

Poly(ethylene 2,6-naphthalate) 나노복합체의 제조 및 결정화 거동 분석

이민호, 지민호, 윤여훈, 백두현*

충남대학교 섬유공학과

Preparation and Crystallization Behavior of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Nanocomposites

Min Ho Lee, Min Ho Jee, yeo Hoon Yoon and Doo Hyun Baik*

Department of Textile Engineering, Chung Nam National university, Daejeon, Korea

1. 서론

Poly(ethylene 2,6-naphthalate)(PEN)는 범용 엔지니어링 플라스틱인 Poly(ethylene terephthalate) (PET)보다 더 강직한 나프탈렌계의 폴리에스터수지로서 강도, 내열성등 대부분의 물성이 PET보다 우수하여 합성섬유, 포장용기, 필름 등의 원료로 각광 받고 있으며, 특히 최근에는 고강도, 내열성을 요구하는 타이어코드에의 적용이 각광받고 있다. 또한 고분자수지내에 나노크기로 분산시킨 고분자 나노복합체는 기존의 고분자에 비해 우수한 기계적 물성 향상 및 기능성의 부여가 가능하여 큰 관심의 대상이 되고 있다. 본 연구에서는 in situ 중합으로 함량을 달리하여 제조된 PEN/silica, clay 나노복합체의 열적 특성, 결정화 거동 및 기계적 물성의 변화에 대하여 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

본 연구에서 중합 시 사용한 원료로는 dimethyl-2,6-naphthalene dicarboxylate (NDC)와 순도 99.5%의 ethylene glycol(EG)을 사용하였고 촉매로는 TBT, Sb₂O₃, 열안정제로 Triphenylphosphate (TPP)를 사용하였다. 나노파티클은 clay, silica로 각각 Southern clay사의 Closite[®]30B(친수성)와 Degussa사의 Aerosil[®]R200(친수성)을 사용하였다.

2.2. PEN 나노복합체의 제조

나노복합체를 만드는 방법은 여러 가지가 있을 수 있으나, 본 연구에서는 PEN 축합중합 시 나노입자를 EG에 분산시켜 주입하는 in situ 방법으로 PEN 나노복합체를 제조 하였다. 먼저 NDC를 사용하여 EG와 에스테르교환반응으로 bis-β-hydroxyethyl-2,6-naphthalene dicarboxylate(BHEN)를 제조한 후 축합반응 시 나노입자(clay, silica) 0.1, 0.5, 0.9wt%를 horn-type 초음파분산기로 분산시켜 주입하였다.

2.3. PEN 나노복합체의 특성 및 결정화 거동 분석

진공건조기로 PEN 나노복합체를 건조 시킨 후 hot press를 사용하여 PEN 나노복합체 필름을 제조한 뒤 열적거동 및 결정화 거동을 분석하였다. 분석을 위한 장치로는 시차열분석기(TA Instruments DSC2910)를 사용하여 열적 특성 및 결정화 거동을 분석하였고, 열중량분석기(Perkin Elmer TGA-7)로 분해거동을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PEN 나노복합체의 결정화 거동을 나타낸 DSC 그래프이다. 동일한 냉각속도에서 clay가 첨가된 나노복합체가 순수한 PEN보다 높은 결정화 온도를 나타내는 반면 silica를 첨가한 PEN 나노복합체는 오히려 결정화 온도가 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 PEN in situ 축합 중합 시 clay는 결정화 온도와 속도를 증가시키는 역할을 하며, silica는 결정화 온도를 저하시키는 역할을 하는 것으로 예측되어진다. Table 1은 냉각 과정에서의 결정화 거동에 대한 수치를 나타낸 것이다. 나노입자의 함량을 달리 하였을 때 clay의 경우 wt%가 증가할수록 결정화 온도가 더욱 높아지는 것을 볼 수 있고, silica의 경우 wt%가 증가할수록 결정화 온도가 점차적으로 떨어지는 것을 볼 수 있다.

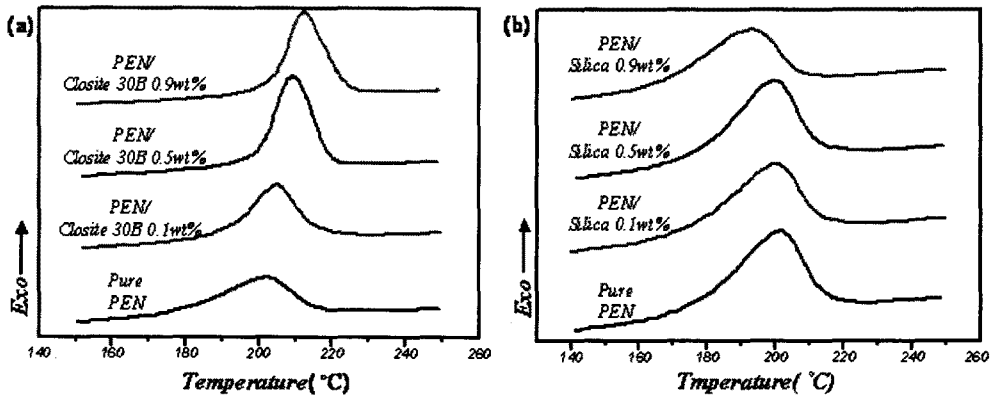


Fig. 1. DSC cooling thermograms of PEN nanocomposites obtained at 10°C/min cooling rate. (a) Pure PEN, PEN/Closite 30B 0.1, 0.5 and 0.9 wt%, (b) Pure PEN, PEN/Silica 0.1, 0.5 and 0.9 wt%

Table 1. Heat of crystallization(ΔH_c), onset(T_0) and peak(T_c) temperature of PEN nanocomposites crystallization.

Sample	T_0 (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
Pure PEN	225.86	201.34	32.66
PEN/Closite30B 0.1wt%	226.96	205.04	34.32
PEN/Closite30B 0.5wt%	227.86	209.36	42.13
PEN/Closite30B 0.9wt%	229.66	212.34	38.42
Sample	T_0 (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
Pure PEN	225.86	201.3	32.66
PEN/Silica 0.1wt%	224.11	200.06	28.66
PEN/Silica 0.5wt%	223.77	199.39	31.02
PEN/Silica 0.9wt%	220.80	192.17	24.16

4. 참고문헌

1. J.Y. Kim, S.H. Kim and S.W. Kang. *Macromolecular Research*, 14(2), 146-154(2006)
2. S.H. Kim, S.H. Ahn and Toshihiro Hirai. *Polymer* 44, 5625-5634(2003)
3. S.S. Kim, Y.W. Chang. *Korean Chem. Eng. Res.*, 42(5), October, 604-611(2004)