

고분자 그래프팅에 의한 일라이트 점토광물의 분산특성

이흥재 · 이해선* · 장정호*[†] · 이상천[†]

경희대학교 치과대학 악안면생체공학교실, *한국세라믹기술원 융합바이오세라믹소재센터
(2020년 1월 8일 접수, 2020년 2월 15일 수정, 2020년 3월 3일 채택)

Dispersion Characteristics of Illite Clay Minerals by Polymer Grafting

Hong Jae Lee, Hye Sun Lee*, Jeong Ho Chang*[†], and Sang Cheon Lee[†]

Department of Maxillofacial Biomedical Engineering and Institute of Oral Biology, School of Dentistry,
Kyung Hee University, Seoul 02447, Korea

*Center for Convergence Bioceramic Materials, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Cheongju 28160, Korea
(Received January 8, 2020; Revised February 15, 2020; Accepted March 3, 2020)

초록: 본 연구에서는 일라이트(illite) 점토광물의 표면을 고분자 그래프팅으로 개질하는 기술 및 표면개질된 일라이트의 유기용매상 분산거동 증진에 대한 연구를 진행하였다. 일라이트 표면개질을 위한 첫 단계로, 실란화 기술을 이용해 일라이트 표면에 일차 아민기를 도입하였고, 연속적으로 무수말레산(maleic anhydride, MAH)이 그래프트 공중합된 폴리에틸렌(polyethylene, PE)과의 표면반응을 통해 PE가 표면 그래프팅된 일라이트를 제조하였다. PE의 일라이트 표면 그래프팅은 적외선분광법, 고체핵자기공명분광법, 분말 X선 회절기법 및 열중량분석법을 사용하여 확인하였다. PE로 표면개질된 일라이트의 용액상 분산거동은 증류수 및 xylene에서 평가하였다. 수상에서 일라이트 원재료는 우수한 분산특성을 보였으나, PE로 표면개질된 일라이트는 침전거동을 보였다. 이 현상은 일라이트 표면 소수성 PE의 그래프팅에 기인한 것으로 사료된다. 반면, xylene에 분산 시 일라이트 원재료는 낮은 분산특성을 보이는 것에 반해, PE로 표면개질된 일라이트는 xylene에 용해가 가능한 표면 PE의 존재로 인해 우수한 분산특성을 보였다. 이러한 우수한 유기용매상 분산특성은 동적광산란을 이용한 용매상 산란강도 실험을 통해 추가로 입증할 수 있었다.

Abstract: We described a polymer grafting technique for surface treatment of illite clay minerals and examined the dispersion-improving behavior of surface-treated illite in organic solvents. For polymer grafting on illite surfaces, illite was first treated with silane agents to provide primary amine groups on its surfaces and was subsequently reacted with polyethylene-graft-maleic anhydride for PE grafting on illite surfaces. PE-grafted illite was characterized using Fourier transform near-infrared spectroscopy, solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, powder X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis. Dispersion behaviors of PE-grafted illite were examined in distilled water and xylene. PE-grafted illite formed precipitates in distilled water, whereas native hydrophilic illite exhibited good dispersion stability. In contrast, in xylene, PE-grafted illite exhibited excellent dispersion behavior, but native illite was precipitated. The excellent dispersion behavior of PE-grafted illite in xylene was also confirmed by monitoring scattered light intensities, which were estimated by dynamic light scattering analyses.

Keywords: illite, surface modification, polyethylene, dispersion.

서 론

일라이트는 다공성 운모류 천연 점토광물로서 1937년 미국 일리노이주에서 최초로 발견되어 Grim 등에 의해 일라이트로 명명되었고 결정구조가 밝혀졌다.¹

일라이트는 일반적으로 $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}((OH)_2,H_2O)$ 의 화학조성을 갖고 있으며 얇은 쉬트 구조가 특징이고, 다른 천연광물 대비 높은 흡착성, 탄성을 나타내며 백운모에 비해 결정도가 낮은 특징을 갖고 있다.²⁻⁵ 일라이트는 전 세계적으로 미국의 펜실베이니아주, 일리노이주, 중국 사천성 지역, 캐나다 퀘벡주 및 그리고 호주 등에서 발견되고 있으며, 국내에서는 충북 영동군에 최대 5억톤의 매장량이 추정되고 있다.^{6,7} 일라이트는 타 광물대비 탁월한 원적외선 방출효과, 항균효과, 중금속 및 유독가스 흡착 및 탈취를 통한 정화기능

[†]To whom correspondence should be addressed.
jhchang@kicet.re.kr, ORCID[®] 0000-0002-0548-0758
schlee@khu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-8560-0173
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

등 실생활에 적용되는 제품뿐만 아니라 산업적으로도 매우 큰 응용가능성을 갖고 있다.⁸⁻¹⁰ 일라이트가 발현하는 우수한 기능을 효과적으로 발휘하기 위해서는 일정 크기 수준 이하의 콜로이드 분산 상태로 제조하는 것이 요구되며, 이를 통해 건강 및 미용용품, 선도 유지용 탈취소재, 및 산업원료로서의 적용이 가능하다.¹¹ 따라서 일라이트 입도 제어 및 분산 특성 향상을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.^{6,12} 또한 일라이트는 고분자 복합소재의 충전제로 적용되어 일라이트 본연의 우수한 기능을 발현하는 새로운 복합소재 개발이 가능하므로, 충전제 고분자 복합재료 제작을 위해 용매상 과정을 사용하는 경우 일라이트의 분산특성은 매우 중요하게 고려되어야 할 부분이며, 일라이트가 고분자 매트릭스에 균일하게 분산되어 융합된다면 일라이트 본연의 기계적 물성 및 다양한 물리/화학적 특성들을 발현할 수 있을 것으로 예상된다.¹³

현재, 다양한 천연세라믹 또는 천연광물소재의 분산 특성을 증진시키는 목적으로 여러 표면처리 기술이 연구되어 왔다.^{14,15} 특히, 이러한 소재들의 표면에 고분자를 그래프팅하는 기술을 통해 분산특성을 정밀하게 제어할 수 있는 연구가 큰 관심을 받고 있다.¹⁶ 대표적인 예로, 실리카, 인산칼슘 등 천연 세라믹소재의 표면에 폴리에틸렌(PE), 아크릴계 고분자 또는 생분해성 고분자 등 다양한 고분자를 그래프팅시켜 용액상 분산특성을 향상시키거나 또는 고분자 복합재료에 충전제로 적용 시 고분자 매트릭스 내 균일한 분산을 목적으로 연구가 진행되어 왔다.¹⁶⁻¹⁸ 이러한 고분자 그래프팅법을 통한 표면처리 기술은 짧은 단계의 합성과정 및 표면처리 효율성 면에서 많은 강점을 갖고 있어 다양한 천연광물에 적용되어 왔으나, 현재까지 일라이트의 표면처리를 위해 적용된 연구는 초기단계에 머물고 있다.

따라서 본 연구에서는 일라이트의 용액상 분산특성을 향상시키고자 일라이트 표면화합 방법을 통해 PE 고분자를 그래프팅하는 기술을 개발하였다. 일라이트 표면 PE 그래프팅 여부는 적외선 분광법, 고체핵자기공명분석법, X-ray 회절분석 및 열분석을 통해 수행하였으며, 용액상 분산특성 연구는 수상 및 xylene 유기용매상 분산거동을 동적광산란 기법을 이용해 수행하였다. 본 연구를 통해 확보한 분산증진 연구결과를 차후 일라이트 융합 고분자 복합소재 개발 시 고려할 기초자료로 활용하고자 한다.

실 험

재료. 일라이트는 ㈜메텍스 제품을 사용하였다. (3-Aminopropyl)triethoxysilane(APTES), polyethylene-graft-maleic anhydride(PE-g-MAH, composition of maleic anhydride: ~0.5 wt%, density: 0.92 g/cm³ at 25 °C) 및 xylene을 Sigma-Aldrich사에서 구입한 후 부가적인 정제과정 없이 사용하였다. Toluene, methanol, *n*-hexane을 J. T. Baker 사에서 구입

한 후 부가적인 정제과정 없이 사용하였다. 실험에 사용된 물은 MilliQ Plus 기기를 사용하여 증류하였고, 탈이온화시킨 후, 역삼투압법에 의해 정제하였다.

PE가 표면 그래프팅된 일라이트 제조. 일라이트 표면처리 첫 단계로, 일차 아민기가 도입된 일라이트(illite-NH₂)를 제조하였다. 구체적인 방법으로, 일라이트 5 g을 톨루엔 100 mL에 분산시킨 후 APTES 50 mL를 넣고 110 °C에서 24시간 동안 질소조건 하에서 교반시켰다. 반응 후, *n*-hexane과 메탄올로 3번 세척한 후, 80 °C에서 24시간 동안 진공 건조시켜 최종 illite-NH₂을 획득하였다. 두번째 단계로 illite-NH₂를 사용하여 고분자 PE가 표면 그래프팅된 일라이트(illite-PE)를 제조하였다. 본 연구에서는 illite-NH₂와 PE-g-MAH의 반응 feed 무게비를 5:5로 하여 실험을 진행하였다. 일차 아민기가 도입된 illite-NH₂에 PE를 표면 그래프팅하기 위해, illite-NH₂ 3 g을 xylene 30 mL에 분산시킨 후, PE-g-MAH 3 g을 첨가하여 100 °C에서 24시간 동안 질소 하에서 교반시켰다. 반응 종료 후, 3000 rpm에서 원심분리를 통해 xylene으로 3번 세척하였고 60 °C에서 24시간 동안 진공 건조 후 최종 illite-PE를 획득하였다.

푸리에 변환 적외선 분광학 분석(Fourier-transform Infrared Spectroscopy(FTIR)). 일라이트 입자 표면 PE 그래프팅 여부를 확인하기 위하여 FTIR 적외선 분광학 분석(JASCO FT/IR-460 PLUS spectrometer, Tokyo, Japan)을 수행하였다.

Solid-state ¹H CP/MAS 핵자기공명분석(¹H CP/MAS Nuclear Magnetic Resonance). 일라이트 입자의 표면처리 후, illite-PE 표면의 PE 구조를 확인하기 위하여 고체상 ¹H CP/MAS NMR(Varian Unity Inova NMR spectrometer, Palo Alto, USA) 분석을 수행하였다.

주사전자현미경 분석(Scanning Electron Microscopy (SEM)). (주)메텍스사의 일라이트와 고분자가 그래프팅된 일라이트 입자의 형태와 사이즈 확인을 위하여 주사전자현미경 분석을 시행하였다. 일라이트 입자는 파우더 형태로, carbon tape에 직접 고정시킨 후 추가 코팅 없이 NOVA NANO SEM 450(FEI)을 통하여 촬영되었다. SEM 이미지 내 20개의 입자를 랜덤하게 선별해 평균 크기와 standard deviation을 구하였다.

X-Ray Diffraction 분석(XRD). 일라이트 표면처리 과정 후에도 일라이트의 결정구조가 유지되는지 여부를 확인하기 위하여 X-Ray diffractometer(D8 Advance, Bruker)를 이용한 결정구조 분석을 수행하였다.

열분석(Thermogravimetric Analysis(TGA)). PE가 그래프팅된 illite-PE 표면의 PE 함량 및 표면 그래프팅 효율을 확인하기 위해 TGA 분석을 한국산업기술시험원에 의뢰하여 수행하였다. TGA 분석은 NETZSCH사의(모델명: STA 409PC) 기기를 사용하여 수행하였으며, 무기물인 일라이트 입자와 PE를 표면 그래프팅한 유/무기 일라이트 입자를 질소 가스

하에서 분당 10 °C로 800 °C까지 열을 가하여 손실된 질량으로부터 일라이트 입자 표면에 그래프팅된 PE의 무게비 함량을 확인하였다.

PE로 표면기능화된 일라이트 입자의 용매상 분산거동 평가. PE가 표면 그래프팅된 illite-PE의 용매상 분산거동을 관찰하기 위해, 표면처리되지 않은 일라이트, illite-NH₂, 및 illite-PE를 수용액상 및 xylene에 각각 분산시켜 분산거동을 평가하였다. 각 샘플의 10 mg/mL 농도의 수상 분산액 및 xylene 분산액을 준비하여, equilibrium 상태에서의 분산상에 대한 optical image를 얻었다. 분산안정성 실험은 각 분산액을 vortexing으로 5분간 혼합 후 5분 후에 평가하였다.

동적광산란(Dynamic Light Scattering)을 이용한 PE 그래프팅된 일라이트 입자의 용액상 분산도 분석. PE가 표면 그래프팅된 illite-PE의 용매상 분산거동에 대한 추가 실험을 위해, 표면처리되지 않은 일라이트, illite-NH₂, 및 illite-PE의 xylene 상의 분산도를 동적광산란 분석을 통해 분석하였다. 각 샘플을 증류수 또는 xylene에 10 mg/mL의 농도로 분산시킨 후, Malvern사의 Zetasizer Nano ZS90을 사용하여 Kcps (kilo count-per-second) 값을 측정하였다.

결과 및 토론

PE가 표면 그래프팅된 일라이트 입자(illite-PE)의 제조. PE가 표면에 그래프팅된 일라이트를 제조하기 위한 합성 과정은 Figure 1에 나타내었다. 첫 단계로, 일라이트 입자 표면

의 OH 그룹과 toluene 용매상 reflux 조건에서 APTES의 반응을 통해 표면에 반응성이 강한 NH₂(일차 아민)기를 도입하여 일라이트 입자(illite-NH₂)를 얻었다. 두번째 단계로, 제조된 illite-NH₂에 PE-g-MAH를 반응시켜 PE가 표면 그래프팅된 일라이트 입자인 illite-PE를 제조하였다.

이 표면 PE 그래프팅 반응은 illite-NH₂의 표면 NH₂기가 PE-g-MAH의 maleic anhydride 고리 구조의 카보닐(carbonyl) 탄소를 공격함으로써, 최종적으로 아마이드(amide) 결합으로 PE가 일라이트 표면에 그래프팅되게 된다. PE 표면 그래프팅을 위해 사용된 (주메텍사의 일라이트는 Figure 2의 주사전자 현미경 이미지에서 보는 것처럼 판상 구조를 띠고 있으며, 표면 아민 처리된 illite-NH₂ 및 표면에 PE가 그래프팅된 illite-PE는 일라이트 원재료와 비교할 시 판상 구조 및 색상 등 시각적으로 일라이트 본연의 입자특성 변화없이 제조된 것으로 확인되었다. 일라이트와 illite-NH₂는 응집된 구조가 관찰되지 않았으나, illite-PE는 일부 응집된 부분이 관찰되었다. 이 현상은 PE의 일라이트 표면 그래프팅이 입자의 물리적 상태에 일부 변화를 가져온 것으로 사료된다. 전자현미경으로 평가한 일라이트, illite-NH₂ 및 illite-PE 각 입자의 평균 크기는 9.82±4.40, 9.44±3.48 및 9.87±4.91로 측정되었다. 크기 측정으로 판단한 결과, illite-PE의 경우 응집된 부분이 일부 존재하여 평균 입자 크기 및 standard deviation에서 소폭 증가된 크기를 보이나, 매우 큰 차이는 없다는 것을 알 수 있었다.

적외선 분광광도계(FTIR Spectrometer) 분석. FTIR 스펙트럼을 통해 illite-NH₂와 illite-PE의 표면처리에 따른 구조변



Figure 1. Illustration of the surface grafting of PE on illite surfaces.

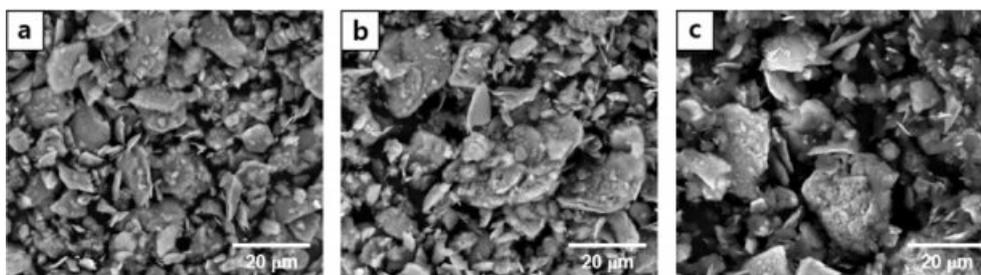


Figure 2. SEM images of (a) illite; (b) illite-NH₂; (c) illite-PE.

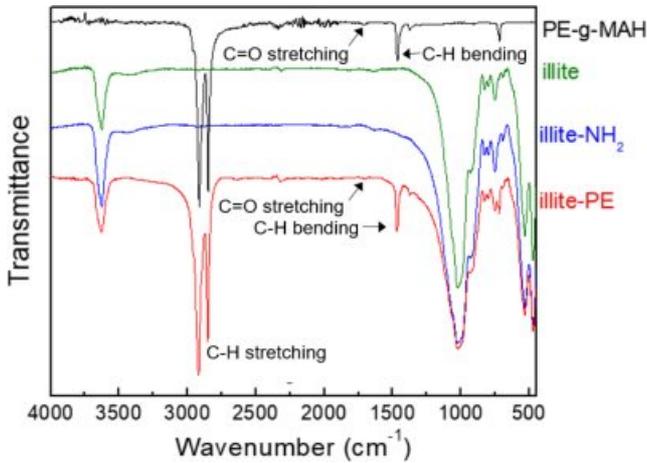


Figure 3. FTIR spectra of PE, illite, illite-NH₂, and illite-PE.

화를 확인하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이, PE를 그래프팅시킨 illite-PE에서 PE의 aliphatic C-H stretching이 2919 cm⁻¹에서 나타났고, aliphatic C-H bending vibration이 1460 cm⁻¹에서 나타남을 확인하였다. 이 결과는 일라이트에 PE가 성공적으로 그래프팅되었음을 증명하는 결과이다. 또한 1685~1710 cm⁻¹ 범위에서 weak하게 나타나는 피크는 PE-g-MAH의 미반응 anhydride의 C=O, 표면 그래프팅 반응 후 개환된 형태의 C=O 피크 및 PE 그래프팅으로 형성된 아마이드의 C=O 피크가 혼합되어 함께 나타나는 것으로 해석할 수 있다. Aldrich사로부터 공급받은 PE-g-MAH 중 MAH는 ~0.5 wt%의 매우 낮은 함량이므로 illite-PE의 C=O stretching은 상대적으로 weak한 피크가 나타나는 것으로 해석된다.

Solid-state ¹H CP/MAS Nuclear Magnetic Resonance (¹H CP/MAS NMR) 분석. 고체상 NMR 분석을 통해 일라이트 표면의 PE 그래프팅 유무를 확인하였다. Figure 4에 나타난 바와 같이, 일라이트 원재료에서 발견되지 않았던 새로운 피크가 illite-NH₂ 샘플을 분석했을 때 1.97 ppm에서 약하게 발견되었다. 이 결과는 일라이트의 표면에 반응된 APTES의 -CH₂CH₂CH₂- 그룹에 기인한 것으로 사료된다. 주목할 점은 illite-PE의 경우 1.82 ppm에서 강한 피크가 발견되었다. 이 피크는 PE의 일라이트 표면 그래프팅의 결과로 존재하는 -CH₂CH₂- (ethylene protons)에 기인하여 나타나게 된 것으로 분석되었다. 일라이트와 illite-NH₂의 스펙트럼에서 발견되는 6~10 ppm 범위의 chemical shift는 protonation of silicate oxygen에 기인하는 것으로 알려져 있다.¹⁹ illite-PE의 경우 이 피크가 사라지는 것은 38.4 wt%의 많은 함량의 PE가 그래프팅되면서 일라이트 표면을 shielding함과 동시에, PE의 -CH₂CH₂-이 과량 존재하므로 6~10 ppm에서 나오는 피크 대비 -CH₂CH₂-의 상대적 강도가 매우 강해서 PE에 해당하는 1.82 ppm만 발견되고, 6~10 ppm에서의 피크 강도는 구분이 안 될 정도로 낮아짐에 따른 것이라 사료된다. 따라서 고체

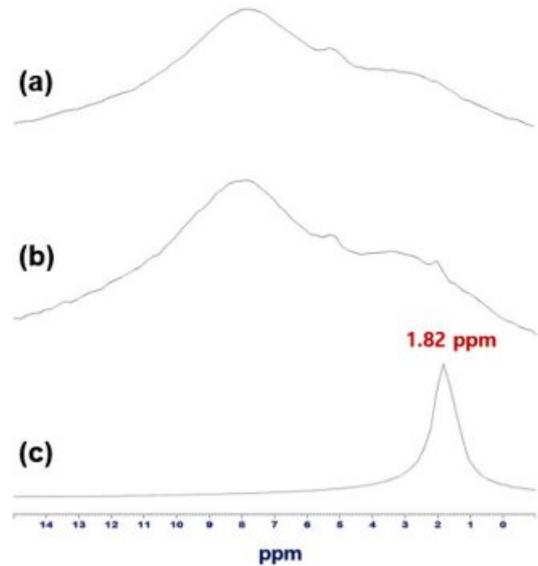


Figure 4. Solid-state ¹H CP/MAS NMR spectra of (a) illite; (b) illite-NH₂; (c) illite-PE.

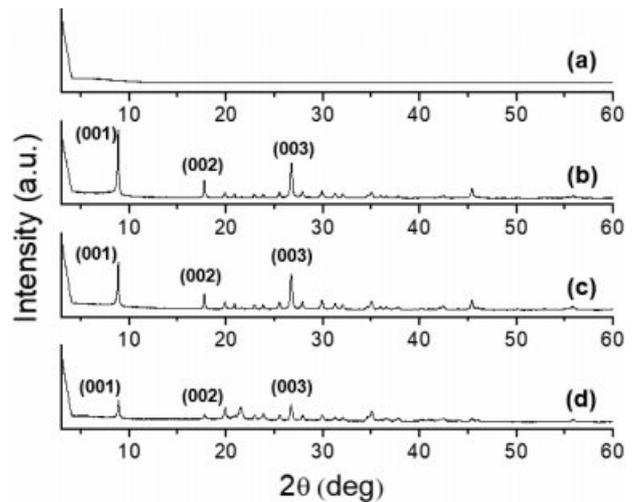


Figure 5. XRD patterns of (a) PE-g-MAH; (b) illite; (c) illite-NH₂; (d) illite-PE.

상 NMR 분석을 통해 PE의 일라이트 표면의 성공적인 PE 그래프팅을 확인할 수 있었다.

X-Ray Diffraction(XRD) 분석. 일라이트 표면의 PE 그래프팅 반응이 일라이트 결정상에 영향을 미치는지 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. Figure 5에 나타난 바와 같이, (001), (002), (003) 결정 피크를 포함한 일라이트의 주요 피크들이 아민 처리된 illite-NH₂와 PE 그래프팅된 illite-PE에서도 동일한 위치에서 관찰되는 것이 확인되었다.^{20,21} 따라서 유기용매상 반응을 통한 PE 그래프팅 과정은 일라이트의 결정구조를 변화시키지 않았으며, 본 연구에서 목적하는 바대

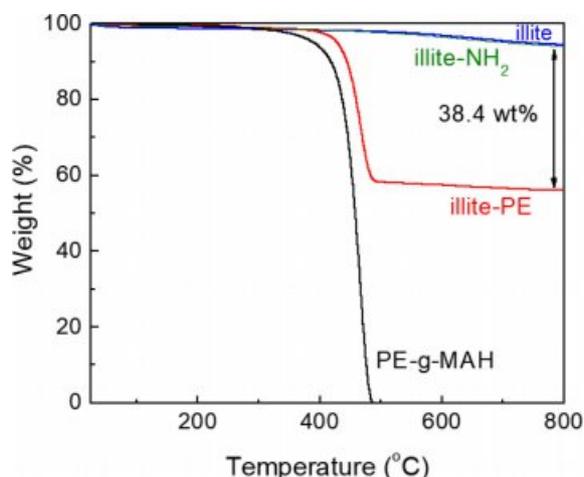


Figure 6. TGA thermograms of illite, illite-NH₂, illite-PE, and PE-g-MAH.

로 일라이트 표면에 한정되어 반응이 진행된 것을 확인하였다.

PE가 표면 그래프팅된 일라이트의 표면 고분자 함량. 일라이트 표면에 PE가 그래프팅되어 존재한다는 결과를 기반으로, 일라이트 표면에 그래프팅된 PE 무게비를 확인하기 위해 TGA 열분석을 수행하였다. Figure 6에 나타난 것처럼, 800 °C까지 승온하였을 때 일라이트의 중량감소는 5.55 wt% 이고 illite-NH₂는 5.93 wt%로 측정되었다. 따라서 두 소재 사이에 0.38 wt% 차이는 표면 반응된 APTES에 기인한다고 이야기할 수 있다. 아민 도입을 위한 반응은 일라이트의 표면에서만 제한적으로 일어나므로, 반응 시 사용했던 일라이트 (5 g) 대비 많은 양 APTES(50 mL)을 반응시켰음에도 미량의 APTES가 표면에 도입된 것으로 사료된다. 최종 결과물인 PE가 표면 그래프팅된 illite-PE의 경우 44.8 wt%의 무게손실이 일어남을 확인하였다. 이러한 결과로부터 무기물인 일라이트에 유기물인 PE가 illite-PE의 경우 무게비 38.4 wt%로 표면 그래프팅되었음을 확인할 수 있었다.

PE가 표면 그래프팅된 일라이트의 PE 표면 그래프팅 효율 및 수득률. PE가 표면 그래프팅된 illite-PE의 제조 시, PE의 그래프팅 효율이 매우 중요하다. PE의 일라이트 표면 그래프팅 효율이 낮은 경우, 표면 그래프팅 반응 시, 일라이트 대비 과량의 PE를 사용해야 한다는 단점이 있다. 따라서 표면에 그래프팅되지 않은 PE가 waste로 폐기되는 손실이 있기 때문이다. 본 연구에서는 일라이트 무게 대비 feed PE가 100% 표면 그래프팅된 상태를 표면 그래프팅 효율 100%로 설정하고, TGA 분석을 통해 산출한 결과를 토대로 76.8%의 표면 그래프팅 효율을 얻었다. 이 결과는 일라이트의 높은 표면 반응성에 기인하는 것으로 사료되며, 높은 표면 그래프팅 효율을 보인다고 할 수 있다. PE가 표면 그래프팅된 illite-PE의 제조 시, 반응 프로세스 진행 후 total feed 반응물의 무게 대비 최종적으로 확보되는 illite-PE의 무게, 즉 수득률을 높

이는 것이 매우 중요하다. illite-PE의 수득률이 낮은 경우, 요구되는 양의 illite-PE를 확보하기 위해 과량의 PE와 일라이트를 사용해야 한다는 단점이 있다. 따라서 일라이트 표면의 PE 그래프팅 반응 종료 후, work-up 프로세스에서 illite-PE의 손실을 줄일 수 있도록 정제 과정 시 loss가 발생하지 않는 route를 택해서 실험을 하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 반응 종료 후, 원심분리, 유기용매로 미반응 PE washing, 마지막으로 진공건조를 통해 큰 손실이 발생하지 않도록 정제과정을 수행하였다. PE가 표면 그래프팅된 일라이트인 illite-PE 제조 시, feed 일라이트 및 feed PE의 무게를 합한 무게가 얻어졌을 경우를 100% 수득률로 설정하였으며, 중량비 평가를 통해 79.2%로 표면처리된 일라이트의 높은 수준의 수득률을 얻었다.

PE로 표면 기능화된 일라이트 입자의 용매상 분산거동 평가. 일라이트에 PE가 표면 그래프팅된 illite-PE의 용매상 분산거동을 관찰하기 위해, 일라이트, illite-NH₂, illite-PE를 증류수 및 xylene에 분산시켜 분산거동을 평가하였다. 증류수에서 분산상 평가를 통해 얻을 수 있는 정보로, 일라이트, illite-NH₂는 일라이트의 표면 친수성에 기인해 분산이 안정적으로 이뤄질 것으로 기대되나, 표면에 PE가 그래프팅된 illite-PE 경우, PE의 소수성 특성으로 인해 수상에서 안정적인 분산이 관찰되지 않고 침전이 일어나 상분리가 될 것으로 예측되었다.

Figure 7(a)처럼, 수용액상 분산거동을 조사한 결과, 예측한 바와 같이 일라이트 및 illite-NH₂는 수용액상에서 안정적인 분산상을 형성하였으나, illite-PE는 상분리가 되어 증류수 표면에 존재하는 침전을 형성하였다. 이 결과는 PE-g-MAH의 밀도가 0.92 g/mL로 물보다 낮은 밀도의 PE가 일라이트 표면에 그래프팅된 것으로부터 유추 가능하였다. 따라서 illite-PE가 수상에서 upper phase에 침전으로 부유하는 것으로 해석할 수 있다.

이러한 수상 분산특성을 추가로 분석하기 위해 동적광산란을 이용한 각 분산상 샘플의 광산란 강도(scattering intensity)를 측정하여 Kcps로 표현하였다. 광산란 강도는 콜로이드 하이드리드 소재의 용액상 분산안정성을 평가하는 주요 수단으로 사용되고 있다.²² Figure 7(b)처럼 일라이트 및 illite-NH₂는 광산란 강도가 수상에서 강하게 나타났다. 이 결과는 Figure 7(a)에 나타난 일라이트와 illite-NH₂의 분산상과 일치하는 현상이다. 반면, illite-PE의 경우 광산란 강도가 급격히 감소하였다. 이는 소수성 PE 표면 그래프팅에 따른 분산력 감소에 의한 것으로, Figure 7(a)의 분산거동과 일치하는 결과를 나타내었다.

Xylene 용매를 이용한 분산상 평가를 통해 얻을 수 있는 정보는, xylene이 PE의 양용매(good solvent)로 작용하므로, 일라이트 표면에 PE가 성공적으로 표면 그래프팅되어 있다면 xylene에서의 분산특성이 대조군 일라이트에 비해 월등히

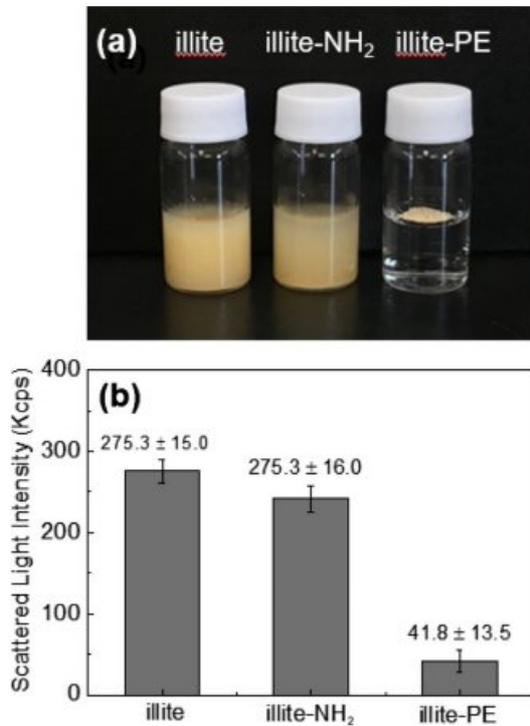


Figure 7. (a) Dispersion behaviors; (b) scattered light intensities of illite, illite-NH₂, and illite-PE in the aqueous phase.

향상될 것으로 기대된다. Figure 8(a)에 나타난 일라이트 및 illite-NH₂은 xylene상에서 입자의 과도한 응집 현상을 통한 침전 형성이 관찰되었다. 이와는 상반되게, illite-PE는 xylene상에서 월등히 향상된 고분산 특성을 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 xylene상 분산도에 대한 추가 정보를 제공해주는 데이터를 동적광산란 분석을 통해 확보하였다. Figure 8(b)에 일라이트, illite-NH₂ 및 illite-PE의 xylene상 분산특성을 동적광산란을 이용한 광산란 강도로 평가하였다. 표면처리되지 않은 일라이트의 경우 117.5의 평균 Kcps를 갖는 것이 관찰되었고, 반면 PE가 표면 그래프팅된 illite-PE가 xylene에 분산된 경우 328.4의 증가된 평균 Kcps, 즉 증가된 산란 강도를 나타내었다. 따라서 초기 일라이트의 분산상 대비 179.5%의 분산도 증진율이 관찰되었다. 이를 통해, 성공적으로 PE가 표면 그래프팅된 일라이트 입자가 제조되었음을 추가적으로 확인할 수 있었다. 용매상 분산거동에서 확인한 바와 같이, PE 매트릭스와 illite-PE의 xylene상 융합과정을 통해 복합소재를 제조할 경우, PE 매트릭스 내부에 응집없이 고분산 특성을 보일 것으로 기대된다. 현재, PE를 용매를 이용해 용해시키는 과정을 통해 복합소재의 제조가 가능한 것으로 알려져 있다.²³ 따라서 illite-PE를 xylene 용매상 프로세스를 통해 PE 매트릭스와 복합화가 가능할 것으로 사료된다. 또한 PE와 일라이트 표면의 PE가 동일한 고분자이므로, PE가 일라이트 표면에 존재하는 illite-PE와 PE 필름 소재인 PE

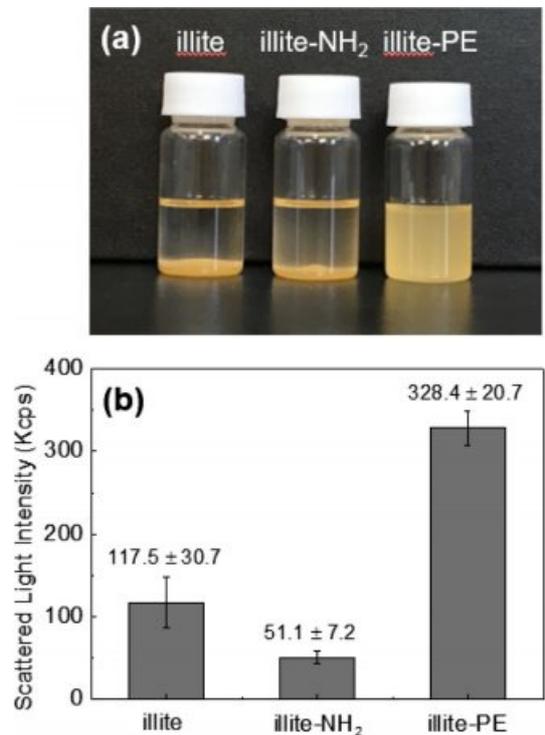


Figure 8. (a) Dispersion behaviors; (b) scattered light intensities of illite, illite-NH₂, and illite-PE in xylene.

매트릭스 고분자와 용액상 과정을 통한 복합소재(필름 및 벌크 구조체) 제조 시, PE 매트릭스와 illite-PE 표면에 그래프팅된 PE 사이의 fusion process는 계면에서의 접착력을 증진시키므로 일라이트 복합필름의 tensile modulus, tensile strength, ultimate elongation at break, 및 interfacial interaction parameter 등 제반 기계적 물성의 증진을 가져올 것으로 기대한다.

결론

본 연구에서는 PE 그래프팅을 통한 일라이트의 표면개질 기법을 확립하였다. 유기용매상 분산특성이 향상된 PE로 표면개질된 일라이트는 유기용매상에서 증진된 분산특성을 보였으며, 이 표면개질된 일라이트가 용매상 프로세스 통한 일라이트 함유 PE기반 고분자 복합소재 제조 시 적용된다면, 복합소재 내 균일한 분산 및 PE 매트릭스와 일라이트 사이의 향상된 계면접착력을 통해 기계적 물성이 증진된 복합소재의 개발이 가능할 것으로 기대된다. 또한 일라이트의 항균 특성, 유해물질 흡착특성 및 원적외선 방출 특성 등 다양한 특성이 융합된 복합소재의 개발 측면에서도 일라이트의 고분자 그래프팅을 통한 표면처리는 유용한 기술로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 논문은 한국세라믹기술원 융합바이오세라믹 소재 상용화기술개발사업, 미래창조과학부 재원으로 한국연구재단이 지원하는 바이오의료기술개발사업(No. 2017M3A9E4048170) 및 2016년도 산업통상자원부(MOTIE, Korea) 재원으로 한국산업기술평가관리원이 지원하는 산업 핵심 기술 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(10063291).

참 고 문 헌

- R. E. Grim, R. H. Bray, and W. F. Bradley, *Am. Miner.*, **22**, 813 (1937).
- J. Hower and T. C. Mowatt, *Am. Miner.*, **51**, 825 (1966).
- X. Gu and L. J. Evans, *J. Colloid Interf. Sci.*, **307**, 317 (2007).
- J. W. Im, E. Jeong, K.-W. Seo, and Y.-S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 133 (2011).
- X. Zhao, J. Li, Y. Zhang, H. Dong, J. Qu, and T. Qi, *Powder Technol.*, **271**, 262 (2015).
- J. W. Lim, E. Jeong, K. Seo, and Y.-S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 133 (2011).
- K. S. Lee, G. H. Kim, B. J. Seong, S. I. Kim, S. H. Han, S. S. Lee, M. Lee, and C. H. Yoo, *Korean J. Med. Crop Sci.*, **22**, 188 (2014).
- S. E. Haydel, C. M. Remenih, and L. B. Williams, *J. Antimicrob. Chemother.*, **61**, 353 (2008).
- C. C. Otto, J. Kilbourne, and S. E. Haydel, *J. Med. Microbiol.*, **19**, 65 (2016).
- J. L. Marco-Brown, E. M. Gaigneaux, R. M. Torres Sánchez, and M. dos Santos Afonso, *J. Environ. Sci. Health B*, **54**, 281 (2019).
- S. B. Kim, S. B. Jo, G. J. Jo, and W. S. Han, *J. Miner. Soc. Kor.*, **28**, 53 (2004).
- J. H. Kim, E. G. Jeong, S. H. Lee, W. H. Han, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 311 (2010).
- E. Jeong and Y.-S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 467 (2011).
- D. Haojie, J. Liuyun, M. Bingli, and S. Shengpei, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 17119 (2018).
- T. Mori, Y. Okada, and H. Kamiya, *Adv. Powder Technol.*, **27**, 830 (2016).
- L. G. Bach, B. T. P. Quynh, and V. T. T. Ho, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 4127 (2017).
- Z. Peng, Q. Li, H. Li, and Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 5892 (2017).
- J. Tian, Y. Tan, X. Wang, L. Gao, Z. Zhang, and B. Tang, *Mater. Res. Express*, **6**, 085347 (2019).
- S. E. Ashbrook and D. M. Dawson, "NMR spectroscopy of minerals and allied materials", in *Nuclear Magnetic Resonance*, V. Ramesh, Editor, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, vol **45**, p 1 (2016).
- C. M. López, J. L. R. Araiza, A. Manzano-Ramírez, J. P. Piñón, M. A. H. Landaverde, J. de Jesús Pérez Bueno, and Á. M. de Jesús, *Int. J. Phys. Sci.*, **6**, 5766 (2011).
- Z. Dong, M. Ling, Y. Jiang, M. Han, G. Ren, J. Zhang, X. Ren, F. Li, and B. Xue, *Chem. Phys.*, **525**, 110394 (2019).
- K. H. Min, H. S. Min, H. J. Lee, D. J. Park, J. Y. Yhee, K. Kim, I. C. Kwon, S. Y. Jeong, O. F. Silvestre, X. Chen, Y.-S. Hwang, E.-C. Kim, and S. C. Lee, *ACS Nano*, **9**, 134 (2015).
- P. N. Khanam and M. A. A. Al Maadeed, *Adv. Manuf.: Polym. Compos. Sci.*, **1**, 63 (2015).