

PET 나노복합재료의 제조 및 특성분석

천상욱* · 손세범 · 곽승엽

The preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate) (PET)/layered silicate nanocomposite

Sang-Wook Chun, Se-Bum Son and Seung-Yeop Kwak

Key Words: PET/layered silicate nanocomposite; Exfoliated structure; Thermal decomposition of organic modifiers; Optical transparency; Thermal stability; Mechanical property

Abstract

In general, to enhance physical properties of PET-layered silicate nanocomposites ($P_{et}LSNs$), it has been well known that the organic modifiers should introduce into gallery regions. However, the organic modifiers in $P_{et}LSNs$ may result in thermal decomposition by melt processing at high temperature, and it necessarily lead to deteriorate various physical properties of final products. Therefore, in this study, $P_{et}LSNs$ excluding and including organic modifiers were prepared by solution method ($S-P_{et}LSN_{eom}$ and $S-P_{et}LSN_{iom}$), and we focused on the effects of the organic modifiers in $P_{et}LSNs$ with exfoliation structure on the crystallization behaviors, the optical transparency, the thermal stability and the mechanical property. The absence and existence of organic modifiers in $S-P_{et}LSN_{eom}$ and $S-P_{et}LSN_{iom}$ were investigated by EA and TGA, and nano-structure of silicate layers in $S-P_{et}LSNs$ was evaluated by using WXR, SAXS and TEM. $S-P_{et}LSN_{eom}$ and $S-P_{et}LSN_{iom}$ were mixed with neat PET as masterbatches by melt method ($M-P_{et}LSN_{eom}$ and $M-P_{et}LSN_{iom}$), and also neat PET was mixed with organically modified layered silicates (OLS) by conventional direct melt method ($D-P_{et}LSN$) at 270 °C. As results, it was found that $M-P_{et}LSN_{eom}$, $M-P_{et}LSN_{iom}$, and $D-P_{et}LSN$ showed a exfoliated structure and exhibited faster crystallization rate, better thermal stability and mechanical property than those of neat PET due to the dispersed and delaminated silicate layers in PET matrix. Whereas, considering organic modifiers effect, $M-P_{et}LSN_{iom}$ and $D-P_{et}LSN$ exhibited slower crystallization rate, poorer optical, thermal and mechanical properties, in comparison to $M-P_{et}LSN_{eom}$ due to the thermal decomposition of organic modifier in $P_{et}LSNs$ during melt method.

1. 서론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)는 섬유, 플라스틱 필름, 각종 음료수 병 등의 제조에 널

리 사용되는 주요 고분자 재료 중의 하나로 결정성이 크고 높은 연화점을 갖고 있으며, 강도, 내약품성, 내열성, 내후성 및 전기절연성 등에서 매우 우수한 특성을 나타내고 있다. 최근 PET에 무기물을 첨가하여 열적, 기계적 성질을 개선하기 위한 시도가 급증하고 있는데, 그 중에서도 나노 수준의 구조 제어를 통한 PET 물성의 개질, 특히 PET 유/무기 혼성 나노복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되어 지고 있는 상황이며, 이미

* 서울대학교 재료공학부

학계 및 업계에서도 큰 관심을 받고 있는 분야로 성장했다.¹¹⁻³¹ 나노복합재료는 다양한 성질의 층상 구조를 지닌 실리케이트를 고분자수지에 분산 시킴으로써 고분자 물성의 한계점을 극복하고자 하는 기술이며, 이는 기존의 무기 충전제의 입자 크기를 나노 크기까지 확대하였다는 점에서 큰 의미가 있다. 이러한 나노복합재료는 기존 마이크로 크기의 유/무기 혼성 복합체와는 차원이 다른 독특한 물성을 나타내고 성능 및 원가 면에서도 탁월한 장점을 지니고 있다. 그러나 실리케이트 층상간에 강한 반데르발스 인력과 층상 내에 존재하는 Na^+ , Li^+ 등의 이온 및 측면의 $-\text{OH}$ 그룹으로 인해 친유성인 고분자가 실리케이트 판상 내로 침투가 매우 어려우며, 물 이외의 다른 용매에 의해서도 분산이 되어 지지 않아 가공적인 측면에서 문제점을 나타내고 있다. 이를 해결하기 위해 고분자의 실리케이트 판상 간 침투를 용이케 하는 유기화제로 실리케이트를 개질 한 후, 고분자수지 내 실리케이트의 삽입 혹은 박리도를 증가시키는 방법이 이용되어왔다. 그러나 최근, 이러한 유기화제들이 고온 용융가공 시 열분해를 일으켜 오히려 나노복합재료의 기계적 혹은 열적 특성을 저하시킨다는 사례들이 보고되어 지고 있다.^{14,51} 특히 PET의 경우 높은 용융온도를 지니고 있어 대량 생산에 용이한 용융가공 시에, 필연적으로 유기화제의 열분해 현상이 발현하게 된다.^{16,71} 따라서 본 연구에서는 기존 나노복합재료가 가지는 단점인 실리케이트 분산도 문제를 해결할 뿐만 아니라, 고온 용융삽입 시 발생하는 유기화제의 열분해 문제를 근원적으로 해결하는 나노복합재료의 새로운 제조 방법을 개발하여 유기화제가 포함되지 않으면서 박리된 실리케이트 구조를 보이는 PET 나노복합재료를 제조하였다. 또한 제조된 PET 나노복합재료를 이용하여 결정화 거동과, 각종 물성을 평가하여 PET 나노복합재료에서 유기화제의 역할을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서 매트릭스 고분자로 사용된 PET는 (주)휴비스로부터 공급 받았고, 유기화 점토는, 상품명으로 SPN, 일본의 Co-op화학회사로부터 제공받았다. 이때 유기화 점토 판상사이의 층간거리는 4.4 nm, 중형비는 약 50 이다.

2.2 나노복합재료의 제조

2.2.1 용해법을 이용한 제조

용해법을 이용하여 PET 나노복합재료를 제조하기 위해, 먼저 용매A에 점토를 분산시킨후 PET를 넣고 교반 시켜 진공 건조를 통해 PET 나노복합재료 ($\text{S-P}_{\text{et}}\text{LSN}_{\text{iom}}$)를 제조하였다. 그리고 PET 나노복합재료의 유기화제를 효과적으로 제거하기 위해 용액상태의 $\text{S-P}_{\text{et}}\text{LSN}_{\text{iom}}$ 에 메탄올을 이용 침전을 시키고, 50 °C에서 24시간 동안 진공 건조하여, 유기화제가 제거한 PET 나노복합재료 ($\text{S-P}_{\text{et}}\text{LSN}_{\text{com}}$)를 제조하였다.

2.2.2 용융법을 이용한 제조

용해법으로 제조된 PET 나노복합재료 ($\text{S-P}_{\text{et}}\text{LSN}_{\text{iom}}$, $\text{S-P}_{\text{et}}\text{LSN}_{\text{com}}$)를 마스터배치화 하여 과량의 PET와 건조혼합 후, 온도를 280 °C로 상승시켜 이축압출기를 이용, 교반하였다. 압출된 PET를 수냉조에서 급냉시켜 PET 나노복합재료 ($\text{M-P}_{\text{et}}\text{LSN}_{\text{iom}}$, $\text{M-P}_{\text{et}}\text{LSN}_{\text{com}}$)를 제조하였고, 이와 상대 비교를 하기 위해 기존의 PET 나노복합재료 제조방법인 PET와 유기화 점토를 함께 이축 압출기에 넣어 PET 나노복합재료($\text{D-P}_{\text{et}}\text{LSN}$)를 제조하였다.

2.3 특성분석

용해법으로 제조한 나노복합재료에서 유기화제의 존재여부는 원소분석기 (EA)를 이용하여 확인하였다. 나노복합재료의 구조는 광각 X선 회절분석기 (WXR)와 소각 X선 산란장치 (SAXS), 그리고 투과전자현미경 (TEM)를 이용하여 분석하였다. 결정화 거동은 시차주사열량계 (DSC)와 소각 광산란 측정법 (SALS), 편광 현미경 (POM)을 통

해, 분석을 하였고, 광학특성 평가는 분광광도계를 이용하여 측정하였는데, 필름의 황변도는 ASTM D-1925 시험법에 따라 평가하였다. 열안정성은 열중량측정기 (TGA)를 이용하여 알아보고, 기계적 물성은 만능시험기 (UTM)를 이용, ASTM D-638 시험법에 의거 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기화제의 제거

유기화 점도는 실리케이트 판상사이에 침투된 암모니움 그룹이 판상사이의 거리를 증가시켜 고분자의 층간삽입을 용이케 한다. 따라서 제조한 PET 나노복합재료의 유기화제 존재여부는 EA를 통해 검출된 암모니움의 양으로 확인하였다.¹⁸⁾ S-P_{et}LSN_{iom}의 경우 0.3wt%의 암모니움이 검출된 반면 S-P_{et}LSN_{com}서는 암모니움이 검출되지 않았다. 이러한 결과로부터 S-P_{et}LSN_{com}은 유기화제가 완전 제거된 PET 나노복합재료임을 확인하였다.

3.2 PET 나노복합재료의 구조분석

PET 나노복합재료의 구조의 분석은 WXR, SAXS 그리고 TEM을 통해 고찰하였다. WXR 측정 결과, 유기화 점도가 가지는 특성피크 ($2\theta=2.3^\circ$)가 S-P_{et}LSN_{com}와 S-P_{et}LSN_{iom} 모두 사라짐을 보였으며, SAXS 측정결과에서도 bragg 굴절을 보이지 않았다. 이를 통해 S-P_{et}LSN_{com}와 S-P_{et}LSN_{iom} 모두 실리케이트들이 PET 매트릭스내에 골고루 분산되어 박리된 구조를 가짐을 알 수 있었으며, Fig 1의 TEM 분석을 통해 PET 나노복합재료의 박리된 구조를 재확인 할 수 있었다.^{19,10)}

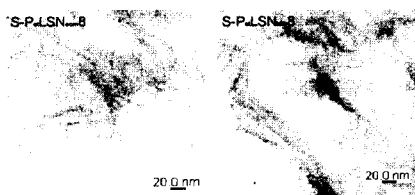


fig 1. TEM images of S-P_{et}LSN_{com} and S-P_{et}LSN_{iom}

3.3 PET 나노복합재료의 결정화 거동

나노복합재료에 존재하는 실리케이트와 유기화제가 결정화 거동에 있어 PET 매트릭스에 어떤 영향을 미치는지 DSC, POM 그리고 SALS를 통해 고찰하였다. 비등은 결정화법을 이용한 DSC 측정 결과를 변형된 아브라미식에 대입한 후 얻은 결정화 정보를 통해 실리케이트는 기핵제, 유기화제는 결정성장을 방해하는 지연제로 작용함을 알 수 있었다.¹¹⁾ 또한 POM과 SALS를 통해 관찰된 결정화 거동에서도 역시 DSC 결과와 유사한 결과를 얻었다.

3.4 PET 나노복합재료의 광학특성

고온에서 용융삽입된 M-P_{et}LSN_{com}와 M-P_{et}LSN_{iom} 그리고 D-P_{et}LSN을 필름으로 제조, 광학특성을 평가하였다. 고온가공시 열분해가 일어나는 유기화제를 제거한 M-P_{et}LSN_{com}의 경우 순수 PET와 유사한 투명도를 보이지만, M-P_{et}LSN_{iom}와 D-P_{et}LSN의 경우에는 유기화제의 열분해로 인해 제조된 필름에 변색이 발생하였다.^{16,7)} 분광광도계를 이용하여 평가된 황변도 역시 유기화제의 열분해로 인해 M-P_{et}LSN_{iom}와 D-P_{et}LSN가 M-P_{et}LSN_{com}에 비해 훨씬 높음을 보였다.

| | | | |
|--------------|----------------------------|--|---|
| Neat PET | P _{et} I Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 2.5 | M-P _{et} LSN _{com} 5 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 10 | M-P _{et} LSN _{com} 20 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 30 | M-P _{et} LSN _{com} 40 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 50 | M-P _{et} LSN _{com} 60 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 70 | M-P _{et} LSN _{com} 80 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 90 | M-P _{et} LSN _{com} 100 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 110 | M-P _{et} LSN _{com} 120 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 130 | M-P _{et} LSN _{com} 140 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 150 | M-P _{et} LSN _{com} 160 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 170 | M-P _{et} LSN _{com} 180 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 190 | M-P _{et} LSN _{com} 200 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 210 | M-P _{et} LSN _{com} 220 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 230 | M-P _{et} LSN _{com} 240 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 250 | M-P _{et} LSN _{com} 260 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 270 | M-P _{et} LSN _{com} 280 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 290 | M-P _{et} LSN _{com} 300 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 310 | M-P _{et} LSN _{com} 320 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 330 | M-P _{et} LSN _{com} 340 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 350 | M-P _{et} LSN _{com} 360 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 370 | M-P _{et} LSN _{com} 380 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 390 | M-P _{et} LSN _{com} 400 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 410 | M-P _{et} LSN _{com} 420 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 430 | M-P _{et} LSN _{com} 440 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 450 | M-P _{et} LSN _{com} 460 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 470 | M-P _{et} LSN _{com} 480 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 490 | M-P _{et} LSN _{com} 500 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 510 | M-P _{et} LSN _{com} 520 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 530 | M-P _{et} LSN _{com} 540 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 550 | M-P _{et} LSN _{com} 560 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 570 | M-P _{et} LSN _{com} 580 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 590 | M-P _{et} LSN _{com} 600 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 610 | M-P _{et} LSN _{com} 620 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 630 | M-P _{et} LSN _{com} 640 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 650 | M-P _{et} LSN _{com} 660 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 670 | M-P _{et} LSN _{com} 680 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 690 | M-P _{et} LSN _{com} 700 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 710 | M-P _{et} LSN _{com} 720 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 730 | M-P _{et} LSN _{com} 740 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 750 | M-P _{et} LSN _{com} 760 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 770 | M-P _{et} LSN _{com} 780 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 790 | M-P _{et} LSN _{com} 800 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 810 | M-P _{et} LSN _{com} 820 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 830 | M-P _{et} LSN _{com} 840 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 850 | M-P _{et} LSN _{com} 860 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 870 | M-P _{et} LSN _{com} 880 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 890 | M-P _{et} LSN _{com} 900 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 910 | M-P _{et} LSN _{com} 920 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 930 | M-P _{et} LSN _{com} 940 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 950 | M-P _{et} LSN _{com} 960 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 970 | M-P _{et} LSN _{com} 980 |
| PET Neat PET | Neat PET | M-P _{et} LSN _{com} 990 | M-P _{et} LSN _{com} 1000 |

fig 2. Transparency of melted film

3.5 PET 나노복합재료의 열안정성

열안정성은 TGA 측정으로 얻은 결과를 이용하여 분석하였다. 분석결과 유기화제의 열분해가 발생하지 않은 M-P_{et}LSN_{com}이 M-P_{et}LSN_{iom}와 D-P_{et}LSN에 비해 우수한 열안정성을 보임을 알 수 있었다.¹¹²⁾ 따라서 유기화제의 열분해가 열안정

성에 영향을 미침을 알 수 있었다.

3.6 PET 나노복합재료의 기계적 물성

기계적 물성은 UTM 측정결과를 이용 평가하였다.^{113,141} M-P_{et}LSN_{10m}와 D-P_{et}LSN의 경우 순수PET에 비해 모듈러스는 증가하였지만, 연성은 감소하였다. 반면, 유기화제의 열분해가 발생하지 않은 M-P_{et}LSN_{com}은 별다른 연성의 감소 없이 가장 우수한 모듈러스를 가졌다. 이를 통해 유기화제의 열분해가 나노복합재료에서 물성의 저하를 야기한다는 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

용해법과 용융법의 조합을 통해 유기화제가 제거된 상태에서 박리된 PET 나노복합재료 (M-P_{et}LSN_{com})를 제조하였다. M-P_{et}LSN_{com}은 기존의 방법으로 제조된 나노복합재료 (M-P_{et}LSN_{10m}, D-P_{et}LSN)에 비해 이상적인 결정화 거동을 보였다. 또한 유기화제의 열분해를 방지하여 우수한 투명성, 높은 열안정성 그리고 증가된 기계적 강도를 보였다.

참고문헌

- (1) Brozenic N. J., *Modern plastics encyclopedia*; New York, McGraw-Hill, 1986.
- (2) Lorenzo, M. L.; Errico, M. E.; Avella, M. J. *Mater. Sci.* 2002, 37, 2351.
- (3) Yusuke, I.; Satoshi N.; Eiichi, A.; Hiroshi, T.; Akimasa, A.; Akira, Y.; Tomohiro, A.; Hiroaki, T. *Chem. Mater.*, 2002, 14, 477.
- (4) Xie, W.; Gao, Z.; Hunter, D.; Singh, A.; Vaia, R. A. *Chem. Mater.* 2001, 13, 2979.
- (5) Zanetti, M.; Camino, G.; Canavese, D.;

- Morgan, A. B.; Lamelas, F. J.; Wilkie, C. A. *Chem. Mater.* 2002, 14, 189.
- (6) Zhang, G. Z.; Shichi, T.; Tong, Z. W.; Takagi, K. *Chem. Lett.* 2002, 3, 410.
- (7) Zhang, G. Z.; Shichi, T.; Takagi, K. *Mater. Lett.* 2002, 57, 1858.
- (8) Lee, D.; Char, K. *Langmuir* 2002, 18, 6445.
- (9) Jin, Y.H.; Park, H.J.; Im, S.S.; Kwak, S.Y.; Kwak, S.J. *Macromol. Rapid Commun.* 2002, 23, 135.
- (10) Beyer, F.L.; Tan, N.; Dasgupta, A.; Galvin, M.E. *Chem. Mater.* 2002, 14, 2983.
- (11) Stricker, F.; Bruch, M.; Mulhaupt, R. *Polymer* 1997, 38, 5347.
- (12) Jin, Z.; Fawn, M. U.; Alexander B. M.; Charles, A. W. *Chem. Mater.* 2001, 13, 4649.
- (13) Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strwhecker, K.; Lu, B.; Chung, T.C. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3516.
- (14) Strawhecker K.E.; Manias, E. *Chem. Mater.* 2000, 12, 2943.