

탄소나노튜브로 강화시킨 Poly(ethylene terephthalate) 나노복합재료

최수희 · 정영진[†]

충실대학교 유기신소재과이머공학과

(2013년 11월 15일 접수, 2013년 11월 28일 수정, 2013년 11월 28일 채택)

Carbon Nanotubes Reinforced Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites

Soohee Choi and Youngjin Jeong[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received November 15, 2013; Revised November 28, 2013; Accepted November 28, 2013)

초록: 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)로 보강된 폴리에스터(PET) 복합재료에 관한 연구를 수행하였다. PET와 MWNT 간의 계면결합력을 향상시키기 위하여, MWNT 표면에 bishydroxyethylene-terephthalate(BHET)를 도입하였다. 이렇게 기능화된 MWNT를 0.5~2.0 wt% 범위에서 이축압출기를 이용하여 PET와 용융 혼합하였다. MWNT/PET 복합재료를 필라멘트로 방사하고, 이를 연신 및 열처리하여 특성 분석을 하였다. 이로부터 복합섬유의 결정화 온도와 열분해 온도가 MWNT로 인하여 증가함을 알 수 있었으며, 항복응력과 인성은 MWNT의 1 wt%의 첨가만으로도 30% 이상 증가함을 알 수 있었다. 따라서 MWNT를 BHET로 기능화하는 방법은 폴리에스터에 탄소나노튜브를 효과적으로 분산시키고 계면결합력을 증가시키는데 매우 효과적임을 알 수 있었다.

Abstract: Multi-walled carbon nanotube (MWNT) reinforced poly(ethylene terephthalate) (PET) composites are studied. To increase the interfacial interactions between PET and MWNTs, the MWNTs are functionalized with bishydroxyethylene-terephthalate (BHET). The functionalized MWNTs are melt blended into PET matrix using a twin screw extruder. The amount of MWNTs loaded in PET matrix ranges from 0.5 to 2.0 wt%. After compounding and spinning, the filaments are post-drawn and annealed. To verify the chemical modifications of carbon nanotubes, Raman, ¹H NMR, XPS, TGA and FE-SEM are used. The nanocomposites are also analyzed with DSC, TGA, and UTM. These tests show that crystallization temperature and thermal degradation temperature increase due to the functionalized MWNTs. Also, tensile test shows that yield strength and toughness increase more than 30% with addition of only 1 wt% of MWNTs. These results show that the introduction of BHET onto the MWNTs is a very effective way in manufacturing MWNT/PET composite.

Keywords: carbon nanotubes, composites, functionalization, melt mixing, dispersion.

서론

탄소나노튜브는 1991년 Iijima 박사¹에 의해 보고된 이후, 많은 연구자들의 관심을 받아 왔다.²⁻⁵ 다중벽 탄소나노튜브는 C-C 사이의 공유결합으로 이루어져있으며, 높은 종횡비로 인하여 1 TPa 이상의 높은 탄성 강도와 유연함을 동시에 가지는 점이 특이하다.^{6,7} 또한 열적 전기적 안정성이 우수하며, 충전제 입자가 미세하고, 입자의 표면적이 상대적으로 크고 또한 입자간 거리가 극히 짧아 충전제의 함량이 소량임에도 불구하고 물성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.⁸⁻¹⁵

이러한 탄소나노튜브의 우수한 물성에도 불구하고 고분자

매트릭스 내에서 탄소나노튜브의 분산 문제와 고분자와 탄소나노튜브 사이의 약한 계면 결합력으로 인해 탄소나노튜브의 우수한 물성이 제대로 활용되지 못하는 문제가 있다. 이는 탄소나노튜브의 표면에 기능기가 없을 뿐만 아니라 탄소나노튜브 사이에 작용하는 van der Waals 힘 때문이다. 하지만, 복합재료에서는 충전제의 분산과 고분자 매트릭스와의 결합력이 복합재료의 물성에 매우 중요한 역할을 하므로 이들을 잘 분산시키고 고분자와 강한 계면 결합을 할 수 있도록 하는 과정이 필수적이다.¹⁶ 이를 실현하는 대표적인 방법으로는 탄소나노튜브의 말단을 기능화시키는 것으로써, 산처리가 많이 알려져 있다. 산처리는 불순물을 제거하고, 탄소나노튜브 표면에 주로 카르복실기를 도입시킴으로써 분산성과 계면결합력을 향상시키게 된다. 또한 탄소나노튜브의 열처리(annealing) 효과가 있으며 떨어져 나온 비공유 탄소들을

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yjeong@ssu.ac.kr

제거하여 탄소나노튜브 표면을 강화시키는 역할을 한다.

본 연구에서는 폴리에스테르에 탄소나노튜브를 분산한 나노복합재료를 연구하였다. 폴리에스테르는 반결정성 고분자로서 낮은 가격과 우수한 물리적, 열적 특성으로 인하여 각광받는 고분자이다. 또한 내화학성, 열안정성, 용융거동, 방사성이 우수하고, 내후성이 양호한 장점을 지니고 있어서 섬유, 필름, 음료수 병, 식품용 용기뿐만 아니라 자동차 산업, 전자 재료 산업 등에 널리 이용되는 산업적으로 중요한 재료이다. 이로 인하여 탄소나노튜브를 충전제로 하는 poly(ethylene terephthalate)(PET) 복합재료에 관한 연구가 많이 진행되었다.¹⁷⁻²¹ Travalas 등은¹⁷ 카르복실기로 표면 개질한 탄소나노튜브를 PET와 용융 혼합 방법으로 분산시켜서 PET의 결정구조의 변화가 생기는지 여부와 열적인 특성을 연구하였다. 이들 연구자들은 탄소나노튜브의 함량이 2 wt%일 때까지 결정화도가 증가하다가 그 이후에는 결정화도가 오히려 감소하는 결과를 보고하였다. Lee 등은²⁰ *in-situ* 방법으로 PET 매트릭스 내에 탄소나노튜브를 분산시켜 나노복합체를 제조하였으며, 이때 탄소나노튜브를 4-methoxybenzoic acid와 4-ethoxybenzoic acid 등으로 표면 개질하여 사용하였고 그 결과 열적 안정성이 증가한 것으로 보고하였다. Wang 등은²¹ 아주 작은 양(0.01 wt%)의 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 사용하여 *in-situ* 방법으로 분산시켰으며, MWNT의 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가하고 결정화 온도가 감소한다고 보고하였다.

본 연구에서는 PET 매트릭스 내에서의 탄소나노튜브의 분산성과 매트릭스와의 계면 결합력을 높이기 위한 연구를 진행하였으며, 이를 위해 매트릭스인 PET의 올리고머인 bishydroxyethylene-terephthalate(BHET)를 MWNT 표면에 도입하였다. 기능화된 탄소나노튜브를 이축압출기(twin screw extruder)를 이용한 용융혼합 방법으로 필라멘트 형태의 PET/MWNT 나노복합재료를 제조하였으며, 제조된 나노복합재료의 열적, 기계적 성질을 연구하였다.

실 험

Figure 1은 PET/MWNT 나노복합재료를 만드는 전체 과정을 보여주는 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 PET/MWNT 나노복합재료는 먼저 MWNT를 산 처리하여 카르복실기를 도입한 후에 말단을 COCl로 변환 후 BHET를 도입하였다. 이렇게 기능화된 MWNT-BHET는 이축압출기를 이용하여 컴파운딩 후에 필라멘트 형태의 PET/MWNT 나노복합체로 제조하였다. 이를 연신과 어닐링 처리를 하여 시료를 준비하였다.

시약 및 재료. MWNT는 한화케미칼 제품으로서 평균 지름이 10~15 nm, 평균 길이 10~20 μm , 종횡비(aspect ratio)는 1000~2500이며 95 vol% 이상의 순도를 가지는 CVD 방법으로 제조된 제품을 사용하였다. 고분자 매트릭스로 사용한

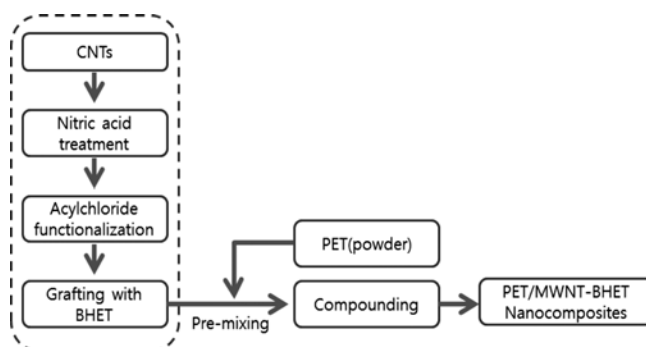


Figure 1. Experimental scheme used in this study.

poly(ethylene terephthalate) (PET, IV 0.64, $M_n=16100$ g/mol, $M_w=36600$ g/mol, PDI=2.27)는 (주)효성에서 제공받아 사용하였다. BHET는 TCI, thionyl chloride (SOCl_2) 99%는 Fluka, tetrahydrofuran(THF) 무수화물 99.9%는 Sigma Aldrich®의 제품을 사용하였다.

탄소나노튜브의 카르복실기로의 표면개질. 카르복실기를 탄소나노튜브에 도입하기 위하여 왕수를 사용하는 기존의 방법은 탄소나노튜브에 손상을 입히는 문제가 있어, 본 연구에서는 비교적 온화한 방법인 질산만으로 처리하는 방법을 선택하였다. 질산으로 처리하여 카르복실기를 도입하는 방법은 다음과 같다. MWNT 1.0 g을 질산(30 mol%) 400 mL에 넣고 2시간 동안 초음파 처리한 후에 90 °C에서 2시간 refluxing 하였다. 그 다음 증류수를 이용하여 이를 10배 희석시킨 다음, pore size가 8 μm 인 셀룰로오스 여과지(Whatman®)를 이용하여 산성 용액을 제거하는 과정을 반복하여 pH 변화가 없을 때까지 여과와 수세를 반복하였다. 이렇게 얻어진 MWNT-COOH(수율 약 90 wt%)를 동결 건조기에서 12시간 건조시켰다.

탄소나노튜브에 BHET 도입. MWNT-COOH에 다음과 같은 방법으로 BHET를 도입하였다. 잘 건조된 MWNT-COOH를 thionyl chloride(SOCl_2)에 넣고 질소 분위기하에서 65 °C에서 48시간 교반시켰다. 반응하고 남은 thionyl chloride를 무수 THF를 이용하여 수차례 수세하여 제거하여 acylchloride functionalized MWNT(MWNT-COCl)를 준비하였다. 여기에 BHET가 용해된 무수 THF를 주사기를 통해 주입하여 50 °C에서 24시간 반응시켰다. 이 때 투입된 BHET의 양은 탄소나노튜브의 2 mol%였다.

BHET가 도입된 MWNT는 THF로 수차례 초음파 세척하여 반응하지 못하고 남아있는 BHET를 제거한 후에 테프론 멤브레인 필터(ADVANTEC®, pore size 0.5 μm)를 이용하여 여과하였다. 이렇게 얻어진 MWNT-BHET는 진공 건조기에서 12시간 건조하였으며, 수율은 약 90%였다. Figure 2는 MWNT의 산 처리와 BHET 도입 반응을 보여주는 그림이다.

PET/MWNT 나노복합재료의 제조. PET/MWNT 나노복합

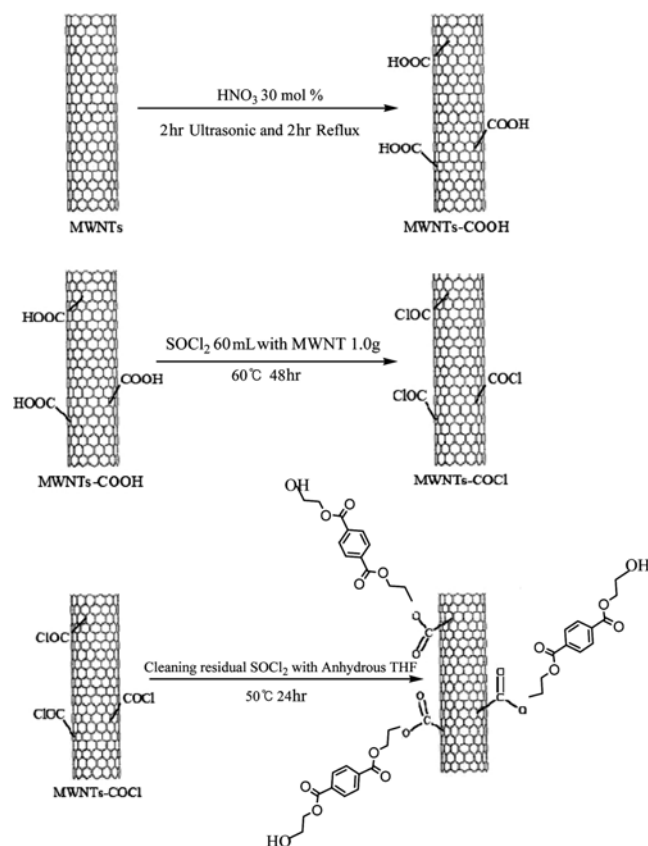


Figure 2. Schematic diagrams of acid treatment and grafting BHET onto MWNT surface.

Table 1. Setting Temperatures of Twin Screw Extruder

Zone	Header	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Hopper zone
Setting Temp. (°C)	290	280	280	280	280	260

재료를 제조하기 위하여, 먼저 PET를 분쇄하여 MWNT 0.5, 1.0, 2.0 wt%의 함량으로 분쇄밀(IKA®, A11 basic Analytical mill)을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 이렇게 혼합된 PET/MWNT는 130 °C의 진공오븐에서, 6시간 동안 건조하였다.

건조된 PET/MWNT 분말은 L/D가 40, barrel diameter가 11 mm인 이축압출기(Bautek, BA11)를 이용하여 나노복합재료로 제조하였다. 이때 압출기의 회전속도는 150 rpm으로 하였으며, 압출기의 온도는 Table 1과 같이 설정하였다. 노즐을 통해 토출되는 나노복합재료를 40 rpm의 속도로 권취하여 필라멘트 형태의 나노복합재료를 제조하였다. 방사된 필라멘트는 연신기(아진기계, 95°C)로 3:1로 연신하였다. 연신 후, 필라멘트를 110°C에서 1시간 어닐링 처리하였다.

분석. 표면 개질된 MWNT의 분석을 위하여 Raman, FTIR, ¹H NMR, XPS를 사용하였으며, graft 효율(%)은 TGA를 사

용하여 확인하였다.

Raman은 input power가 36 μW인 Bruker Equinox 55 FT/Raman spectrometer를 이용하여 514.5 nm의 Ar⁺ 레이저로 측정하였다. IR분석은 Jasco사의 FTIR spectrophotometer(FT/IR-6300)를 사용하여 고체 시료에 대해서 ATR법으로 측정하였다. 이 때 스캔 수는 1000, 분해능은 4 cm⁻¹로 하였다. ¹H NMR은 BRUKER 400 MHz FT-NMR을 사용하여 CDCl₃에 분산시킨 MWNT-BHET를 측정하였다. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)는 잘 건조한 미처리 MWNT와 MWNT-BHET를 Thermo VG Science 사의 ESCALAB 210 XPS spectrometer를 사용하여 측정하였다. 에너지 분해능은 0.5 eV 이고, 분석 면적은 직경 150 μm 이상, X-선 에너지는 Mg, Al-300W를 사용하였다. X-선의 조사 각도는 55°로 고정하였고, 0~1200 eV의 범위를 측정하였다.

나노복합재료의 열적, 기계적 특성을 알아보기 위하여 DSC, TGA, 및 UTM(universal testing machine)을 사용하여 분석하였다. 시료의 열 안정성 및 분해 거동을 고찰하기 위해 TGA (TGA 2950, Dupont Instruments)를 사용하여 시료를 백금 셀에 넣은 후 질소 기류(50 mL/min) 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 30~700 °C의 범위에서 측정하였다. 시료의 열적 특성 중 결정화 온도, 용융 온도 등을 확인하기 위해서 DSC (NETZSCH사의 DSC-TA4_5)를 사용하였다. 시료를 알루미늄 Crucible에 넣고 질소 분위기 하에 상온에서 300 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 다시 300 °C에서 상온까지 10 °C/min의 속도로 냉각시켜 결정화 온도를 확인하고 시료의 열 이력을 동일하게 한 다음, 같은 조건으로 시료의 열적 거동을 측정하였다.

필라멘트 시편의 기계적 물성은 Hounsfield사의 H10k-S UTM을 이용하여 측정하였고 실험은 상온에서 ASTM D3822 규격에 따라 측정하였다. 각 조건별로 10회 측정 후에, 평균치에 가장 유사한 그래프를 분석에 사용하였다. MWNT의 분산성과 PET 매트릭스 내에서의 계면 결합력 등의 구조형태의 관찰을 위하여 FE-SEM(JSM 6500F, Sirion 400, FEICOMPANY®)을 사용하였다. 시료의 단면이 손상되는 것을 방지하고 고해상도의 이미지를 관찰하기 위해서 시료를 액체 질소 내에서 절단하여 그 절단면을 백금 코팅하였으며, 코팅 시간은 60초가 넘지 않도록 하였다.

결과 및 토론

MWNT의 카르복실기로의 표면 개질. PET내에서 MWNT의 분산성을 증가시키기 위하여, MWNT 표면에 BHET를 도입하였다. 이를 위하여 먼저 MWNT를 질산 용액으로 처리하여 카르복실기를 MWNT에 도입시키고, 그리고 나서 MWNT와 BHET간의 반응을 유도하였다. 산 처리된 MWNT는 Figure 3에서 보는 것과 같이 에틸알코올에서 좋은 분산

성을 보였으며 1개월 이상 분산 상태를 유지하는 것을 관찰할 수 있었다.

산 처리된 MWNT를 Raman spectroscope를 이용하여 측정한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 일반적으로 CNT의 라만 스펙트럼에서 1340 cm^{-1} 의 D band는 MWNT의 표면 결함이나 불순물 등을 나타내고, 1580 cm^{-1} 의 G band는 그래파이트 구조의 결정화도를 나타내며 이들 두 밴드의 비(D/G ratio)를 이용하여 MWNT 표면의 결함 정도를 판단한다.²²

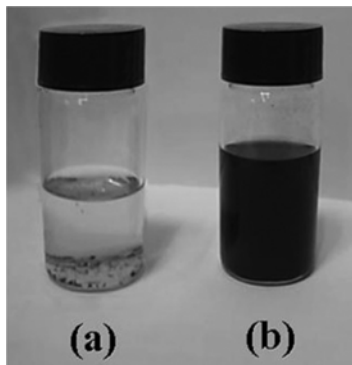


Figure 3. Solubility difference between (a) neat MWNT; (b) MWNT-COOH in ethyl alcohol.

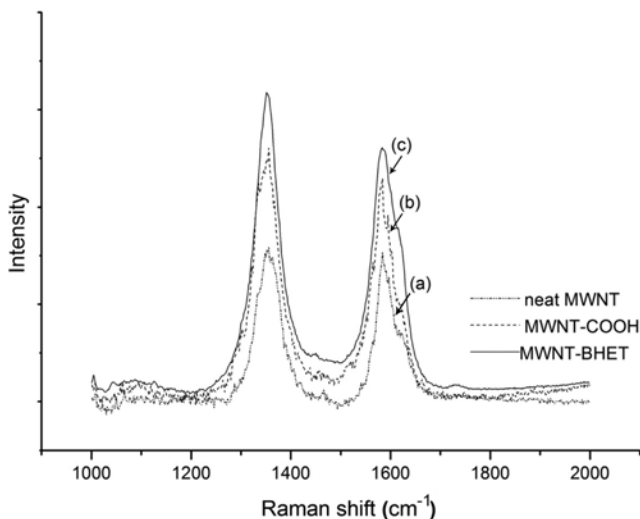


Figure 4. FT-Raman spectra of (a) neat MWNT; (b) MWNT-COOH; (c) MWNT-BHET obtained at 514.5 nm .

Table 2. D/G Ratios of Neat MWNT, MWNT-COOH, and MWNT-BHET

Sample	D peak	G peak	D/G ratio
Neat MWNT	317.0024	307.5599	1.030701
MWNT-COOH	521.4660	450.9510	1.153811
MWNT-BHET	635.4725	521.7624	1.217935

Figure 4로부터 구한 D/G ratio 값을 Table 2에 나타내었으며, MWNT-COOH의 경우는 1.15로서 표면 개질하지 않은 MWNT의 1.03보다 컸다. 이러한 결과로부터 MWNT의 표면이 카르복실기로 전환되었음을 추측할 수 있다.

MWNT의 BHET로의 표면 개질. 탄소나노튜브 표면에 기지물질로 사용되는 고분자와 상용성이 있는 단량체를 도입시키면 고분자 매트릭스에서의 분산이 용이해진다. 따라서 본 연구에서는 PET의 올리고머인 BHET를 탄소나노튜브 표면에 도입하는 것을 시도하였다. BHET가 도입된 정도를 TGA를 통하여 무게 변화량으로 확인하였고 이를 Figure 5에 나타내었다. TGA 분석 결과 BHET로 개질된 MWNT는 약 10 wt% 정도의 무게 변화를 보였으며, 이로부터 MWNT와 결합한 BHET의 양을 추정할 수 있었다.

Figure 6은 BHET를 도입한 MWNT와 미처리 MWNT의 ATR-FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 미처리 MWNT는 기

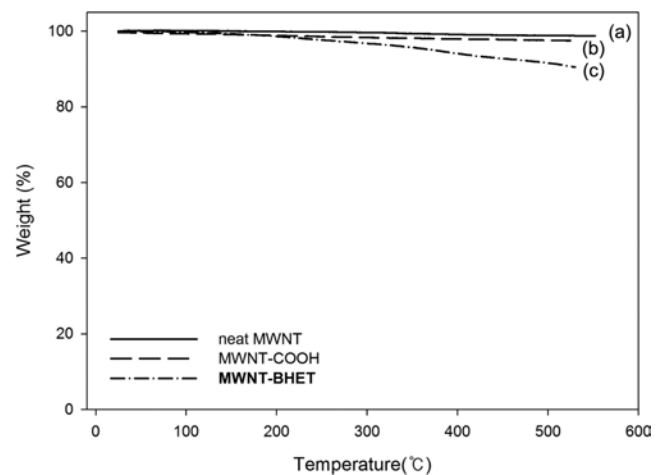


Figure 5. TGA thermograms obtained with heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$: (a) neat MWNT; (b) MWNT-COOH; (c) MWNT-BHET.

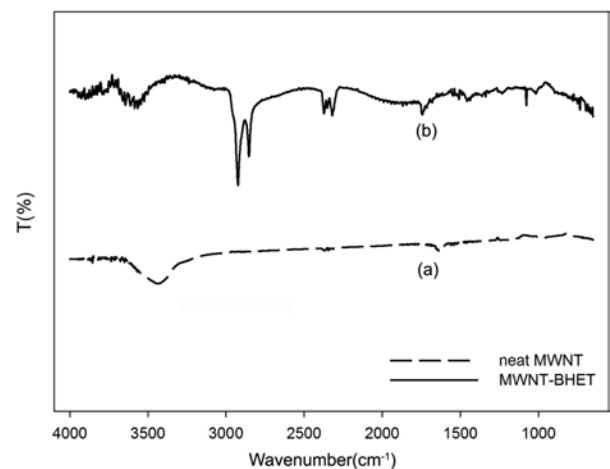


Figure 6. FTIR spectra of (a) neat MWNT; (b) MWNT-BHET.

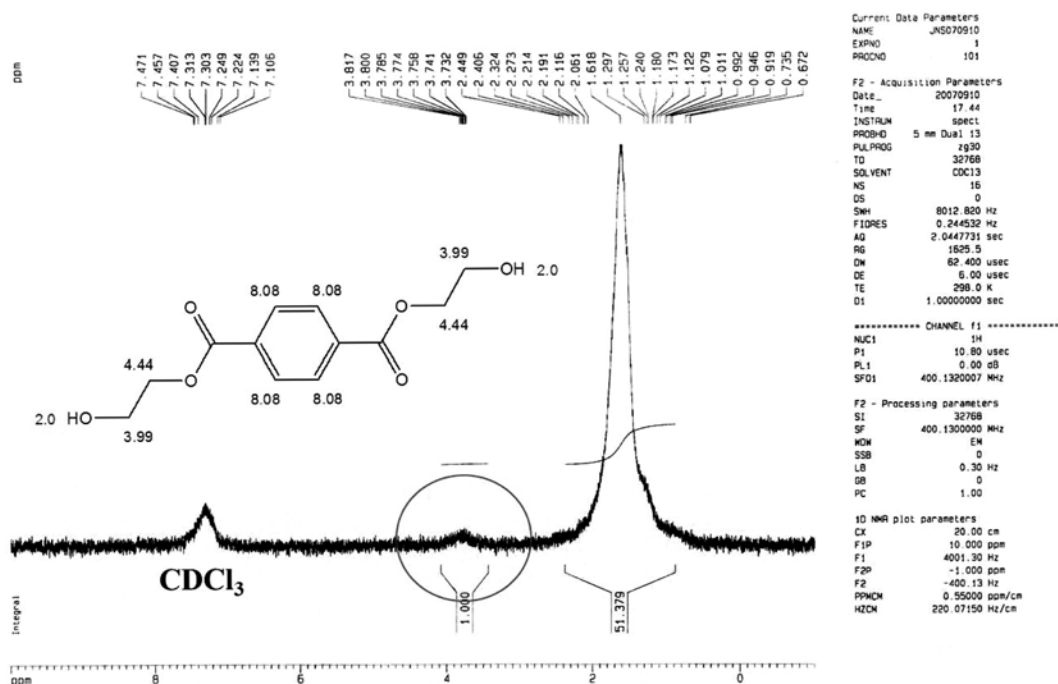


Figure 7. ^1H NMR result of MWNT-BHET in CDCl_3 .

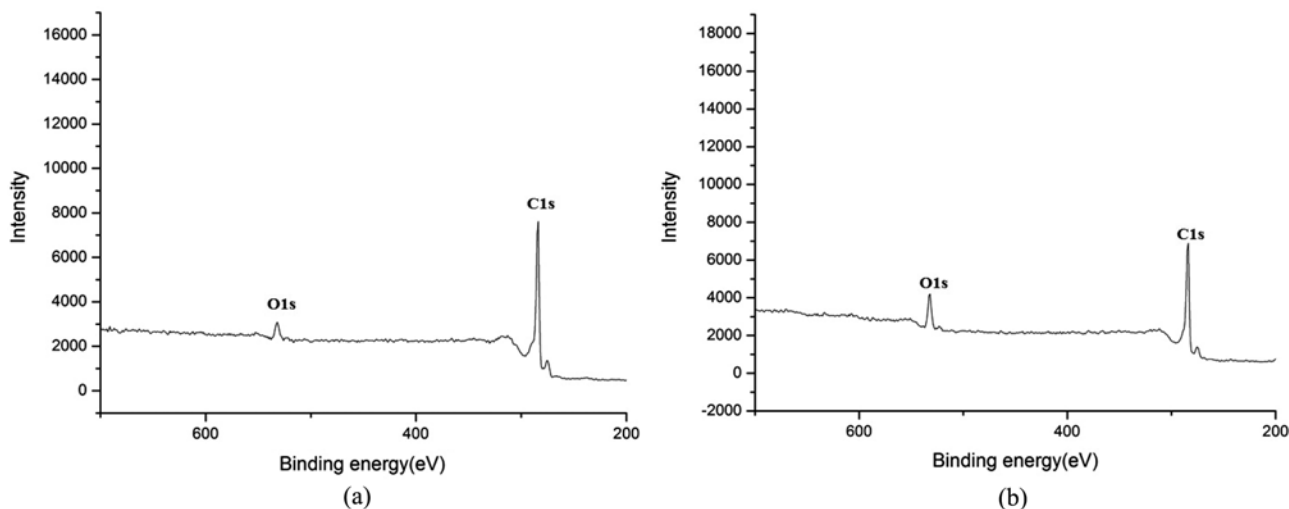


Figure 8. Typical survey XPS spectra of (a) neat MWNT; (b) MWNT-BHET.

능기가 없어 공기 중 수분에 의해 3400 cm^{-1} 부근의 피크만 보이는 것에 비해, BHET가 도입된 MWNT는 카르복실기에 의한 COO , C=O 의 피크가 1720 , 1100 cm^{-1} 부근에서 나타나고, BHET의 CH_2 결합에 의해 1460 cm^{-1} 부근에 피크가 나타나는 것을 확인하였다.²³ Figure 7은 ^1H NMR 결과를 나타낸 것으로 미처리 MWNT와 비교하여 BHET가 도입된 MWNT의 경우 BHET의 CH_2 에 의해 4 ppm 부근에 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 벤젠링에 의한 피크는 용매인 CDCl_3 와 비슷한 영역에서 나타나고, OH기에 의해 나타나는

피크는 미처리 MWNT의 ^1H NMR과 마찬가지로 나타나기 때문에 정확하게 BHET에 의한 피크라고 할 수는 없지만 BHET와 비슷한 영역에서 피크가 나타나는 것으로 보아 MWNT에 BHET가 도입된 것으로 생각된다.

미처리 MWNT와 BHET가 도입된 MWNT의 XPS 결과를 Figure 8에 나타내었다. 각 시료의 XPS 데이터는 특정 결합 에너지의 피크의 위치와 면적으로 분석하였다. 미처리 MWNT의 산소 원소의 분율이 15 atomic%인데 비하여 BHET를 도입한 MWNT의 경우 25 atomic%로 증가하여 나타났으며, 이

는 산소의 극성 그룹을 가진다는 것을 의미한다. 미처리 MWNT와 MWNT-BHET의 O/C 면적의 비율은 각각 0.17, 0.32로 나타났으며 이를 Table 3에 나타내었다.

Figure 9는 미처리 MWNT와 MWNT-BHET의 C1s 커브를 보여준다. Gaussian과 Lorentzian의 혼합 피크로 sp^2 의 탄소, 산소와 관련된 피크를 나타낸다. C-C 주 피크가 284.5 eV에서 나타나고 미처리 MWNT와 비교해서 MWNT-BHET는 결

Table 3. Relative Amount of Elements on Carbon Nanotube Surface

Sample	Relative amount of element on nanotube surface (%)		O/C
	C	O	
Neat MWNT	85	15	0.17
MWNT-BHET	75	25	0.32

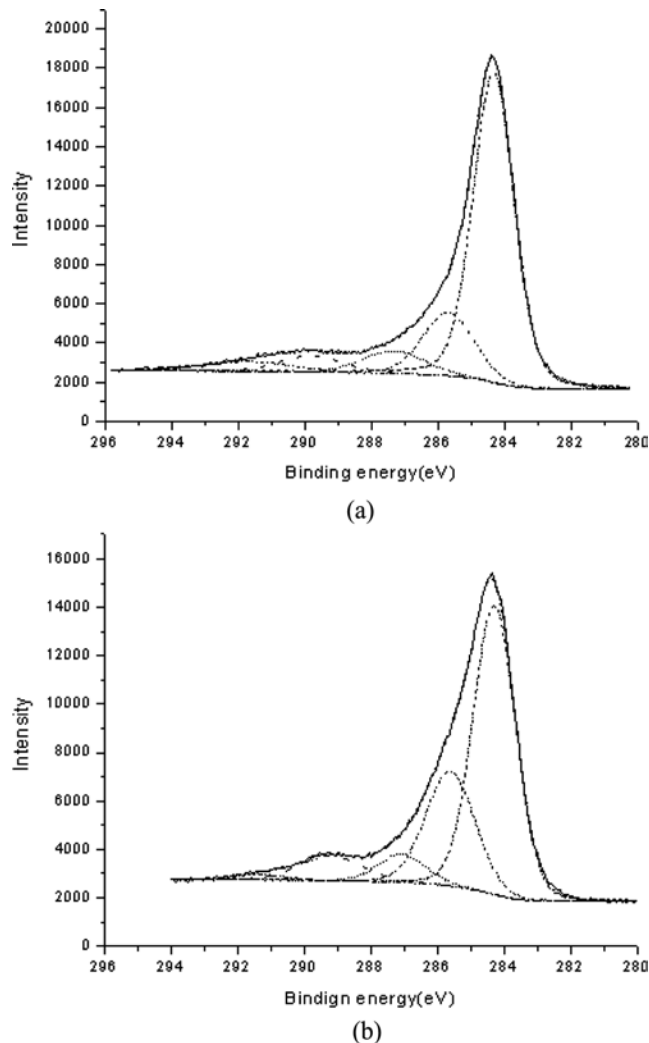


Figure 9. XPS spectra of C1s peak spectra by XPS analysis of (a) neat MWNT; (b) MWNT-BHET.

합된 기능기에 의해 그 보다 더 높은 에너지의 결합이 나타난다.²⁴ 285.62, 287.07, 287.21 eV 등에서 C-OH, -C-O-C-, O-C=O 등의 피크가 나타나고, BHET를 도입한 MWNT의 경우 카르복실기에 의한 O-C=O(287.21 eV) 피크가 현저히 증가되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 MWNT 표면에 BHET가 도입되었다는 것을 의미한다.

MWNT-BHET의 Raman 측정결과를 보여주는 Figure 4와 Table 2을 다시 살펴보면, BHET가 도입된 탄소나노튜브의 D/G ratio가 1.21로서 1.15인 MWNT-COOH에 비해 약간 증가했음을 알 수 있다. 이는 MWNT-COOH에 비해 기능기를 더 가지게 되었음을 의미하고, 그 수치의 차이가 크지 않은 것으로 보아 탄소나노튜브의 손상은 크지 않았을 것으로 여겨진다.

표면 개질에 따른 MWNT의 모폴로지. 복합재료에서 충전제의 분산과 물성은 그 복합재료의 성질에 매우 큰 영향을 미친다. MWNT는 1000 이상의 높은 aspect ratio와 1 TPa 이상의 탄성계수를 가지면서 높은 신율을 가지는 장점이 있지만 분산이 어려워 여러 가지 표면 개질이 필수적이다. 하지만, 가혹한 산 처리를 통한 표면 개질은 MWNT를 손상시켜 MWNT의 우수한 성질들을 잃어버리게 한다. 이 때문에 질산만을 사용하는 방법으로 비교적 온화한 산 처리를 하였고 그 결과 탄소나노튜브의 손상을 최소화하였다. Figure 10에서 보는 바와 같이 미처리 MWNT의 표면은 매끄럽고 길게 연결되어 있으며, 질산 처리로 카르복실기가 도입된 MWNT의 경우도 미처리 MWNT에 비해 구조형태와 길이에는 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있다. BHET를 도입한 MWNT의 경우도 역시 MWNT의 성상에는 큰 변화가 없어 보인다.

PET/MWNT 나노복합재료의 열적 특성. MWNT-BHET를 충전제로 사용함에 따른 PET/MWNT 나노복합재료의 결정화도와 열적거동을 DSC heating과 cooling 실험을 통하여 알아보았다. PET/MWNT 나노복합재료에 대한 이러한 분석 결과들을 Figure 11에 나타내었다. Cooling시 PET의 결정화온도가 207.6°C에서 나타나는데 반해 MWNT-BHET의 함량이 증가함에 따라 219.6, 219.6, 222.0°C로 약 12°C 증가하였다. MWNT가 결정의 핵으로 작용하여 더 높은 온도에서 결정의 생성이 가속화한 것으로 여겨진다.^{25,26} 마찬가지로 미처리 MWNT를 사용하였을 경우에도 비슷하게 결정화 온도가 증가했음을 알 수 있었다. 하지만, MWNT-BHET의 함량이 증가하여도 용융 온도에는 의미 있는 변화를 보이지 않았다. MWNT의 함량이 작아서 큰 변화가 나타나지 않은 것으로 생각된다.⁷

Figure 12는 TGA 결과를 나타낸 것으로 질소 분위기 하에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다. PET와 비교하여 MWNT-BHET의 함량이 높아짐에 따라 분해온도가 증가하였고, MWNT-BHET의 경우 분해온도가 약 5°C 정도 증가하였다. 분해온도가 증가하는 이유는 탄소나노튜브의 우수한 열

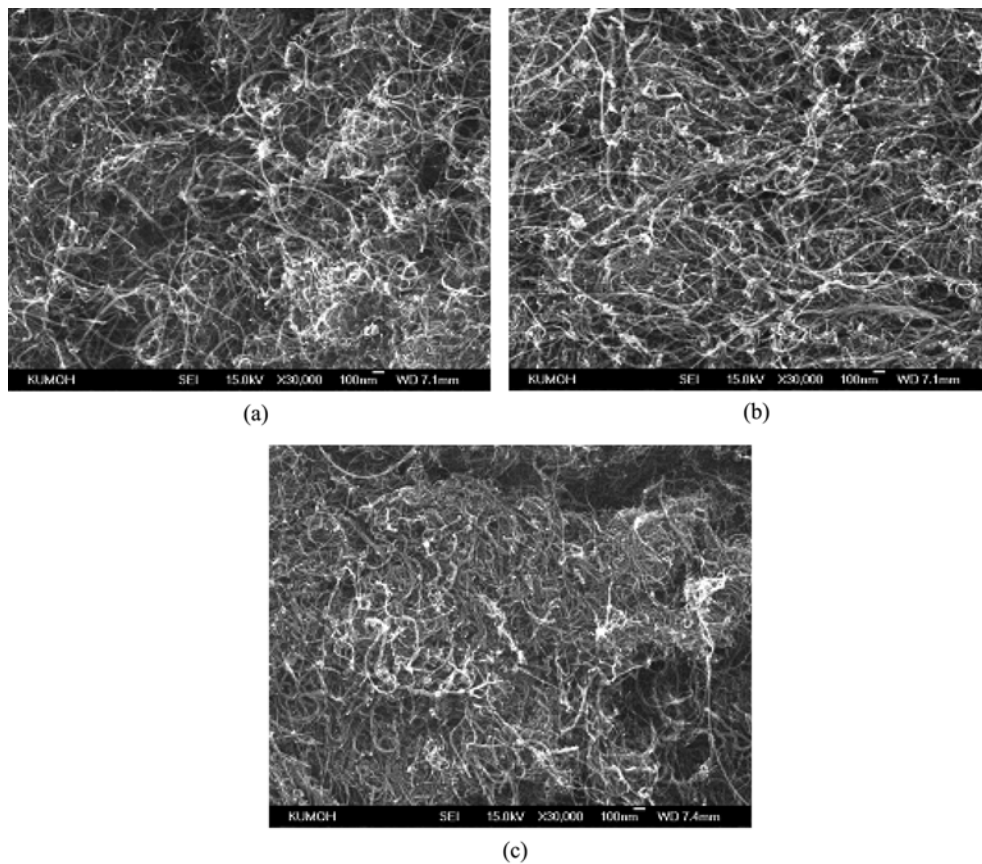


Figure 10. FE-SEM images of (a) neat MWNT; (b) MWNT-COOH; (c) MWNT-BHET.

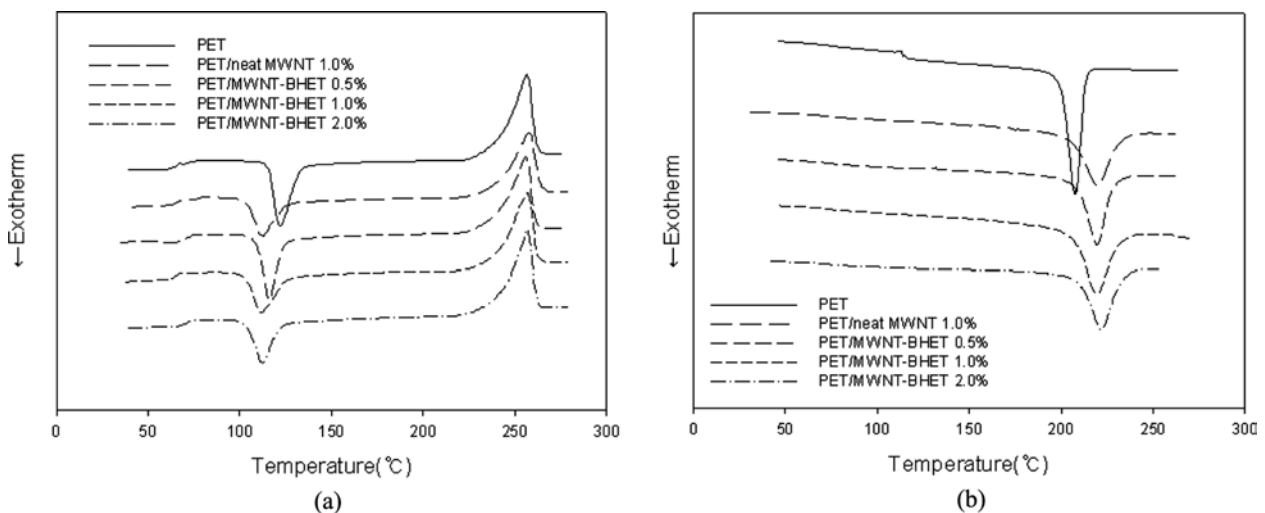


Figure 11. DSC graphs obtained with heating and cooling rate of 10 °C/min: (a) the cooling scans after first heating; (b) the second heating scan.

전도성으로 인한 열의 분산 때문인 것으로 생각된다. 미처리 MWNT 1.0%의 시편의 경우 MWNT-BHET 1.0%의 샘플로 비교하였을 때 BHET의 양 만큼 탄소나노튜브의 양이 많기

때문인 것으로 생각된다.

PET/MWNT 나노복합재료의 기계적 특성. 이축압축기를 이용하여 필라멘트 형태로 제조된 나노복합재료는 연신과 어

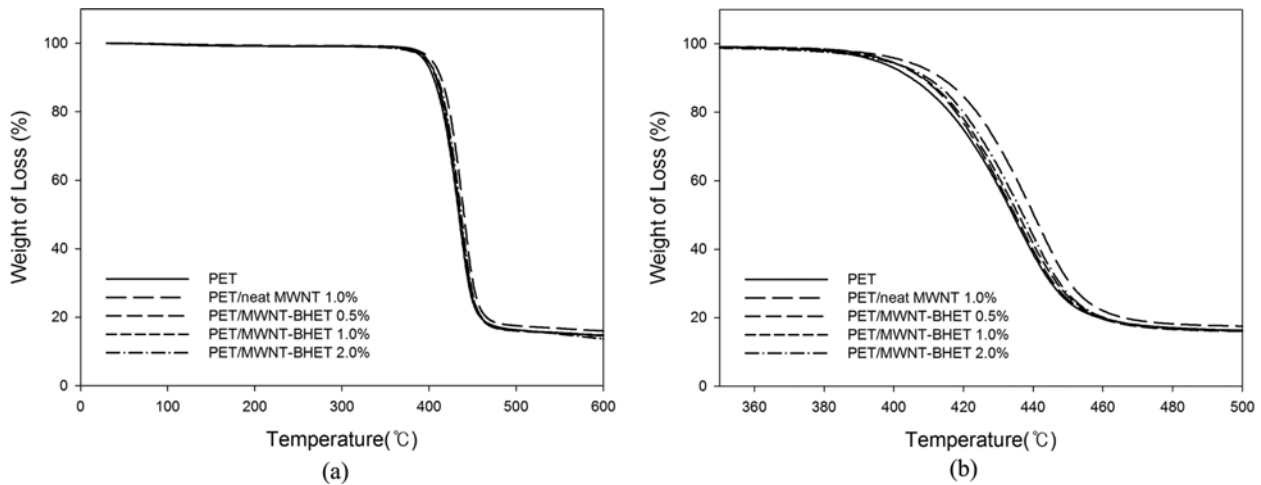


Figure 12. TGA thermograms obtained with heating rate of 10 °C/min: (b) magnified view of (a) graph.

닐링 처리를 하였다. 이렇게 제조된 시편을 UTM을 사용하여 인장 특성을 측정하여 Figure 13, Table 4에 나타내었다. 일반적으로 복합재료에서 충전제를 삽입함에 따라 강도는 증가하지만 신도는 줄어든다. 이러한 현상은 미처리 탄소나노튜브로 복합재료를 만들었을 때에도 Figure 13에서처럼 관찰

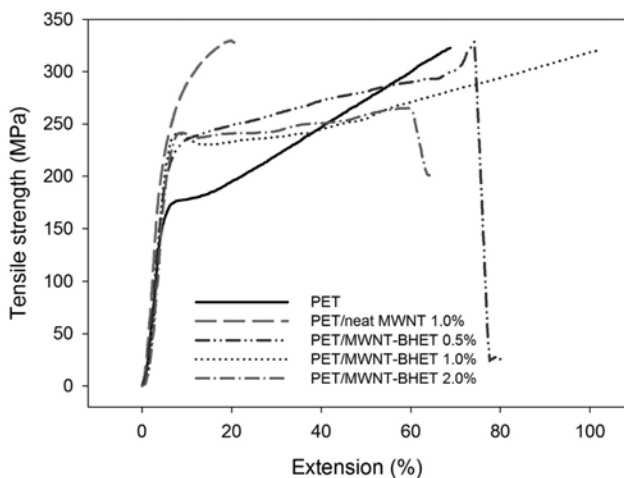


Figure 13. Typical stress-strain curves for PET, PET/neat MWNT, and /MWNT-BHET.

된다. 그림에서 보이는 것처럼 미처리 탄소나노튜브의 경우 모듈러스와 강도는 확연히 증가하였지만 신도는 PET의 30% 정도로 감소하였다. 하지만, BHET로 기능화된 MWNT의 경우, 1%의 복합재료를 PET와 비교하였을 때 신도의 변화는 보이지 않았으며, 항복 응력과 파단 에너지는 약 30% 증가하였다. 항복 응력은 소성 변형이 본격적으로 시작되는 응력을 말하는 것이고, 파단 에너지(인성)는 재료가 파괴되는데 필요한 에너지를 말하는 것이다. 따라서 PET와 비교하여 PET/MWNT-BHET 나노복합재료의 기계적 성질이 향상되었음을 알 수 있다.

복합재료의 기계적 성질은 MWNT의 분산과 매트릭스와 MWNT 사이의 계면 결합력과 관계가 깊다. 미처리 MWNT를 사용하여 제조한 나노복합체와 비교하여 PET의 올리고머인 BHET를 도입한 MWNT는 PET와 상용성이 좋아져 PET 내의 MWNT가 잘 분산되었다고 생각되며 이러한 증가된 분산성과 계면 결합력이 PET/MWNT 나노복합재료의 물성 향상에 기여한 것으로 생각된다.

PET/MWNT 나노복합재료에서 MWNT의 분산특성. 이층 압출기를 이용하여 제조된 PET/MWNT-BHET 나노복합체의 분산 특성을 FE-SEM을 사용하여 확인하였다. Figure 14(a)는 미처리 MWNT로 제조한 나노복합체의 파단면을 나타낸

Table 4. Mechanical Properties of PET and Its Nanocomposites Containing Various Amount of MWNTs

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Yield strength (MPa)	Breaking energy (Nm/m)	Initial modulus (MPa)
PET	322.76	68.8	173.52	986.59	3357
PET/neat MWNT 1.0%	327.91	20.3	257.59	325.52	4834
PET/MWNT-BHET 0.5%	320.34	101.8	241.98	1641.06	3724
PET/MWNT-BHET 1.0%	328.61	80.2	234.17	1236.25	3815
PET/MWNT-BHET 2.0%	264.92	64.2	241.98	934.78	3468

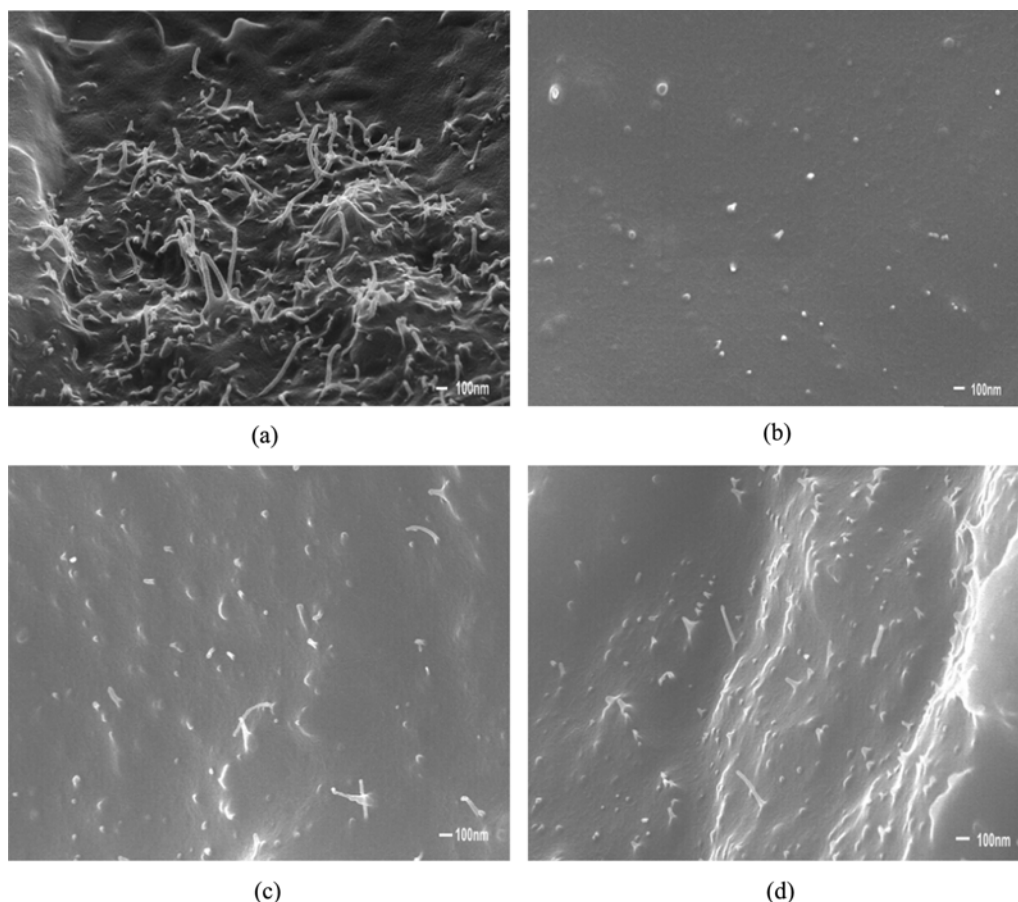


Figure 14. FE-SEM images showing the overall morphology of fractured cross sections for PET nanocomposites containing (a) neat MWNT 1.0 wt%; (b) MWNT-BHET 0.5 wt%; (c) 1.0 wt%; (d) 2.0 wt%.

것으로 MWNT는 한 곳에 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다. 또한 약한 계면 결합력으로 인하여 pull-out 현상이 뚜렷하게 관찰된다. Figure 14(b)~(c)는 BHET를 도입한 MWNT로 제조한 나노복합재료의 파단면을 나타낸 것이다. 미처리 MWNT는 심하게 뭉쳐져 있는데 반해, BHET가 도입된 MWNT는 분산이 잘 되어 있음을 알 수 있다. 또한 BHET로 기능화된 MWNT는 매트릭스인 PET와의 높은 계면 결합력으로 인해 pull-out 현상 없이 매트릭스의 절단과 함께 절단된 MWNT가 많이 관찰된다. 이러한 결과를 통해 MWNT 표면에 BHET의 도입이 MWNT의 분산성 증가와 함께 매트릭스와의 계면 결합력 증가에도 기여하였음을 알 수 있다.

결 론

다중벽 탄소나노튜브로 보강된 PET 나노복합재료의 제조와 그 특성에 관한 연구를 하였다. MWNT를 PET에 효과적으로 분산시키고 계면결합력을 증대시키기 위하여 PET와 상용성이 좋은 BHET를 MWNT에 도입하였다.

BHET를 탄소나노튜브에 도입하기 위하여, 탄소나노튜브에 카르복실기를 먼저 도입하고 이를 SOCl_2 로 처리하여 MWNT-COCl로 변환 후, 질소분위기 하에서 BHET를 투입하여 MWNT-BHET를 합성하였다. 이렇게 BHET가 도입된 MWNT-BHET를 폴리에스터와 용융혼합하여 나노복합재료를 제조하였다. 그 결과 기능화된 탄소나노튜브는 폴리에스터 내에 좋은 분산성을 보였을 뿐만 아니라 높은 계면 결합력을 나타내었다. 이렇게 제조된 폴리에스터/탄소나노튜브 복합재료는 결정화 온도와 열분해온도가 증가하였을 뿐만 아니라 항복응력과 파단에너지도 증가하였다. 따라서 탄소나노튜브에 BHET로 기능화하는 방법은 폴리에스터 내에 탄소나노튜브를 효과적으로 분산시키는데에 매우 유용함을 알 수 있었다. 이러한 연구결과는 고경량/고강력 폴리에스터 나노복합재료가 상용화되는데 중요한 단초가 될 것으로 여겨진다.

감사의 글: 연구는 2012년도 산업통산부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20124010203160)입니다.

참 고 문 헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, **358**, 220 (1992).
3. L. Chico, V. H. Crepi, L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 971 (1996).
4. P. Ball, *Nature*, **382**, 207 (1996).
5. C. M. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1480 (1997).
6. E. T. Thostenson, Z. F. Ten, and T. W. Chou, *Compos. Sci. Tech.*, **61**, 1899 (2001).
7. Michael J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC Press, New York, 2012.
8. S. Subramoney, *Adv. Mater.*, **10**, 1157 (1998).
9. R. Haggennmueller, H. H. Gommansb, A. G. Rinzler, J. E. Fisher, and K. I. Winey, *Chem. Phys. Letts.*, **330**, 219 (2000).
10. K. Lpzano, J. Bonilla-Rios, and E. V. Barrera, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1162 (2001).
11. Z. Jin, K. P. Pramoda, G. Xu, and S. H. Goh, *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 43 (2001).
12. D. Qian, E. C. Dichey, R. Andrews, and T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2868 (2000).
13. L. S. Shadler, S. C. Giannaris, and P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3842 (1998).
14. J. U. Ha, J. Hong, M. Kim, J. K. Choi, D. W. Park, and S. E. Shim, *Polymer(Korea)*, **37**, 722 (2013).
15. Y. J. Yim, M. K. Seo, H. Y. Kim, and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **36**, 494 (2012).
16. G. Y. Heo, K. Y. Rhee, and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **35**, 548 (2011).
17. S. Travalas and V. Drakonakis, *Macromolecules*, **39**, 9150 (2006).
18. K. A. Anand, U. S. Agarwal, A. Nisal, and R. Joseph, *Eur. Polym.*, **43**, 2279 (2007).
19. K. A. Anand, U. S. Agarwal, A. Nisal, and R. Joseph, *Polymer*, **47**, 3976 (2006).
20. H. J. Lee, S. J. Oh, J. Y. Choi, J. W. Kim, J. W. Han, L. S. Tan, and J. B. Baek, *Chem. Mater.*, **17**, 5057 (2005).
21. Y. Wang, J. Deng, K. Wang, Q. Zhang, and Q. Fu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3695 (2007).
22. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito, *Carbon*, **40**, 2043 (2002).
23. T. Amari and Y. Ozaki, *Macromolecules*, **34**, 7459 (2001).
24. X. Li, Y. D. Huang, L. Liu, and H. L. Cao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 2500 (2006).
25. J. Jin, M. Song, and F. Pan, *Thermochim. Acta*, **456**, 25 (2007).
26. R. Haggennmueller, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 2964 (2006).