

**Poly(ethylene terephthalate)/Silica
나노복합체의 결정화 거동**

김수정, 채동욱, 임경울, 김병철
한양대학교 응용화학부 섬유고분자공학과

**Crystallization behavior of
Poly(ethylene terephthalate)/Silica nanocomposite**

Soo Jung Kim, Dong Wook Chae, Kyung Yul Lim, and Byoung Chul Kim
Division of Chemical Engineering, Hanyang University
#17 Haengdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

1. Introduction

최근 고분자 모체에 나노 크기의 무기 물질을 첨가한 유무기 나노복합체에 대한 폭넓은 연구가 이루어지고 있다. 고분자 나노복합체는 기존의 고분자 재료의 특성을 향상시키거나 새로운 기계적 성질, 자기적 성질, 열적 성질 등과 같은 물리적 성질의 향상을 가져오는 것으로 보고되고 있다 [1,2]. 고분자 나노복합체를 제조하는 데는 *in situ* polymerization, sol-gel processing, emulsion polymerization, 그리고 melt compounding 등의 다양한 방법이 시도되고 있다. 상기의 제조 방법 중에서 melt compounding은 적은 비용으로도 나노복합체를 만들 수 있고, 용매를 사용하지 않기 때문에 환경 친화적인 장점이 있다 [3]. 주로 나노복합체는 충상실리카리트를 사용한 연구가 보고된바 있으나 [4,5], fumed 실리카의 첨가로 형성된 고분자 나노복합체의 물리적 특성에 대한 연구는 부족한 실정이다. Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 원료가 싸고, 광범위한 소재 전개가 가능하기 때문에 가장 널리 사용되고 있는 고분자이다. PET 고분자는 초기탄성률과 강도가 크지만, 신장도, 흡습성, 그리고 제전성이 낮은 단점이 있다. 따라서, fumed 실리카를 첨가해 주었을 경우 충격 강도와 흡습성 등이 증가할 것으로 기대된다. 본 연구에서는 PET 고분자에 fumed 실리카 나노 입자를 다양한 무게비로 첨가한 후, PET-실리카 나노복합체의 물리적 성질의 변화를 고찰하였다.

2. Experimental

고분자 모체로는 효성에서 중합한 PET를 사용하였다. 충전재로는 Sigma사의 fumed 실리카(S5130)를 사용하였다. fumed 실리카의 입자 크기는 $0.007 \mu\text{m}$ (7 nm), 표면적은 $390 \pm 40(\text{m}^2/\text{g})$, 그리고 밀도는 $2.3(\text{lb}/\text{co. ft})$ 이다. PET-실리카 나노복합체는 Haake Rheomix 600를 사용하여 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 60rpm의 속도로 5분 동안 melt compounding하였다. 나노복합체는 PET의 0.5 wt%(PET/Si 0.5), 1.0 wt%(PET/Si 1.0), 그리고 2.0 wt%(PET/Si 2.0) 함량의 fumed 실리카를 첨가하여 제조하였다. 각 시료의 열적 특성은 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하여 측정하였다. 등은 결정화 온도는 pure PET는 $208 \sim 228 \text{ }^\circ\text{C}$, PET-실리카 나노복합체는 $213 \sim 233 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 간격

으로 정했다. 결정 구조는 X-ray diffractometer(Rigaku Denki, Japan)을 사용하여 5°/min의 속도로 5°~60°까지 측정하였다. 그리고 유변학적 특성은 ARES(Advanced Rheometric Expansion System, Rheometric scientific. Co.)을 사용하여 280 °C에서 질소분위기 하에서 변형률 10%, 진동수 0.05~500 rad/sec의 간격으로 측정하였다. 이 때, plate 의 직경은 25 mm이고 plate 간 간격은 1 mm였다.

3. Results and discussion

PET-실리카 나노복합체의 물리적 특성

Fig. 1은 DSC를 사용하여 280 °C까지 승온시키면서 측정한 PET-실리카 나노복합체의 용융곡선이다. 4개의 곡선은 용점(T_m)과 유리전이온도(T_g)는 거의 차이가 없으나 냉결정화 온도(T_{cc})는 실리카의 함량이 증가할수록 낮아졌다. Fig. 2는 용융 후에 얻은 냉각곡선이다. Pure PET보다 나노복합체가 높은 온도에서 결정화가 더 빠르게 일어나는 것을 보여준다. 이러한 결과는 fumed 실리카가 기핵제 역할을 해서 결정화 속도를 증가시키는 것으로 추정된다. Fig. 3은 실리카의 함량과 평형용점(T_m^0)의 관계를 보여준다. 각 시료는 실리카의 함량이 증가할수록 평형용점(T_m^0)이 낮아졌다. 이것은 실리카 입자가 결정의 크기에 영향을 주었다고 사료된다. Fig. 4는 각 시료의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것으로, PET-실리카 나노복합체의 회절 패턴은 pure PET의 회절 패턴과 거의 비슷하며, 피크의 이동이 없다. 이러한 결과는 실리카 입자의 첨가가 PET의 결정 구조에 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 280 °C에서 진동수(ω)에 따른 동적점도(η' : dynamic viscosity)를 나타낸 것이다. 모든 시료는 낮은 진동수 영역에서 Newtonian 거동을 나타내지만, 높은 진동수 영역에서는 shear thinning 거동을 나타낸다. 그리고 전 구간에서 pure PET보다 나노복합체가 낮은 점도를 갖는다. Fig. 6은 진동수(ω)에 따른 저장탄성률(G')의 변화를 나타낸 것이다. Pure PET는 진동수가 증가함에 따라 저장탄성률이 일정하게 증가하지만, 나노복합체는 초기 진동수 영역에서는 기울기가 낮은 반면, 약 $\omega = 50$ rad/sec 부근에서 변곡점을 가지며 기울기가 pure PET와 비슷하게 나타났다. Fig. 7은 진동수에 따른 손실탄젠트($\tan \delta$)의 관계를 나타낸다. 전 구간에서 PET/Si 1.0이 가장 낮은 $\tan \delta$ 값을 가지는 것으로 보아 가장 elastic한 특성을 나타낸다. Fig. 8은 실리카의 첨가가 PET 고분자 내에서 분자구조 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Cole-Cole plot을 나타낸 것이다. 이론적으로 isotropic, flexible한 고분자들의 경우 2의 값을 가지는 것으로 알려져 있으나 본 연구에서 pure PET의 기울기 값은 1.6을 나타내었다. 그리고 나노복합체의 경우에는 1.31~1.33의 기울기 값을 가지다가 변곡점을 가지면서 pure PET와 비슷한 기울기를 보인다. 나노복합체는 실리카 입자의 영향으로 불균일계의 거동을 보이지만, 실리카 입자의 함량에 따른 차이는 거의 없다.

4. References

- 1) C. Saujanya and S. Radhakrishnan, *Polymer*, **42**, 6723-6731(2001).
- 2) Z. R. Min, Z. Q. Ming, X. Z. Yong, Z. M. Han, R. Walter, and K. Friedrich, *Polymer*, **42**, 167-183(2001).

- 3) T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 9929-9940(2001).
- 4) K. Yangchun, L. Chenfen, and Q. Zongneng, T. Y. Cheng and F. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139-1146(1999).
- 5) A. Blumstein, *J. Polym. Sci.*, **3**, 2653-2664(1996).

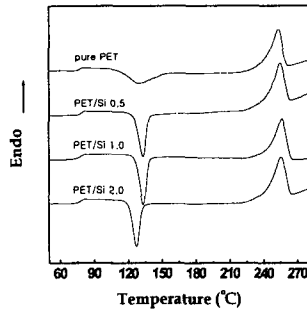


Fig. 1 DSC heating thermograms.

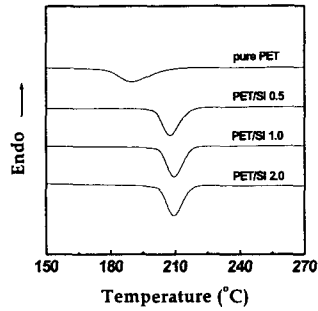


Fig. 2 DSC cooling thermograms.

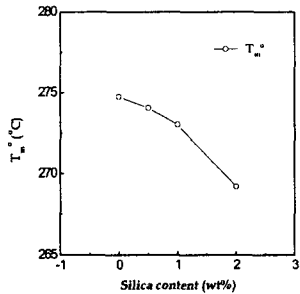


Fig. 3 Variation of T_m° with contents of silica(wt%) in pure PET and the nanocomposites.

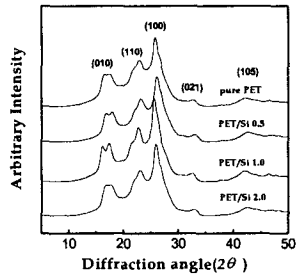


Fig. 4 WAXD patterns of pure PET and the nanocomposites.

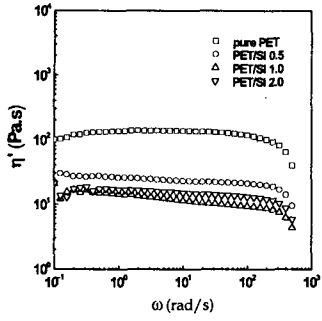


Fig. 5 Flow curves of pure PET and the nanocomposites at 280 °C.

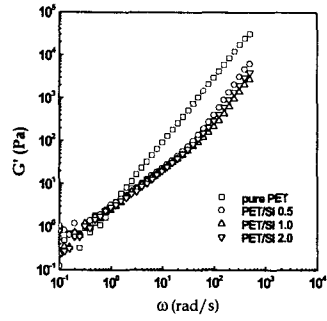


Fig. 6 Variation of Storage modulus with frequency(ω) for pure PET and the nanocomposites.

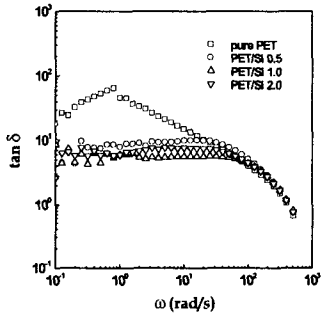


Fig. 7 Variation of loss tangent($\tan \delta$) with frequency(ω) for pure PET and the nanocomposites.

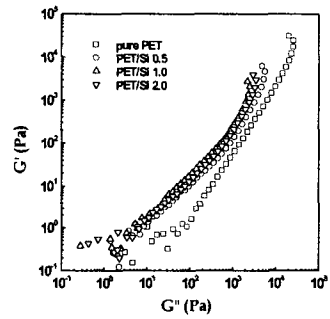


Fig. 8 Cole-Cole plot of pure PET and the nanocomposites.