

In situ 중합법에 의해 제조된 poly(ethylene 2,6-naphthalate)/modified MWNT 나노복합체의 특성 분석

지민호, 이민호, 윤여훈, 백두현

충남대학교 바이오응용화학부 유기소재·섬유시스템 전공

Characterization of Poly(ethylene 2,6-naphthalate)/modified MWNT Nanocomposites Prepared via in-situ Polymerization

Min Ho Jee, Min Ho Lee, Yeo Hoon Yoon, Doo Hyun Baik*

Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, School of Chemical and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

1. 서론

탄소나노튜브(CNTs)는 뛰어난 물리, 전기적 성질에 기인하여 다양한 분야로의 적용이 가능하고 그 잠재적 가치 역시 큰 관심을 끌고 있다. 이런 우수한 성질을 지닌 탄소나노튜브를 범용고분자에 혼입 시키게 되면 기존의 물성을 좀 더 향상 시킬 수 있다. 기존 범용 고분자와의 나노복합체로서 적용하는 방법은 크게 두 가지로 볼 수 있는데 첫째, melt-compounding[1]을 이용하는 것과 둘째, 폴리머의 중합 시 탄소나노튜브를 in situ 투입하여 중합[2]하는 방법이 있다. 일반적으로 많이 사용되고 있는 melt-compounding process는 나노복합체 제조를 위한 가장 간단한 공정이지만 탄소나노튜브의 손상을 유발할 수 있는 물리적 요소가 많다고 볼 수 있고, 또한 master batch 투입 시 분산을 위한 별도의 공정을 거치지 않았기 때문에 최종 생성물에서의 탄소나노튜브 분산 상태와 응집 정도를 가늠하기 힘들다고 볼 수 있다. 이와는 다르게 in situ 중합법에 의한 폴리머/탄소나노튜브 나노복합체의 제조는 탄소나노튜브의 in situ 투입 시 액상에서의 초음파 처리에 의한 분산을 유발시킬 수 있기 때문에 동일 함량의 탄소나노튜브 투입이라 할지라도 melt-compounding에 의해 제조된 나노복합체와는 또 다른 물성을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 산 처리된 탄소나노튜브와 범용 폴리에스터 고분자 중 최근 주목받고 있는 Poly(ethylene 2,6-naphthalate)(PEN)을 in situ 중합법에 의해 제조하고, 이때 PEN 표면의 탄소나노튜브 분산 상태와 생성된 나노복합체의 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

PEN 중합을 위한 단량체로 dimethyl 2,6-naphthalene dicarboxylate(NDC)와 ethylene glycol을 정제 없이 사용하였다. EI 및 PC 반응용 촉매로는 Mn(OAc), Sb₂O₃를 사용하였으며, 열안정제는 TPP(triphenyl phosphate), 첨가제로 TiO₂사용하였다. 나노복합체 제조에 사용된 탄소나노튜브는 순도 95%의 다중벽 탄소나노튜브를 일진나노텍에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 탄소나노튜브의 표면 개질 및 PEN/modified MWNT 나노복합체의 합성

In situ 투입과 분산성 향상을 위해 탄소나노튜브는 황산과 질산의 3:1(v/v) 혼합용액에 교반시키고, 이후 증류수의 첨가 및 진공여과를 거친 후, 100℃에서 24시간 진공 건조하여 acid-modified MWNTs [3]를 얻었다. NDC와 EG의 에스테르화 반응은 상압/촉매 반응을 기본 조건으로, 몰비는 1:1.85, 반응

온도는 198-230°C로 설정하였다. EI 반응 종결 후, 축합중합 촉매 및 각종 첨가제와 excess EG에 분산된 탄소나노튜브를 첨가하여 반응 조건은 285°C, 고진공 상태를 최종 torque 도달 후 반응을 종결하였다. 중합이 끝난 후 strand 형태로 토출 및 mechanical cutter를 이용하여 chip 상태로 절단하였다.

2.4. 분석

산 처리된 다중벽 탄소나노튜브의 표면 개질 상태는 FT-IR(FTS-175C, Bio-Rad Laboratories, Inc.), XPS(ESCA 2000, MultiLab.)로 분석하였으며, 중합된 나노복합체의 열분석은 DSC(DSC 2910, TA instrument), TGA(TGA-7, Perkin Elmer)로 열적 및 결정화 거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 탄소나노튜브의 함량이 다른 PEN/MWNT 나노복합체의 결정화거동 변화에 대한 DSC thermogram이고, table 1은 이에 따른 결과를 나타내었다. 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 순수 PEN의 T_{mc} (melt crystallization temp.)가 201°C인 반면, 탄소나노튜브 0.01wt% 첨가만으로 T_{mc} 는 224.95, ΔT 는 45.28°C로 눈에 띄는 차이가 있음을 확인 할 수 있다. 또한 T_{mc} 온도 상승이 단순한 peak의 shift가 아닌 결정화 개시 온도 차이에 의한 변화임을 확인 할 수 있다. 결과적으로 탄소나노튜브의 함량을 증가시킬수록 결정화 개시 온도 및 T_{cc} 가 증가하고 ΔT 는 감소하는 경향을 확인할 수 있다.

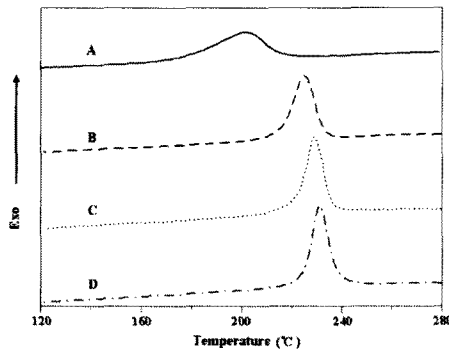


Fig. 1. DSC cooling thermograms of PEN/a-MWNT nanocomposites with different contents of a-MWNT; (A) PEN; (B) PEN/a-MWNT 0.01; (C) PEN/a-MWNT 0.05; (D) PEN/a-MWNT 0.1wt%)

Table 1. DSC results for PEN/a-MWNT nanocomposites

Materials	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_{mc}^a (°C)	T_{mc}^b (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔT (°C)
PEN	265.09	47.46	226.03	201.34	32.03	63.75
PEN/a-MWNT 0.01	270.23	54.16	242.79	224.95	35.27	45.28
PEN/a-MWNT 0.05	269.30	55.06	247.04	229.19	37.21	40.11
PEN/a-MWNT 0.1	267.05	56.34	251.91	231.25	37.74	35.8

^a Initial crystallization temperature measured on the cooling at 10°C/min

^b Crystallization temperature measured on the cooling at 10°C/min

^c Degree of supercooling, $\Delta T = T_m - T_c$

4. 참고문헌

1. J. Y. Kim, H. S. Park, S. H. Kim, *Polymer*, **47**, 1379-1389(2006)
2. S. H. Jin, Y. B. Park, K. H. Yoon, *Compos Sci Technol*, **67**, 3434-3441(2007)
3. M. A. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, H. M. E. Itkism R. C. Haddon, *Appl Phys A*, **74**, 333-338(2002)