성 굴곡강도 파단시 신장율 탄성을 충격강도 인장 Creep성 마찰계수 마모성	향상 향상 향상 현저히 감소 향상 다소 감소 향상 감소 향상	약 60% 이상 상승 약 20% 상승 약 40% 상승 10% 이하로 감소 약 20% 감소 상당히 상승 약 50% 감소 약 40% 감소 마모량이 50% 감소
열적 특성	난연성 열변형 온도 열팽창계수	향상 상승 감소	최대열방출율 63% 감소 결정성 고분자 80-90℃ 상승 45% 감소
차단 특성	투수율 가스 투과율 흡수성 용매저항	감소 감소 향상 향상	1/2-1/5로 감소 1/2-1/10로 감소 흡수속도 감소 상승
기타 특성	투명도 비중	향상 거의 불변	4배 증가 1-2% 증가



(Polymer-Nanocomposite)의 합성 흐름도

3. 고분자-나노복합재료 (Polymer-Nanocomposite)의 합성방법

고분자-나노복합재료를 합성하는 데 현재 널리 사용되는 방법으로는 중합법(In-Situ Polymerization), 용액법(Solution), 용융 삽입

법(Melt Intercalation)이 있다.

가. 중합법(In-Situ Polymerization)

In-situ 중합법은 polyamide 6 (PA-6) 고분자-clay 나노복합재료 합성에 처음으로 이용된 방법으로서 최근에는 열경화성 고분자-clay 나노복합재료의 합성에 이용되고 있는 대표적인 합성방법이다.

합성방법은 먼저 유기 clay에 단량체를 혼합하여 팽창시킨 다음 에폭시나 불포화 폴리에스테르(PE)와 같은 열경화성수지에 중합개시제로서 경화제 또는 과산화물을 첨가한다. 열경화성 플라스틱에 대한 중합반응은 경화제를 첨가하거나 온도를 상승 시키는 방법에 의해서 개시시킬 수 있다. 이때 중요한 점은 각 층 사이에서 일어나는 중합반응을 조절하는 것이다.

In-situ 중합방법의 추진력은 단량체 분자의 극성과 관련이 있다. 상이 팽창하는 동안 clay의 높은 표면에너지는 극성을 띤 단량체 분자들이 clay 사이로 확산되도록 끌어당긴다. 일정한 평형상태에 도달될 때 확산은 멈춰지고, clay는 알킬암모늄 이온의 수직방향을 따라 어느 정도까지 단량체 속에서 팽창된다. 중합반응이 시작될 때 단량체는 경화제와 반응을 시작하고, 이 반응은 삽입된 분자의 층 극성을 낮추어 극성을 띤 분자들이 보다 많이 clay 층 사이로 유입되도록 열역학적 평형상태로 바꾼다.

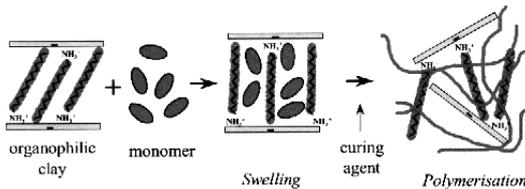


그림 3. In-Situ Polymerization process
이러한 메카니즘을 이용하여 에폭시, 불포화

폴리에스테르, 폴리우레탄등의 고분자-clay 나노복합재료가 합성된다.

나. 용액법(Solution)

극성을 가진 용매를 intercalated된 고분자-clay 나노복합재의 합성에 이용한다. 제조과정은 in-situ 중합법에서 이용된 방법과 유사하게 먼저 유기 점토를 톨루엔이나 N-dimethylformamide와 같은 극성 용매에 분산시킨다. 알킬암모늄으로 처리된 clay는 극성 유기용매 내에서 상당한 정도로 팽창하여 gel 구조를 형성한다. 유기 clay는 용매 속에서 먼저 팽창되며, 용매에 분산된 고분자가 용액에 첨가되어 clay 층 사이로 삽입된다. 합성의 마지막 단계는 보통 진공상태에서 증발시켜 용매를 제거한다. 고밀도 폴리에틸렌, 폴리이미드(polyimide)등이 이 방법에 의해 합성한다.

고분자는 물에 분산될 수 있어야 하며, 에멀션 중합반응에 의해 합성될 수 있어야한다. 용액상태로부터 고분자 삽입을 위한 추진력은 용매 분자의 붕괴에 의해 얻어지는 엔트로피이며, 이것은 삽입된 고분자 사슬의 형태 엔트로피에서의 감소를 보상한다.

이 합성방법의 장점은 극성이 낮거나 무극성 고분자를 매질로 한 삽입 나노복합재료의 합성 가능성을 제시한다는 점이다. 이 방법으로 얻어진 나노복합재료의 크기는 나노입자(nano particle)의 종류에 따라 달라지지만 대개 1~10 nm의 범위에 존재한다. 이때 소량의 나노입자를 함유시키면 탄성율과 내열온도를 크게 향상시킨다.

용액법은 다량의 용매를 사용해야 하는 문제가 있어 대량생산이 필요한 산업적 응용이 어려운 것으로 알려져 있으나 현재 연속방법 등이

개발되고 있어 향후 유용한 나노복합재료 제조 방법으로서 전망이 밝다.

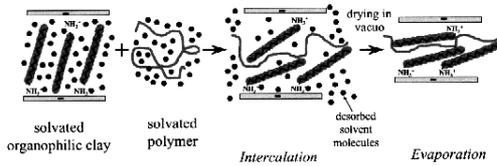


그림 4. Solution process

다. 용융 삽입법(Melt intercalation)

용융 삽입법은 1993년 Vaia et al. (Vaia et al., 1993)에 의해 처음 보고된 방법으로 고분자-clay 삽입을 적정화하기 위해 유기 clay와 용융된 열가소성수지를 혼합하는 것이다. 혼합물을 고분자의 유리전이온도 이상의 온도에서 가열시킨다. 이때 교란되지 않는 고분자의 회전 반경이 clay의 내부층간 간격보다 크기가 크에도 불구하고 고분자 사슬이 clay의 층간에서 물질이동의 중심을 이룬다는 사실이다.

용융 삽입법은 산업에서 응용성이 큰 효용성 때문에 점진적으로 보편화되고 있다. 강한 극성의 PA-6, Styrene등 광범위한 열경화성수지를 clay 사이에 삽입시키려는 연구가 진행되어 왔으나 생산된 고분자 중 가장 많은 부분을 차지하는 Polyolefins이 Kawasumi등에 의해 한정된 범위에서 성공적으로 삽입되었다.

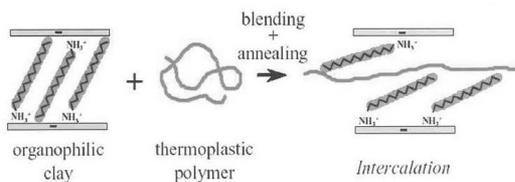


그림 5. Melt intercalation process

4. 고분자-나노복합재료의 열 및 난연특성

가. 열적 특성의 개선

고분자-나노복합재료는 기존 고분자에 비해 열적 특성을 현저히 개선시켜준다. PA-6 나노복합재료의 열변형온도는 기존 PA-6에 비해 87°C 높아졌으며, 도요다 자동차에서 이 나노복합재료를 엔진 칸막이용으로 활용하였는데 이 특성으로 인해 엔진의 열팽창계수가 45%까지 감소된 것으로 보고되었다.

나. 난연성 향상

고분자-나노복합재료는 고분자의 난연성을 향상하기 위해 사용되는 기존의 유, 무기 난연제에 비해 환경친화적인 접근방법으로서 환경적인 측면에서도 각광을 받고 있다. 즉 난연화가 요구되는 분야가 증가함에 따라 난연제의 사용량이 증가하고 있으나 난연제로 사용되는 할로겐화합물 등은 환경적 문제점이 지적되고 있어 고분자-나노복합재료의 활용성은 날로 증대되고 있다.

고분자-나노복합재료가 난연성을 크게 향상시키는 한가지 예로서 PA-6에 5%의 clay를 첨가하여 합성한 PA-6-나노복합재료는 콘칼로리미터에 의한 화재시험 결과 최대열방출율(PHRR)이 63%나 감소한 것으로 보고되고 있다. 아울러 나노복합재료는 탄화층(char layer)이 보강되어 탄화층의 성능을 향상시킨 것으로 나타나 이러한 특성으로 인해 나노복합재료가 연소하는 동안 구조 형태를 보존할 수 있는 장점을 갖고 있다.

현재 나노기술을 응용한 고분자-나노복합재료 합성기술을 나일론-6, 폴리스티렌, 폴리우레탄 등과 같은 다양한 종류의 고분자재료들에 적

용하여 난연성을 획기적으로 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다

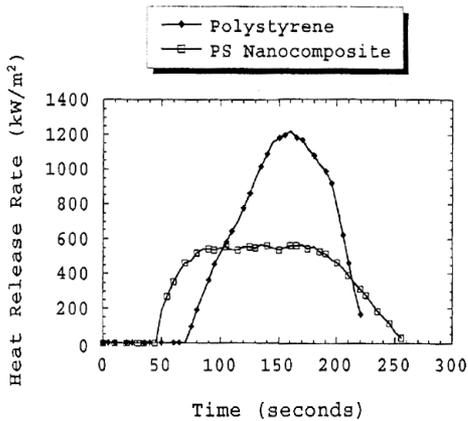


그림 6. PS와 PS-나노복합재료의 열방출율곡선 비교

5. 맺는말

미래의 산업을 지배하게 될 것이라고 할 정도로 나노기술의 중요성이 강조되고 있다. 고분자재료의 경우에도 나노기술을 적용하면 화재에 대해서는 상대적으로 취약한 특성을 현저히 개선할 수 있으며, 나노기술을 적용한 나노복합재료의 활용분야는 무궁무진하기 때문에 21세기에 매우 중요한 기술분야로 인식되고 있다.

현재 미국, 일본 등 선진국에서는 국가의 전폭적인 지원을 받는 학교, 연구기관들에 의해 고분자 나노복합재료에 대한 기초연구 및 제품화 연구가 활발하게 진행되고 있고, 미국의 GM, 일본의 도요타 자동차의 경우 고분자 나노복합재료로 제작한 자동차 외장부품, 플라스틱 연료탱크, 타이밍벨트 커버 등에 적용하고 있다.

나노기술을 활용하기 위한 연구를 위해서는 나노입자(Nano particle)합성 및 제조기술, 나

노복합재료 합성기술, 전자현미경(SEM, TEM)이나 X선 회절분석기법(X-ray diffraction analysis)과 같은 나노특성 평가기술 등 중장기적인 연구를 통한 기반기술의 구축이 필요하다. 이를 위해서는 나노기술을 활용하는 각 산업분야의 특성에 맞는 연구기관, 학교 및 기업간에 유기적인 협조체계를 구축하고 역할분담을 통한 체계적이고 종합적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

1. Richard Chung, A survey of engineering materials, San Jose University, August 27, 2003.
2. 새롭게 주목받는 고분자 나노소재, 특허청, 2002. 12. 19.
3. Xavier Kornmann, Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites, Lulea University of Technology FILK