

PET 나노복합체 제조에서 반응형 상용화제의 효과

김보원 · 이무성 · 최창남 · 고문배*

전남대학교 섬유공학과 · 신소재 기술 연구소* KIST 고분자 하이브리드 센터

1. 서론

실리케이트 적층구조를 지닌 점토광물을 고분자 매트릭스에 날개의 판상 (두께 1 nm, 폭 1 μm 정도)으로 박리·분산시켜 제조하는 고분자/점토 나노복합체에 관한 연구가 최근 큰 관심을 끌고 있다. 성공적으로 나노복합체가 제조되는 경우 중량의 5 wt % 정도의 점토광물의 첨가만으로도 탄성계수, 인장강도, 열변형 온도, 기체투과도 및 난연성 등의 물성이 획기적으로 향상된다고 보고되어 있다[1-6]. 본 연구에서는 실리케이트 판 사이에는 매우 강한 정전기적 인력이 작용하고 있어 유기 고분자가 이들 구조에 삽입되어 판상 구조를 박리시키고 고분자와 실리케이트 층 사이의 친화력을 높일 수 있도록 점토광물에 유기화처리를 먼저 행하였다. 다음으로 고분자/점토 나노복합체를 용융혼합 방법으로 제조시[7-8], 비상용 고분자 블렌드의 상용화에 사용되는 반응형 상용화 방법을 적용시켜 매트릭스와 실리케이트 표면과 상호작용을 높일 수 있는 상용화제를 선택, 유기화처리된 점토광물과 먼저 혼합한 후 이것을 PET와 용융혼합하여 나노복합체를 제조하였다. 매트릭스 내의 실리케이트 층의 박리, 분산된 정도는 X-ray 분석과 투과전자현미경으로 관찰하였다. 또한 실리케이트의 함유가 고분자의 강도에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위하여 인장실험 및 역학적 물성 분석을 행하였다.

2. 실험

2.1 재료

Matrix로 사용된 PET는 삼양사 제품으로 분자량 18,000 g/mol 정도이다. 점토는 일본 Kunimine Ind.의 Kunipia F이고 고분자 및 반응형 상용화제와의 친화성을 높이기 위하여 stearylamine으로 유기화한 후 사용하였다. 분산상으로 사용된 Low density polyethylene (LDPE)은 미국 Dow Chem사의 제품이다. 반응형 상용화제로는 프랑스 Elf Ato chem.사의 PE-GMA 8과 PE-GMA 25를 사용하였다. 이것은 Polyester 구조에 glycidyl methacrylate (GMA)가 도입된 형태로 뒤의 숫자는 GMA가 치환된 양(%)을 나타낸다. 모든 시료는 사용 전 분쇄하여 60 °C의 진공오븐에서 충분히 건조하여 사용하였다.

2.2 반응형 상용화제/SA-organoclay Master batch의 제조

먼저 반응형 상용화제와 Stearylamine으로 처리된 SA-organoclay를 90/10의 혼합 비율로 twin screw extruder(Model TSE-16-TC, Prism)를 사용하여 mixing 하였다. 이때 온도는 240°C, rotor 회전속도는 50 rpm으로 고정하였고 혼합 시간은 5분이었다. 제조된 MB는 펠릿화하였다.

2.3 PET 나노 복합체 제조

위에서 제조된 MB 중에서 완전 박리된 구조를 보이는 PE-GMA 8 MB와 PE-GMA 25 MB를 점토의 무게함량을 5 wt %로 하여 PET와 각각 용융혼합하여 PET 나노복합체를 제조하였다. 용융혼합기로는 mini-molder(Bau BA 915)가 사용되었으며 용융온도는 280 °C, 혼합시간은 5분이었다. Rotor의 회전 속도는 300 rpm으로 고정하였고(최대 전단속도 $\sim 60 \text{ s}^{-1}$), 용융혼합시 0.1 wt %의 열안정제(Ciba IR 225)가 첨가되었다.

2.4 X-ray 분석

점토 판 사이로 폴리머가 들어가 박리되는 정도는 광학 X-선 회절 장치(D/Max-1200 type, Regaku Co. Japan)를 이용하여 얻어진 회절 피크의 최대 산란각(2θ)을 Bragg의 식

$n\lambda = 2d \sin\theta$ 에 적용하여 측정하였다. 측정범위는 $2\sim 10^\circ$, 측정속도는 $2^\circ/\text{min}$ 로 하였다.

2.5 모폴로지 분석

제조된 PET 나노 복합체의 모폴로지는 투과전자현미경(JEOL 2000 FXII)을 이용하여 관찰하였다. 초박막 절단장치를 이용하여 질소 분위기 하에서 $80\mu\text{m}$ 두께의 시편으로 나노복합체를 절단한 후 200mesh의 구리 그리드에 올려 TEM 분석용 시편을 만들었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 유기화 처리되지 않은 점토를 고분자와 혼합하여 제조한 복합체의 XRD 스펙트럼이다. GMA의 존재 및 content에 상관없이 모든 경우에 7.1° 의 산란각에서 회절 피크가 관찰된다. 이 피크는 Kunipia F(1.24 nm)에 해당하는 것으로 유기화되지 않았을 경우 intercalate는 일어나지 않은 것을 알 수 있다.

다음은 유기화제의 종류에 따른 점토와 PE-GMA 8 복합체의 X-ray 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 다른 종류의 유기화제로 처리된 Cloisite 15A, Cloisite 30B 점토보다는 Stearylamine(SA) 처리된 유기화점토가 PE-GMA 8에 의해 효과적으로 박리되었음을 알 수 있다.

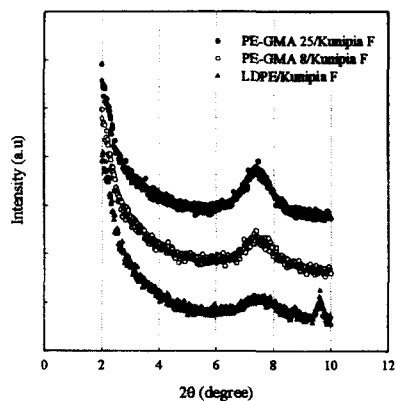


Figure 1. XRD patterns for polymer/Kunipia F(90/10) hybrids.

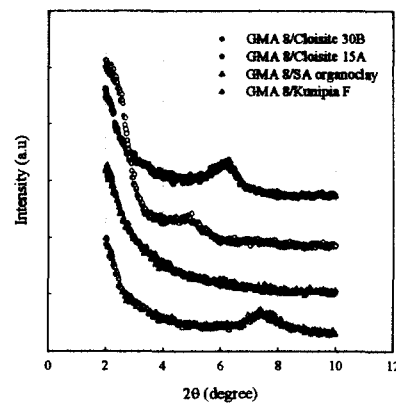


Figure 2. XRD patterns for PE-GMA 8/clays(90/10) hybrids.

Figure 3은 SA 처리된 유기화 점토를 사용하여 제조한 복합체의 회절피크를 보여준다. 관능기가 전혀 없는 LDPE 복합체에 비해 PE-GMA 8과 PE-GMA 25 복합체에서는 전혀 회절피크가 관찰되지 않는다. 이로부터 PE 분자쇄에 도입된 GMA 관능기가 SA처리 유기화 점토의 박리에 중요한 역할을 수행하고 있음을 알 수 있다. 그리고 사용된 PE-GMA 8과 PE-GMA 25의 차이는 크지 않았다.

Figure 4는 Figure 3에서 제조된 개질 PE/SA 유기화점토 복합체를 MB로 이용하여 제조한 PET 나노복합체의 X-ray 회절피크이다. GMA가 혼합되어 있는 MB의 경우 PET와 용융혼합하였을 때 점토층의 재회합이 일어나지 않고, PE-GMA의 에폭시기가 PET와 반응하여 나노복합체가 제조되었다고 가정할 수 있으며 그 화학식을 Scheme 1에 나타내었다. 반면 PET/LDPE MB의 경우 6.1 °와 9.9 °부근에서 회절피크가 관찰된다. 이는 전혀 PET 분자쇄가 점토층으로 삽입이 이루어지지 않았음을 나타낸다. 즉 PET와 LDPE MB의 용융혼합 동안에 상분리된 구조가 유지되어 PET 분자쇄가 점토층 사이로 이동할 수 없었기 때문이다.

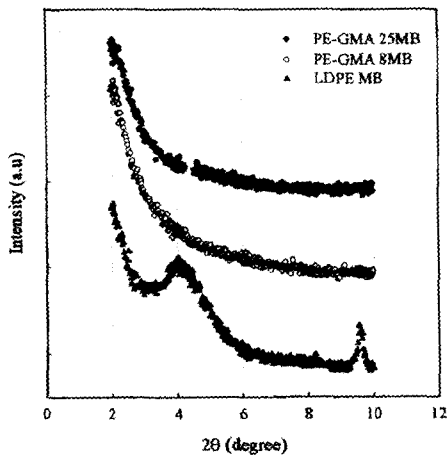


Figure 3. XRD patterns for PE-GMA MBs(90/10) and LDPE MB(90/10).

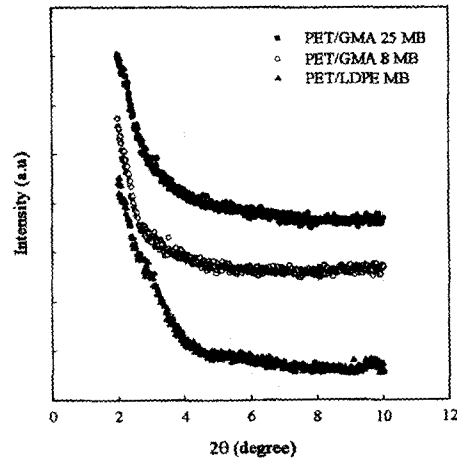
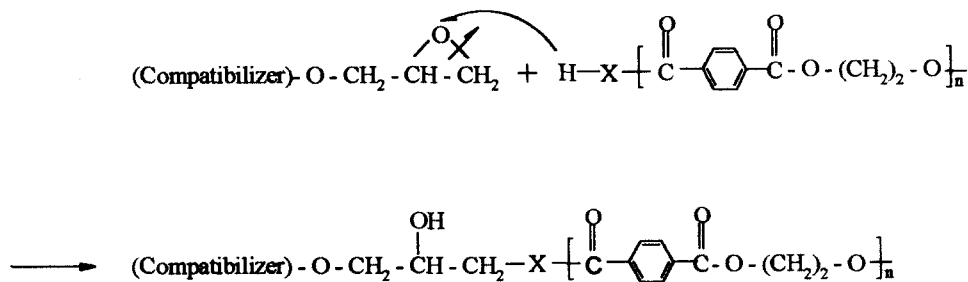


Figure 4. XRD patterns for PET/MBs hybrids.



Where X is -O- or -O-(CH₂)₂-O-

Scheme 1. The chemical reaction between epoxy group of compatibilizer and carboxyl terminal group of PET[9].

4. 참고문헌

1. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater*, **10**, 1820-1826(1998)
2. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333, 1997.
3. E. P. Giannelis, *Appl. Organometal, Chem.*, 675-680, **12**, 1998.
4. B. Hoffman and C. Dietrich and R. Thomann and C. Friedrich and R. Mulhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 57-61. 2000.
5. E. P. Giannelis, *Adv. Mater*, **8**, 29, 1996.
6. M. B. Ko and J. K. Kim, *Polymer Science and Technology*, Vol. 10, No. 4, P. 451, 1999.
7. E. P. Giannelis, *Appl. Organometal, Chem.*, 675-680, **12**, 1998.
8. L. Liu and Z. Qi and X., Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133-1138, 1999.
9. N. K. Kalfoglou and D. S. Skafidas and J. K. Kallitsis, *Polymer*, **36**, 4453-4462, 1995.