

나노기술용 섬유제품(4)

- 나노섬유 응용기술 -

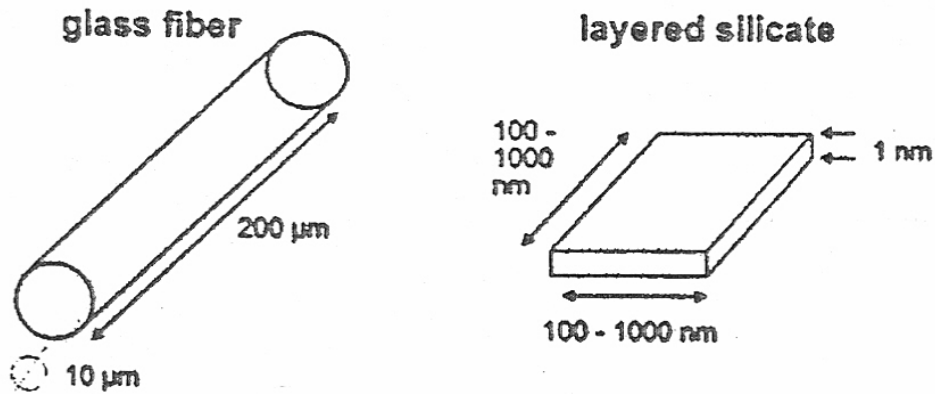
△ 기술적 특성

고분자 나노복합재 제조에 사용되는 나노미터 크기의 충전재 또는 보강재로는 아래에 열거된 바와 같이 층상 실리케이트(phyllsilicate 또는 layered silicate), POSS, 카본나노튜브(CNT), 금속 또는 무기물의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용될 수 있으며, 이 중에서 고분자 나노복합재로 가장 활발히 개발되고 있는 입자로는 층상실리케이트를 들 수 있다.

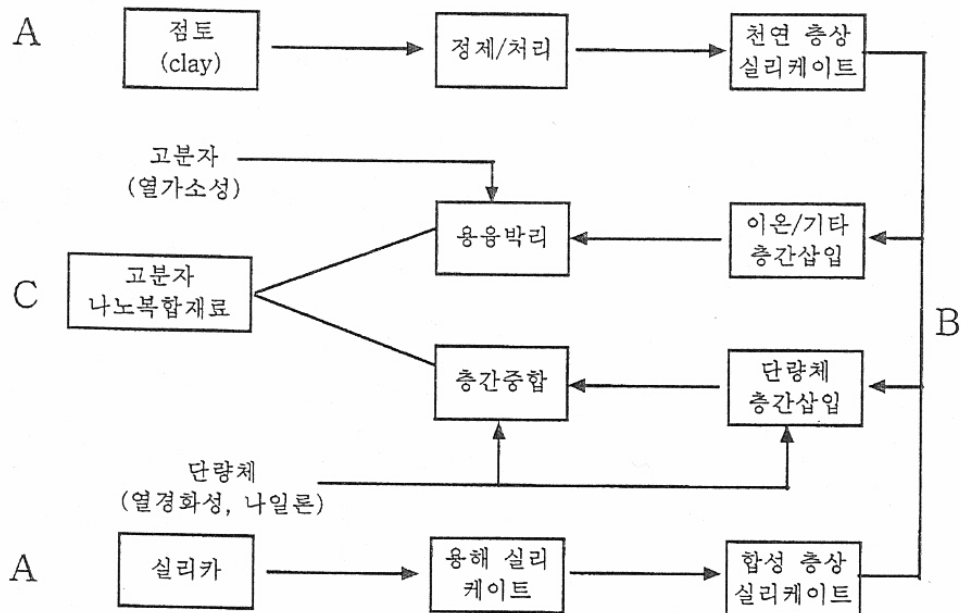
◎ 나노-사이즈화된 충전재 및 강화재

- 스멕틱필로실리케이트(Smectic phyllosilicate) – 점토 및 운모
- 나노-구조화된 다면체 올리고머 실세스퀴옥산
(polyhedral oligomeric silsesquioxanes(POSS))
- 탄소 및 세라믹 나노 튜브, 나노 와이어 및 나노 파이버
- 나노-사이즈화된 메탈 및 메탈 옥사이드 입자
- 그 밖에 다수 개발 중 임

<그림 2>에 고분자의 보강제로 많이 사용되는 절단 유리섬유와 층상 실리케이트 단일 입자의 모양 및 크기를 나타내었다. 유리섬유가 대략 직경 $10\mu\text{m}$, 길이 $200\mu\text{m}$ 인 실린더 모양인 것이 비해 층상 실리케이트는 층이 완전히 분리되어 분산되었을 경우 두께 1nm 였면 길이 $100\sim 1,000\text{nm}$ 의 판상 모양을 하고 있다. 고분자 복합재용 층상 실리케이트로는 자연계에서 얻을 수 있는 층상 실리케이트를 분리, 정제한 천연 실리케이트 또는 실리카로부터 여러 과정을 거쳐 합성한 합성 층상 실리케이트가 있다.



<그림 2> 고분자 보강제로 사용되는 유리섬유 및 층상 실리케이트



<그림 3> 고분자 나노복합재 제조 공정도

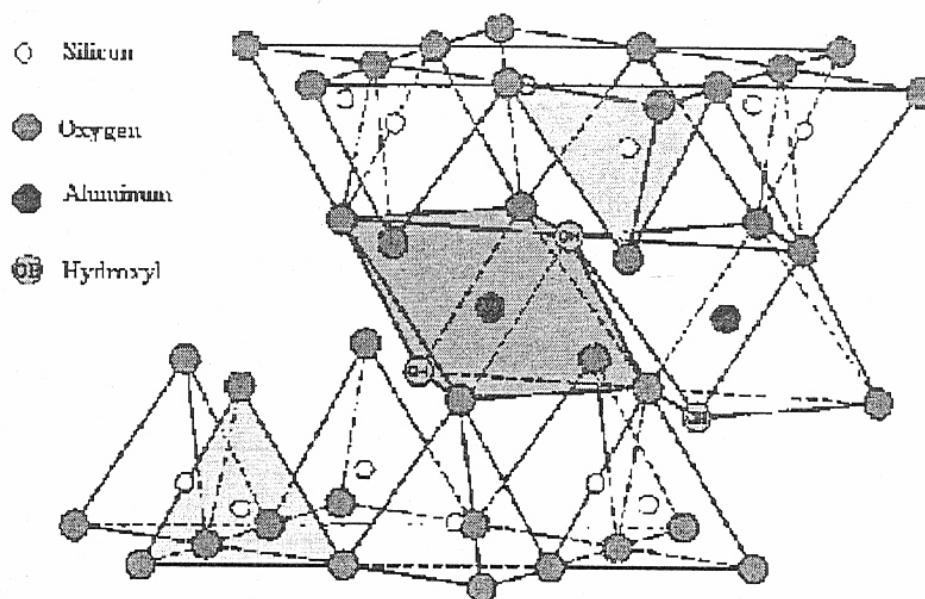
층상 실리케이트인 점토로부터 고분자 나노복합재를 제조하는 공정도를 <그림 3>에 나타내었다. 고분자 나노복합재는 통상 천연 층상 실리케이트를 정제하거나 합성하여 순도가 높은 고분자 나노복합재용 첨가제로 만드는 A단계와 이를 고분자에 잘 분산되도록 전처리하는 과정인 B단계를 거쳐 고분자와 혼합하여 고분자 나노복합재를 제조하는 C단계의 경로를 거쳐 제조된다. (A⇒B⇒C)

일본, 미국, 독일 등에서 상업화 초기에 있는 층상 실리케이트(layered silicate)를

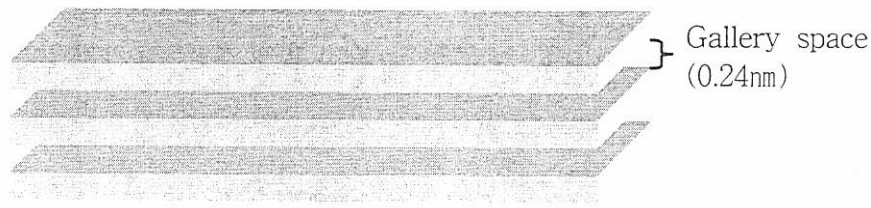
포함하고 있는 고분자 나노복합재용 첨가제인 층상 무기물 및 이를 이용한 나노복합재의 기술적 특성을 기술하면 다음과 같다.

① 층상 실리케이트 및 이의 유기화

층상 실리케이트란 실리콘, 알루미늄, 마그네슘, 산소 등의 성분으로 구성된 판상의 실리케이트가 층층히 쌓여 이루어진 무기화합물로서 고분자 나노복합재 제조에 대표적으로 쓰이는 montmorillonite(MMT)의 경우 <그림 4> 및 <그림 5>, 각 층의 두께(thickness, d)는 약 1nm, 길이(length, l)는 30~1,000nm 이고 층 사이의 간격(gallery)은 약 0.2nm되는 구조로서 층의 종횡비(aspect ratio) (l/d)는 수십 내지 수백 정도가 된다. 층상 실리케이트는 각 층의 성분 및 비, 구조에 따라 몬모릴로나이트(montmorillonite), 사포나이트(saponite), 헥토라이트(hectorite), 베미큘라이트(vermiculite), 운모(mica), 일라이트(illite), 활석(talc), 고령토(kaolinite)등 다양한 종류가 있으며 고분자 복합재 제조에 주로 쓰이는 물질은 앞서 언급한 바와 같이 몬모릴로나이트(montmorillonite)이다.



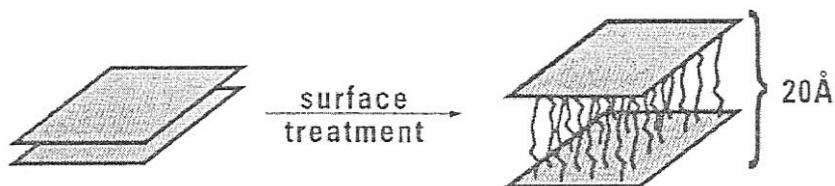
<그림 4> 몬모릴로나이트(Monmorillonite)의 각 층의 구성성분 및 구조



<그림 5> 몬모릴로나이트(Montmorillonite)의 층 구조

층상 실리케이트의 각 층은 반데르 발스(van der Waals) 힘에 의해 응집되어 있으며 층의 표면은 양이온이나 히드록시 그룹으로 이루어져 있기 때문에 친수성이 매우 큰 특징을 갖고 있다. 이는 우리가 흔히 보는 점토가 물과 친화력이 좋은 현상에서도 알 수 있다. 층상실리케이트는 자연계에서 쉽게 구할 수 있으며 산지에 따라 종류, 성분, 순도 등이 달라지게 된다. 층상실리케이트는 실리카로부터의 합성도 가능하며 합성 층상실리케이트는 종류 및 순도 등을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다.

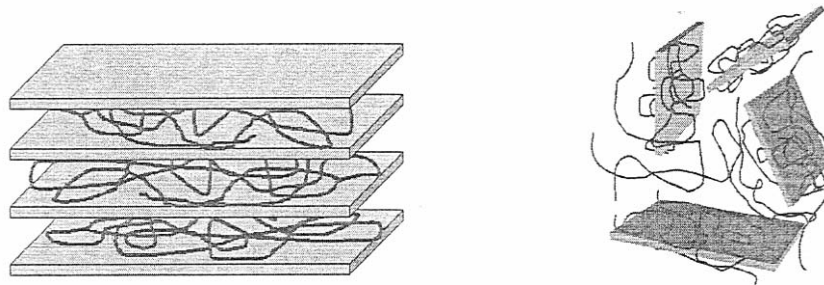
층상실리케이트는 층간 간격이 수 Å (층 두께까지 포함할 경우 10~20 Å 내외)으로 매우 작고 표면이 친수성을 띠므로 소수성 고분자가 층사이로 삽입되어 들어가기 어렵다. 따라서 층의 표면을 소수화시키고 층 간격을 벌려 고분자가 쉽게 침투하도록 하는 전처리를 하는 것이 일반적이다. <그림 6>



<그림 6> 층상 실리케이트의 층간 삽입 및 유기화

이를 통상 유기화 반응이라 하는데 층상 실리케이트의 층 사이에 있는 Na^+ 등의 양이온을 소수성 알킬 그룹의 긴 꼬리를 갖는 알킬암모늄 이온으로 치환시킴으로써 표면의 소수성 및 층 간격을 커지게 하는 방법이 개발되어 고분자 나노복

합재 개발의 큰 이정표가 되었다. 이 때 알킬그룹 종류, 길이와 치환 정도에 따라 소수성 정도와 층 간격이 영향을 받는다. 일반적으로 층 사이에 저분자 유기물 또는 고분자가 드러가 층이 벌어지는 현상을 층간 삽입(Intercalation)이라 하고 각 층이 완전히 벌어져 나노스케일로 분산되는 현상을 박리(Exfoliation)라 부른다. <그림 7>



<그림 7> 고분자 나노복합재의 (a) 층간 삽입(intercalation) 및 (b) 박리 (Exfoliation)

현재 고분자 나노복합재용 첨가제로 시판되고 있는 층상 무기물들은 대부분 유기화되어 있으며 유기화 반응으로는 알킬암모늄을 사용한 양이온 치환방법 이외에도 다음에 열거한 방법들이 사용될 수 있다.

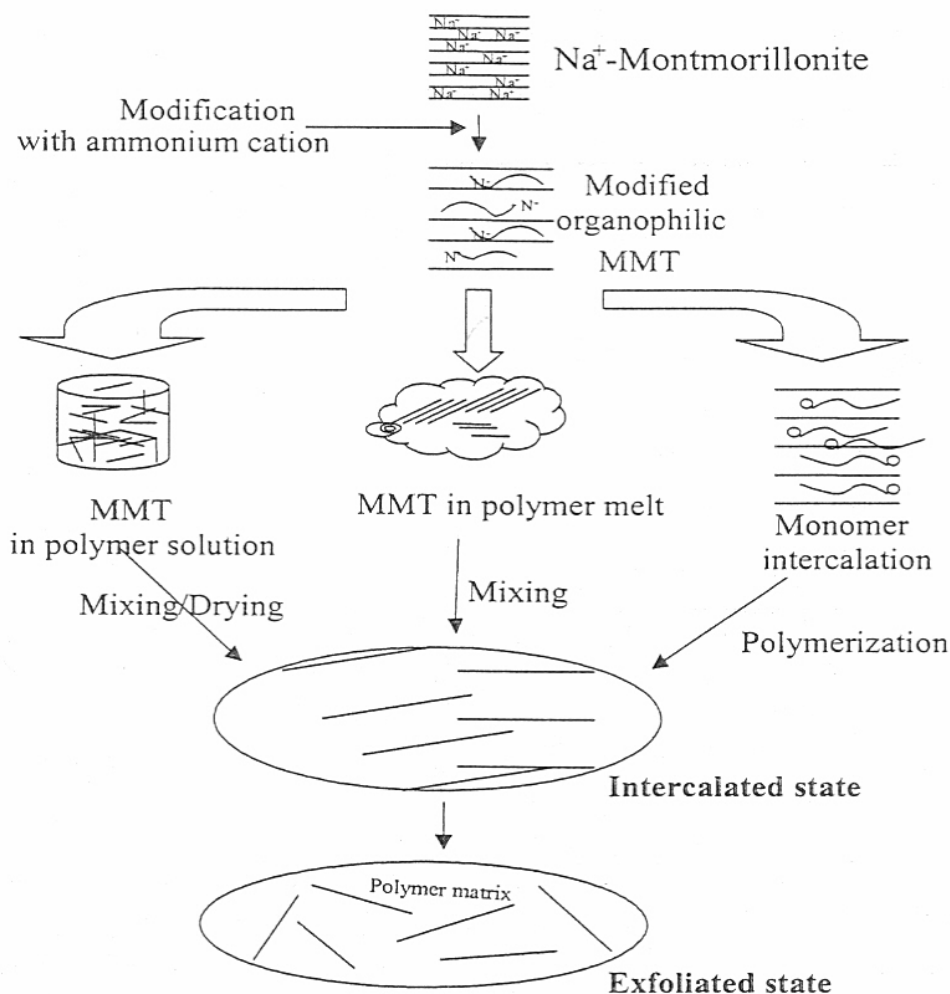
- 이온 쌍극자 층간삽입(Ion dipole intercalation)
- 미처리 냉동 건조, 사전 팽창 검토
- 고체 층간삽입된 냉동 건조 검토
- 공유 결합된 인터칼란트/컴패셔빌라이저(intercalant/compatibilizer)
- 점토 지지 메탈로센 촉매

알킬 암모늄을 이용한 유기화공정은 층상 실리케이트의 원가를 상승시키는 큰 요인이 되므로 이를 개선 하려는 연구가 매우 활발히 이루어지고 있다.

② 고분자 나노복합재 제조

고분자 나노복합재를 제조하는 방법으로 크게 중합법, 용액법, 용융법의 3가지로 구분될 수 있다. <그림 8> 중합법은 유기화된 층상 실리케이트와 고분자의 원

료인 단량체를 혼합하여 단량체의 일부를 층사이로 침투시키고 이를 중합시켜 얻는 방법으로 고분자 나노복합재 제조에서 가장 널리 사용되는 방법이다. 이 방법은 저분자량인 단량체를 층간 삽입시키므로 비교적 쉽게 박리가 이어나 나노스케일로 층상 실리케이트를 분산시킬 수 있는 장점이 있는 반면에, 사용 가능한 단량체가 한정되어 있고 제조공정이 다소 복잡한 단점이 있다. 이 방법으로 제조되는 고분자 나노복합재로는 나일론계가 대표적이다.



<그림 8> 고분자 나노복합재 제조방법

용액법이란 고분자를 용제에 녹여 용액을 만들고 이를 유기화 층상물질과 혼합

하는 것으로 용액상태에서 고분자량이 큰 고분자를 층사이로 삽입시키기가 어렵고 최종제품을 얻기 위해서 고품분을 용제와 분리시켜야 하는 단점이 있다. 이 방법은 학술적인 관점에서 많이 시도되고 있으나 상업적인 면에서는 그다지 좋은 방법이 아니다.

용융법, 즉 컴파운딩법은 유기화 층상물질을 직접 고분자 수지와 용융상태에서 혼합하는 것으로 기존의 고분자 컴파운드 제조법과 동일하게 압출기, 롤 밀, 반바리 믹서 등의 가공설비를 이용할 수 있기 때문에 상업적인 면에서 가장 바람직하다고 볼 수 있으나 고분자 물질을 고점도의 용융체 상태로 층간 삽입시키기가 매우 어려운 단점이 있다.

고분자 나노복합재에 얻을 수 있는 장점을 정리하여 아래에 요약하였다.

- 연성 및 충격강도의 최소 손실을 갖는 효율적인 인성 강화
- 열 안정성
- 방염성
- 향상된 가스 차단 능력
- 향상된 내마멸성
- 감소된 수축 및 잔류응력(residual stress)
- 변경된 전자 광학 성질

고분자 나노복합재의 장점에 몇 가지 예를 들어 보면 다음과 같다.

<표 8>은 나일론 수지에 5%의 층상 실리케이트인 점토를 포함한 나노복합재와 30%의 무기물 또는 유리섬유를 포함한 복합나일론의 특성을 비교한 것으로 5%의 나노 첨가제를 사용할 경우 기본 나일론에 비해 인장강도는 1.5배, 굴곡강도는 4배 이상 증가하고 있으며 열변형 온도도 크게 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한, 눈여겨보아야 할 것은 비중과 충격강도가 기본수지에 비해 큰 차이가 없다는 점이다. 즉, 나일론을 나노복합재화하면 30%의 보강재를 사용한 경우와 비슷한 강도나 열변형 온도를 가지면서도 경량화가 가능한 장점이 있음을 알 수 있다.

<표 8> 보강재에 따른 나일론 수지의 특성 변화

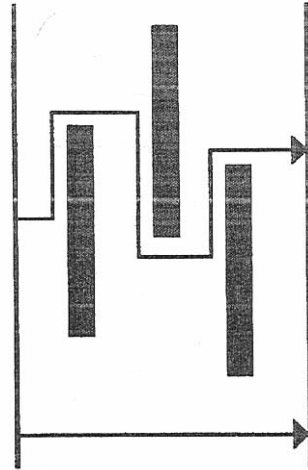
	Unfilled	5% Nanoclay	30% Mineral	30% Glass
Tensile Strength, psi	7,250	11,800	8,000	23,000
Flexural Modulus, psi	120,000	500,000	650,000	1,100,000
Notched Izod, ft-lb/in	1.2	1.2	1.6	1.8
HDT@264psi, F	150	230	248	380
Specific Gravity, -	1.13	1.14	1.36	1.35

폴리에스터 수지 (PET)에서도 비슷한 결과가 관찰되는데 <표 9>에 나타난 바와 같이 점토를 3% 사용하여 나노복합재제를 제조할 경우 굴곡 특성 및 열변형 온도가 크게 증가하고 있으며 이산화탄소의 손실량, 즉 투과속도가 감소함을 알 수 있다.

<표 9> PET/Clay 나노복합재의 물성 변화

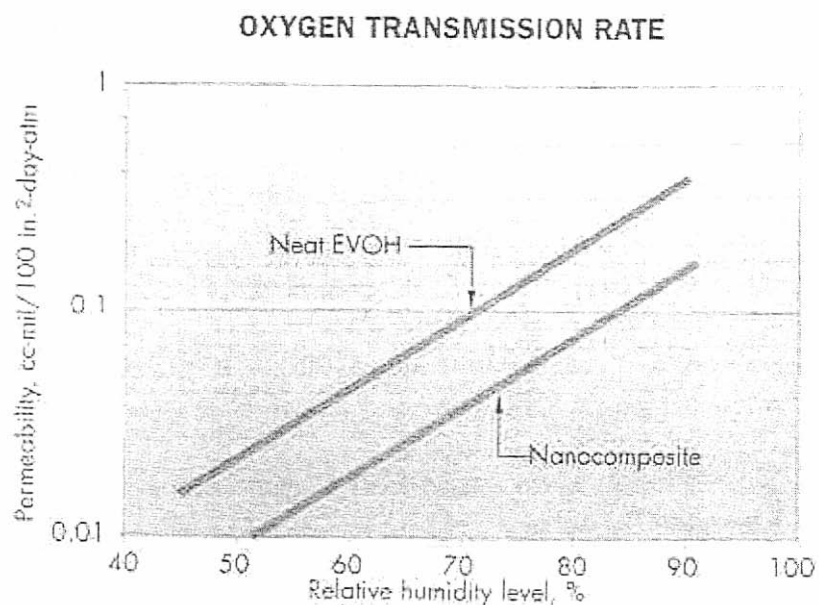
성질	단위	PET/Clay 나노복합재	PET
Clay	Wt%	3	0
굴곡강도	Kgf/cm ²	1,200	730
굴곡탄서율	Kgf/cm ²	34,069	23,000
열변형 온도	°C (18.6kg/cm ²)	104	71
CO ₂ 손실	%	18.10	22.73

분자 나노복합재에서 가스나 수증기의 투과 속도가 감소하는 현상, 즉 차단성의 향상은 식품포장재 등의 분야에서 매우 중요하게 취급되는 특성으로 <그림 9>와 같이 층상 실리케이트의 큰 종횡비(aspectratio)로 인하여 투과물질의 통과 거리가 길어지기 때문인 것으로 추정된다



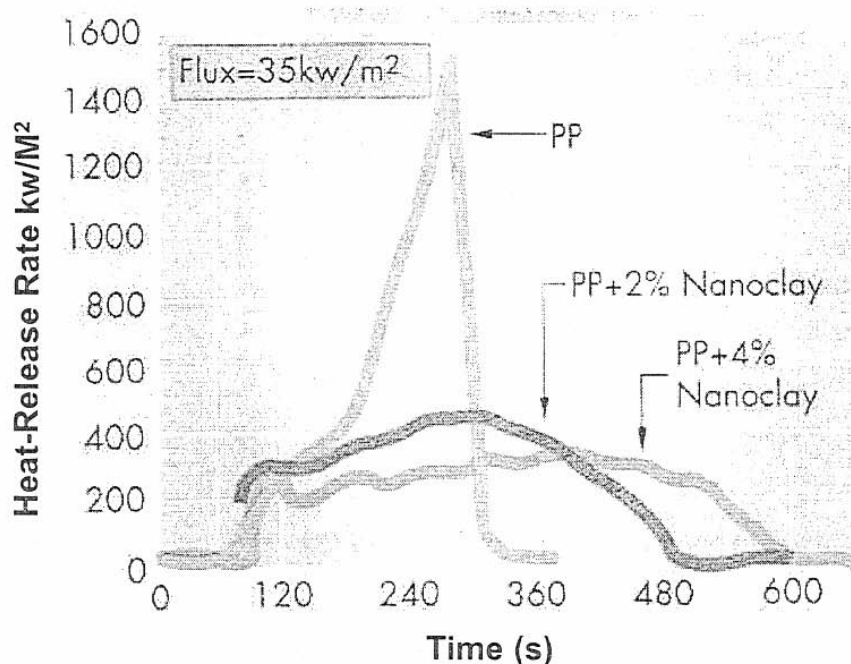
<그림 9> 나노스케일의 층상 실리케이트를 포함하는 나노복합재의 투과 경로]

차단성이 증가하는 현상은 다른 수지를 사용하는 경우에서도 흔히 관찰되는데 고차단성의 특성을 갖는 EVOH 수지에서도 나노화하면 동일 상대습도에서 <그림 10>과 같이 산소투과속도가 1/2 정도로 감소하며 또한 나일론 수지에서도 나노화하면 산소 차단성이 크게 감소하는 것으로 보고되고 있다.



<그림 10> EVOH 나노복합재의 산소투과 속도 변화

강도 향상이나 가스 차단성의 개선 이외에도 나노개념을 이용하여 난연성을 향상시키는 결과도 많이 보고되어 있는데 불에 잘 타는 폴리프로필렌(PP)을 나노복합화하면 <그림 11>과 같이 발열속도가 현저히 감소한다고 보고되어 있다. 이와 같이 난연성이 개선되면 기존의 할로겐계 난연제를 사용하는 난연고분자를 대체하여 인체에 부해한 신규 난연수지의 개발이 가능할 것으로 보인다.



<그림 11> 리프로필렌 나노복합재의 발열특성

열경화성 고분자 나노복합재 제조기술은 나노미터 크기의 입자(grain)나 섬유(fiber), 혹은 판(plane)상 형태의 충전재(filler)를 분자량 수 백 ~ 수 천 정도인 올리고머로 구성되어 있는 열경화성 액상 수지계에 분산시켜 열에 의해 경화시킴으로써 나노복합재를 만드는 기술로서 중합법에 의한 고분자 나노복합재 제조기술이라고 할 수 있다.

유리섬유나 탄소섬유 매트에 에폭시 수지나 불포화 폴리에스터 수지가 함침된 섬유강화 고분자 복합재료는 우주항공재료 및 고강성 구조재료로 널리 이용되어 왔는데 이러한 전통적인 열경화성 고분자 복합재료는 충격에 비교적 약해 취성

(brittleness)이 있고 장시간 사용시 적층(laminate)판 사이가 벌어지는 박리(delamination) 현상이 일어나는 단점이 있다. 그렇지만, 나노미터 두께의 판 상 실리콘케이트가 층을 이루고 있는 구조의 무기 점토입자가 분산된 섬유 강화 열경화성 고분자 나노 복합재료 제조기술은 기존의 복합재료가 안고 있는 취성 및 박리 문제를 극복할 수 있을 뿐만 아니라 열경화성 고분자 매트릭스의 우수한 강도, 내용제성, 방염성 및 내열성을 기대할 수 있어 기술적으로 월등히 우수한 특징이 있다.

이상 살펴본 바와 같이, 고분자 나노복합재는 층상실리콘케이트를 5% 정도로 소량 사용하면서도 특성을 대폭 향상시킬 수 있는 장점이 있기 때문에 고분자 고나련 연구자 및 기업의 큰 관심을 끌고 있다. <표 10>에 발표된 자료들을 정리하여 고분자를 나노복합재화 할 경우의 특성 변화를 나타내었다.

<표 10> 고분자 나노복합재의 특성 변화

물성	항목	원래의 고분자와 비교한 향상 정도
기계적열적 물성	- 인장강도	향상 약 20% 정도 상승
	- 파단신율	현저히 감소 약 100% 의 10% 이하로 감소
	- 굴곡강도	향상 약 50% 정도 상승
	- 탄성율	향상 20% 정도 감소하는 것이 많음
	- 충격 강도	다소 감소 PA6는 상당하여 상승
	- 인장 크립성	향상 PA66은 약 절반 정도 감소
	- 마찰계수	감소 PA66은 마모량이 절반 정도 감소
	- 마모성	향상 비정성 고분자는 10~20℃ 상승
	- 열변형 온도	상승 결정성 고분자는 80~90℃ 상승
	- 열팽창계수	감소 40% 정도 감소

기능적 성질 - 수증기 투과도 - 가스 투과도 - 연소성 - 내후성 - 생분해성	감소 감소 향상 불명 불명	1/2~1/5로 됨 1/2~1/5로 됨 열전달이 현저히 느려짐 향상과 감소의 양쪽 경향이 있음
성형성 - 용융시의 유동성 - 성형 수축률 - 웰드 강도	향상 불변, 감소 약간저하	유동성 증가 같은 정도에서 20%까지 감소함
기타 - 비중 - 투명성 - 흡수성 - 치수안정성	거의불변 향상 향상 향상	거의 불변(1~2% 증가) PA의 경우 투과율 4배 증가 흡수 속도가 감소(평형 흡수율은 동일) 치수변화율1/3~1/4로 향상됨