

Poly(trimethylene terephthalate)/Silica 나노 복합체의 열적특성 및 결정화거동 연구

남윤구, 임경율, 김병철

한양대학교 응용화학공학부 섬유고분자공학과

Thermal properties and crystallization kinetics of PTT/Silica nanocomposites

Yun-Ku Nam, Kyung-Yul Lim, and Byoung-Chul Kim

Division of Chemical Engineering, Hanyang University

#17 Hangdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

1. 서론

나노입자/고분자 복합체는 단위 무게 당 높은 표면적으로 인하여 더욱 우수한 기성을 고분자 매트릭스에 부여할 수 있는 장점이 있다. 현재 유무기 나노 복합체는 기계적 성질, 열적 성질 및 광학적 성질 등의 향상이 발견되면서부터 이 분야의 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 대부분의 나노 복합체에서 나노 입자간의 강한 결합력에 의해 균일한 분산상을 얻기 힘든 것으로 알려져 있다[1]. 이를 개선하기 위한 연구로는 졸-겔법, in-situ polymerization 및 thermal relaxation technique 등의 다양한 방법이 보고되어 있으나 이러한 방법은 분산 과정이 복잡하고 생산성이 낮아 산업화하는데 많은 문제점을 지니고 있다[2-4].

대부분의 범용 고분자는 용융 혼합을 통하여 제품이 생산되고 있다. 그리고 나노 복합체의 상용화 역시 일반적인 용융 혼합을 통해 이루는 것이 기본적인 과정이다. 따라서 본 연구에서는 인터널 믹서를 사용하여 나노 입자와 고분자를 혼합했다. 나노 입자로는 선행된 여러 실험을 통해 기계적 강도[2]를 높여주는 것으로 알려진 실리카 나노입자를 사용하였으며 고분자 매트릭스로는 poly(trimethylene terephthalate)(PTT)를 사용하였다. PTT는 상업적으로 사용되는 폴리에스테르계 고분자 중 대표적인 poly(ethylene terephthalate)(PET), poly(butylene terephthalate)(PBT)와 같은 계열의 고분자이며 분자구조내에 3개의 메틸렌기를 가지고 있다. PTT에 실리카 나노 입자를 중량별로 블렌딩하여 PTT/실리카 복합체의 기본적인 열적 성질과 결정화 거동에 대하여 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. PTT/실리카 나노 복합체의 제조

실리카(Aldrich co.) 나노입자의 비율을 05, 1, 2 wt%로 하였으며 Haake rheometer(Rheomix 600, Ger.)를 이용하여 60 rpm, 250 °C의 조건으로 5분간 PTT(SK)와 혼합하여 나노 복합체를 얻었다. 각 시료는 실리카 함량에 따라 PTT, PTT/si0.5, PTT/si1 및 PTT/si2로 명명하였다.

2.2. 열적 특성 분석

혼합한 시료의 기본적인 열적 특성을 알아보기 위하여 시료를 필름 형태로 만들었으며 시차주사열량계(Perkin-Elmer DSC7)를 사용하였다. 260 °C에서 열 이력을 완전히 제거한 후 T_g 이하의 온도로 급냉 시킨 시료를 사용하였으며 10 ~ 260 °C의 온도범위에서 승온 곡선과 강온 곡선을 얻었다. 이 때 변온 속도는 10 °C/min으로 하였다..

2.3. 결정구조 분석

복합체의 결정 구조분석을 위하여 X-ray diffractometer(Rigaku Denki, Ni-filtered $CuK\alpha$ radiation at 40 kV, 100 mA)를 사용하여 광각 X선 회절패턴을 얻었다. scan speed는 5 °/min으로 5 ~ 45 °의 2θ 범위에서 측정하였다.

2.4. 결정화 거동 분석

실리카 나노 복합체의 결정화 거동을 살펴보기 위하여 시차주사열량계를 이용하여 등온결정화 실험을 하였다. PTT는 190, 194, 198, 202 그리고 206 °C에서 각각 결정화 시켰으며 나머지 시료는 4 °C의 온도차를 두고 194 ~ 210 °C의 온도에서 결정화 시켰다. 이때 각 시료는 260 °C에서 5분간 용융시켜 열이력을 제거한 후 원하는 결정화 온도로 500 °C/min으로 냉각시킨 후 1 시간동안 등온 결정화 시켰으며 다시 T_g 이하의 온도인 10 °C로 급냉시킨 후 승온하면서 용융곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

각 시료의 기본적인 열적 특성을 DSC를 사용하여 측정하였으며 Table 1에 측정값을 나타내었다. 각 시료들의 T_g 와 T_m 은 큰 차이를 보이지 않으며 용융열량 역시 60 J/g내외로 결정화도 역시 큰 차이를 갖지 않는 것으로 나타났다. 하지만 실리카 나노 입자가 첨가되었을 때의 T_c 는 170 °C에서 190 °C부근으로 약 20 °C정도 상승하였다. Figure 1은 각 시료의 3rd run과 3rd run후의 cooling run을 수행하여 얻은 곡선이다. Figure 1(b)를 보면 실리카를 함유한 복합체의 경우 결정화 피크가 PTT보다 결정화 온도 폭이 좁게 나타난 것을 알 수 있다. 이것은 실리카 나노 입자가 PTT 매트릭스 내에서 기핵제 역할을 하여 복합체내에서의 PTT 사슬이 PTT homopolymer보다 높은 온도 영역에서도 충분히 결정을 형성하고 비교적 균일한 크기의 결정을 형성하는 것으로 사료된다. 170 °C에서 24 시간 동안 결정화시킨 시료의 WAXD pattern을 Figure 2에 나타내었다. 그래프에 나타난 각 피크들은 PTT 고유의 결정면들로 실리

카 첨가에 따른 새로운 피크의 생성이나 shift를 보이지 않았다. 이것으로 보아 실리카 입자가 PTT의 결정구조에는 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. Figure 3은 각 결정화 온도에서 1 시간 동안 등은 결정화시킨 시료의 용융곡선이다. Figure 3에서 용융곡선은 모두 다중용융거동을 보인다. 이것은 재결정화-재용융에 의한 것으로 T_{m1} 은 결정화 온도에서 형성되는 결정을 나타내는 것이고 T_{m2} 는 결정생성 중 자라지 못한 불완전한 결정이 열처리 과정 중에 재결정화 또는 성장한 것에 해당한다. 평형 용점은 이 용융곡선에서 얻어진 T_{m1} 을 Hoffman-Weeks 플롯하여 얻을 수 있다[5]. Figure 4는 각 시료의 평형 용점과 T_{m1} 으로 얻어진 직선의 기울기를 나타낸 것이다. 실리카가 첨가된 PTT시료의 경우 결정화한 온도에서의 T_{m1} 값은 서로 1 °C정도의 차이밖에 보이지 않았으나 각 시료의 평형 용점을 보면 257 °C에서 242 °C까지 약 15 °C정도의 용점 강하현상이 나타났다. 이것은 각 결정화 온도에서 얻어진 용점들을 fitting한 선의 기울기 값의 감소에 기인한다. 기울기 값은 PTT의 0.67에서 PTT/silica2의 0.60까지 꾸준히 감소하였다. 이것은 기핵제 역할을 하는 실리카 함량이 증가하면서 전체적인 PTT결정의 크기가 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

3. 참고 문헌

1. M. Rong, M. Zhang, H. Liu, H. Zeng, *Polymer*, **40**, 6169-6178(1999).
2. F. W. Embs, E. L. Thomas, C. J. Wung, P. N. Prasad, *Polymer*, **34**, 4607-4612(1993).
3. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, K. Friedrich, *Polymer*, **42**, 167-183(2001).
4. K. Akamatsu, S. Takei, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, S. Takeka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Thin solid films*, **359**, 55-60(2000).
5. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **66A**, 13(1962)

Table 1. Thermal properties of PTT/silica nanocomposites

	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	H_f (J/g)	H_c (J/g)
PTT	43.1	170.2	225.9	57.8	-43.5
PTT/Si0.5	41.5	189.3	225.0	61.6	-52.0
PTT/Si1	45.3	191.4	225.0	58.1	-50
PTT/Si2	45.3	191.0	224.4	57.5	-49.2

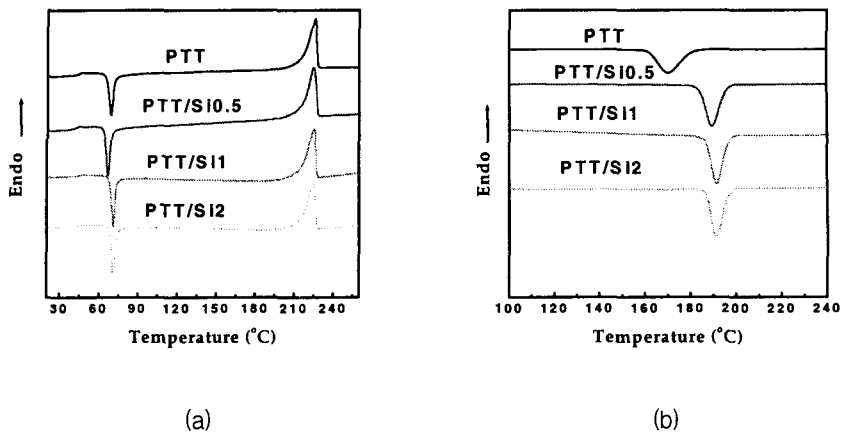


Figure 1. Thermograms of PTT/silica nanocomposites (a) Heating scan after quenching (b) Cooling scan from melt.

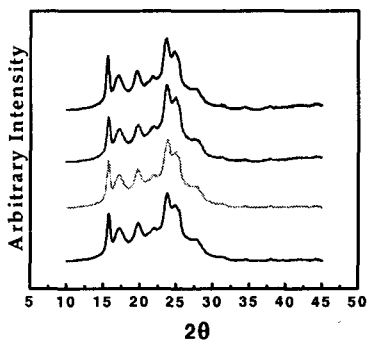


Figure 2. WAXD patterns of nanocomposites isothermally crystallized at 170 °C

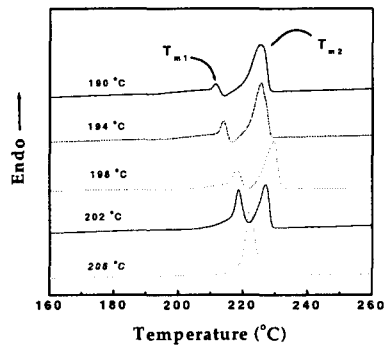


Figure 3. Melting curves of PTT crystallized for 1 hour at various temperatures

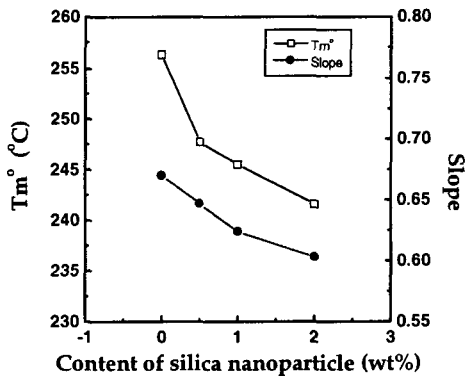


Figure 4. Plots of content of silica nanoparticle vs T_m° and slope