

## 반응형 상용화제를 이용한 PET nanocomposite 제조에 관한 연구

김보원 · 이무성 · 고문배\* · 최창남

전남대학교 섬유공학과 · 신소재 기술 연구소\* KIST 고분자 하이브리드 센터

### Preparation of PET nanocomposites using reactive compatibilization

Boh Won Kim, Moo Sung Lee, Moon Bae Ko, Chang Nam Choi

Department of Textile Engineering, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju, Korea

\*Polymer Hybrid Research Center, KIST, Seoul, Korea

#### 1. 서론

최근 들어 clay 분산 nanocomposite에 관한 연구가 많은 관심을 끌고 있다.<sup>1</sup> Nanoscale 단위로 실리케이트(silicate) 점토 층이 완전히 박리(exfoliation)되면 전체 중량의 약 5 wt% 정도의 첨가만으로도 탄성계수, 강도, 열변형 온도(heat distortion temperature) 등의 물성 향상을 가져온다. 또한 적절히 배향되었을 경우 기체 투과성(permeability)의 향상의 결과도 얻을 수 있다. Nanocomposite의 제조는 크게 (1) 실리케이트 점토를 단량체에 분산시킨 후 중합에 의해 제조하는 방법, (2) 유기화된 점토를 직접 고분자와의 용융혼합하여 제조하는 방법 등이 알려져 있다.

단량체 및 유기화제의 종류, 고분자 및 상용화제의 종류 및 함량 등에 따라 실리케이트 층의 분산정도가 달라지므로 적절한 구성 성분의 선택이 nanocomposite 제조에 중요하다. (2)의 방법을 사용하는 경우 용융 혼합기의 종류 및 조건 등이 고려되어야 한다.

나노 스케일의 clay와 모노머의 in-site 중합에 의해 PET nanocomposite을 제조하려는 시도가 있었으나 약 500 nm 전후의 박리 정도만을 얻어 성공하지 못하였다.<sup>2</sup> Nanocor 사에서는 polyvinyl pyrrolidone (PVP)을 유기화제로 사용한 후, 중합법에 의해 nanocomposite 제조를 하였으나<sup>3</sup> 아직까지는 용융혼합에 의한 PET nanocomposite을 제조하려는 시도는 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 반응형 상용화 기술을 이용하여 PET nanocomposite을 제조하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시료

PET (삼양사, Mw = 18K g/ml)는 사용 전에 70 °C의 진공오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다. 반응형 상용화제로는 분자쇄 말단의 한쪽에만 -OH기가 붙어있는 "Type A" 상용화제와 분자쇄 한쪽 말단에는 -OH기가, 다른 쪽에는 에폭시기가 붙어있는 "Type B" 상용화제가 사용되었다. 관능기를 제외하고는 지방족 hydrocarbon으로 구성되었으며, 두 경우 모두 분자량은 5,000 g/mol 정도였다. Organoclay는 sodium형 clay인 montmorillonite를 stearylamine을 유기화제로 사용하여 제조하였다.

## 2.2 Master batch와 블렌드의 제조

Organoclay를 각각의 Type A와 Type B 상용화제의 비율을 달리하여 첨가하고 homogenizer를 이용하여 실온에서 30,000 rpm으로 약 10분간 교반하였다. 제조된 master batch를 70 °C의 진공오븐에서 5시간 동안 annealing 시켰다.

PET/master batch의 복합체는 mini-max molder를 사용하여 제조하였으며, 이때 혼합온도는 280 °C, rotor 회전 속도는 300 rpm, 혼합시간은 5분이었다. Organoclay의 양은 5 wt%로 일정하게 조절하였다.

## 2.3 분석

X-선 회절분석 (Regaku. co. Japan D/Max-1200)법을 이용하여 organoclay의 층간 거리 변화를 측정하였다. 이때 광원은 Cu-K $\alpha$ , 회절각의 범위는 2~10°, 속도는는 2° /min로 하였다.

제조된 복합체의 열적 특성은 시차 주사 열량계 (DSC, Perkin-Elmer DSC-7)를 이용하여 질소분위기 하에서, 20 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 사용된 재료 및 제조된 복합체의 열안정성은 열 무게 분석 (TGA, Stanton Redcroft STA-1640)를 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 속도로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 반응 상용화제/organoclay 혼합물의 X-선 회절분석 결과이다. (a)는 Type A를 사용한 경우 혼합물의 X-선 회절분석 결과이다. 4.73° 근방에서 관찰된 organoclay의 회절 피크가 온도를 높여가며 annealing 시킨 경우도, 완전히 없어지지 않았다. 반면, Figure 1의 (b)에서 보는 것처럼 무게비 90/10과 80/20의 비율로 혼합한 Type B/organoclay 혼합물의 경우는 70 °C의 온도에서도 organoclay의 회절 피크가 완전히 없어진 것을 보여주고 있다. 따라서 Type B가 Type A보다 organoclay의 실리케이트 층을 박리 시키는데 더 효과적인 것을 알 수 있다.

Figure 2는 Type B/organoclay master batch와 PET를 용융 혼합하여 제조된 복합체에 대한 X-선 회절분석 결과를 보여주고 있다. PET와 organoclay만을 혼합한 경우 Figure 2의 (a)에서와 같이 organoclay에서 관찰된 4.73° ( $d_{001}=1.9$  nm)에서의 회절 피크 대신에 2.83° 와 5.56° 에서 두 개의 피크가 보인다. Bragg 식에 의해 환산된 실리케이트 층간 거리는 2.83° 에서 약 3.1 nm이다. 따라서 PET만으로도

organoclay의 층간 거리를 어느 정도 넓힐 수 있음을 알 수 있다. 또한 (b), (c), (d)에서 Type B를 상용화제로 사용하여 제조된 복합체에서는 organoclay의 회절 피크가 관찰되지 않는다. 이로부터 사용된 Type B의 반응형 상용화제가 실리케이트 점토층의 박리에 효과적으로 작용함을 알 수 있다.

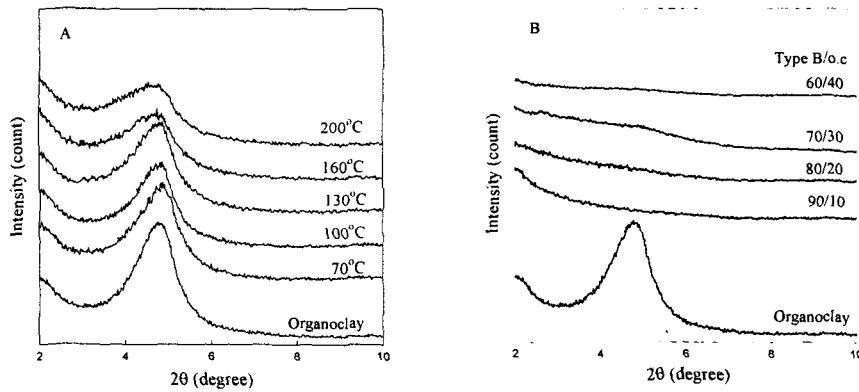


Figure 1. XRD patterns of master batches of reactive compatibilizer/organoclay. In figure A, Type A compatibilizer was used. The weight fraction of Type A and clay is 70/30. In figure B, the annealing temperature was fixed at 70 °C.

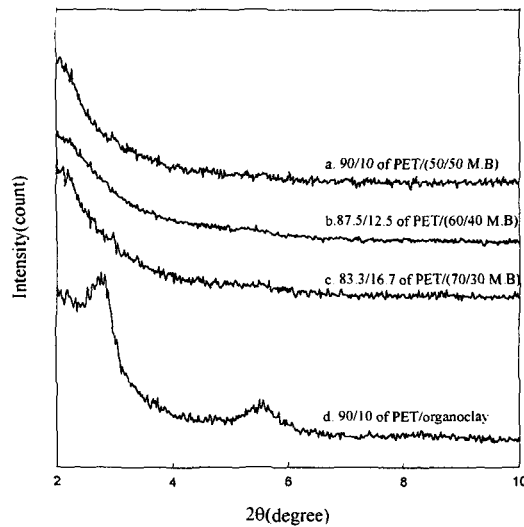


Figure 2. XRD patterns for PET/(Type B compatibilizer/organoclay) hybrids.

#### 4. 참고문헌

- 1) 고문배, 김준경, 고분자 과학과 기술, **10**, No. 4, 451(1999).
- 2) Y. Ke, C. Long, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139(1998).
- 3) K. Kamena, "Emerging Nanocomposite Technologies for Barrier and Thermal Improvements in PET Containers", Nanocor, Inc. (1999).